



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE BAURU – FACULDADE DE CIÊNCIAS

RAQUEL MAGRI

**VALORIZAÇÃO DA BIOMASSA BRASILEIRA UTILIZANDO ÓLEO DE PATAUÁ
COMO PRECURSOR DE NOVOS BIOPOLÍMEROS SEGUINDO OS PRINCÍPIOS
DA QUÍMICA VERDE**

Bauru
2024



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE BAURU – FACULDADE DE CIÊNCIAS



POSMAT
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

RAQUEL MAGRI

**VALORIZAÇÃO DA BIOMASSA BRASILEIRA UTILIZANDO ÓLEO DE PATAUÁ
COMO PRECURSOR DE NOVOS BIOPOLÍMEROS SEGUINDO OS PRINCÍPIOS
DA QUÍMICA VERDE**

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de Mestre, a Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração Química e Tecnologia de Materiais, sob orientação do Prof. Assoc. Gilbert Bannach.

Bauru

2024

M212v	Magri, Raquel Valorização da biomassa brasileira utilizando óleo de pataúá como precursor de novos biopolímeros seguindo os princípios da química verde / Raquel Magri. -- Bauru, 2024 104 p. : il., tabs. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências, Bauru Orientador: Gilbert Bannach 1. Modificação química do óleo de pataúá para produção de monômeros. 2. Síntese de biopolímeros a partir do óleo de pataúá epoxidado. I. Título.
-------	--

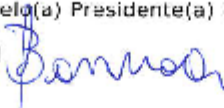
Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de Ciências, Bauru. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

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

Aos 12 dias do mês de março do ano de 2024, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro da Pós-Graduação da Faculdade de Ciências - Unesp/Bauru, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de RAQUEL MAGRI, intitulada **VALORIZAÇÃO DA BIOMASSA BRASILEIRA UTILIZANDO ÓLEO DE PATAUÁ COMO PRECURSOR DE NOVOS BIOPOLÍMEROS SEGUINDO OS PRINCÍPIOS DA QUÍMICA VERDE**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof.Dr. GILBERT BANNACH (Orientador(a) - Participação Presencial) do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências - Unesp/ Câmpus de Bauru, Prof. Dr. ÉDER TADEU GOMES CAVALHEIRO (Participação Presencial) do(a) Departamento de Química e Física Molecular / Instituto de Química - USP - São Carlos, Prof. Dr. DANIEL RINALDO (Participação Presencial) do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências - Unesp - Bauru. Após a exposição pela mestranda o arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, a discente recebeu o conceito final: APROVADA. 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

Em primeiro lugar, a Deus, que me permitiu alcançar meus objetivos e ultrapassar todos os obstáculos encontrados ao longo dessa etapa.

Aos meus pais José e Vanessa, que me incentivaram nos momentos difíceis e proporcionaram todo o suporte necessário para que eu pudesse estar aqui, realizando um sonho.

Ao Aleson, meu maior incentivador e companheiro durante esses anos, por compreender a minha ausência enquanto eu me dedicava à realização deste trabalho.

Ao meu grupo de pesquisa e amigos Dra. Caroline Gaglieri, Dra. Aniele de Moura, Dr. Rafael Alarcon e Gabriel dos Santos, com quem convivi durante os últimos anos, pelo companheirismo, risadas e pela troca de experiências que contribuíram no meu crescimento pessoal e profissional, enriquecendo aprendizados e solidificando conhecimentos. Também os agradeço por toda contribuição no desenvolvimento do projeto de pesquisa.

Ao professor Assoc. Gilbert Bannach, por ter sido meu orientador e ter desempenhado tal função com dedicação e amizade, que me permitiram apresentar um melhor desempenho no meu processo de formação profissional.

À instituição de ensino Universidade Estadual Paulista “Julio Mesquita Filho”, essencial no meu processo de formação profissional, por sua estrutura e qualidade de ensino, e a CAPES que financiou minha pesquisa de mestrado.

A todos que participaram, direta ou indiretamente do desenvolvimento deste trabalho de pesquisa, enriquecendo o meu processo de aprendizado.

“Ainda que eu tenha o dom de profecia, saiba todos os mistérios e todo o conhecimento e tenha uma fé capaz de mover montanhas, se não tiver amor, nada serei.” (1 Co 13,2)

RESUMO

A síntese de novos materiais a partir de óleos vegetais tem aumentado devido as aplicações de interesse tecnológico, baixo custo e impacto ambiental. A partir da semente do patauá, extrai-se seu óleo que é rico em ácidos graxos oleico e linoleico e podem ser quimicamente modificados para obtenção de monômeros renováveis. Estes podem ser reagidos com um intercruzante de interesse para obtenção de materiais poliméricos. Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de materiais termorrígidos à base de óleo vegetal e anidrido. Este resultado foi alcançado por meio de uma abordagem global do processo de reticulação, começando pela escolha do óleo vegetal (óleo de patauá), intercruzante (dianidrido benzofenona) e catalisador (sais de amônio quaternário). Além disso, o óleo de patauá foi epoxidado e intercruzado, obtendo um copolímero alternado de epóxido-dianidrido, sendo que o processo de polimerização foi investigado em diferentes razões molares (de anidrido e catalisador) e utilizando diferentes sais de amônio, a fim de ajustar os parâmetros que levaram a melhores conversões e propriedades. Os precursores e polímeros foram caracterizados por análises espectroscópicas e termoanalíticas. Por conseguinte, material final apresentou conversões >97% usando apenas 5% de catalisador (iodeto de tetrabutilamônio) e 2 horas de cura a 120°C, com estabilidade térmica de 240°C e T_g em -1,5°C. Além disso, o polímero possui propriedades fluorescentes e hidrofóbicas, sugerindo sua aplicação em dispositivos eletrônicos e isolantes. Por conseguinte, este polímero apresentou propriedades similares ao poliestireno podendo ser utilizado como seu substituto.

Palavras-chave: abertura de anel, Análise Térmica, monômeros renováveis, *Oenocarpus bataua Mart*, sais de amônio

ABSTRACT

The synthesis of new materials from vegetable oils has increased due to technological interest applications, low cost and environmental impact. From the patauá seed, its oil is extracted, which is rich in oleic and linoleic fatty acids and can be chemically modified to obtain renewable monomers. These can be reacted with an intercross of interest to synthesize a thermosetting polymer. This work aimed to develop thermoset materials based on vegetable oil and anhydride. This result was achieved through a global approach to the crosslinking process, starting with the choice of vegetable oil (patauá oil), crosslinker (benzophenone dianhydride), and catalyst (quaternary ammonium salts). Furthermore, patauá oil was epoxidized and crosslinked, obtaining an alternating epoxide-dianhydride copolymer, and the polymerization process was investigated at different molar ratios (anhydride and catalyst) and using different ammonium salts, to adjust the parameters that led to better conversions and properties. The precursors and polymers were characterized by spectroscopic and thermoanalytical analyses. Therefore, the final material showed conversions >97% using only 5% catalyst (tetrabutylammonium iodide) and 2 hours of curing at 120°C, with thermal stability up to 240°C and T_g at -1.5°C. Furthermore, the polymer has fluorescent and hydrophobic properties, suggesting its application in electronic devices and insulating. Therefore, this polymer showed properties similar to polystyrene and could be used as its substitute.

Keywords: ring-opening, Thermal Analysis, renewable monomers, *Oenocarpus bataua* Mart, ammonium salts.

Lista de Figuras

CAPÍTULO I

Figura I- 1. Produção global por tipo de óleo de 2014 a 2023	5
Figura I- 2. Representação estrutural principal triglicerídeo.....	5
Figura I- 3. Obtenção do óleo de patauá extraído do fruto presente no patauazero (<i>Oenocarpus bataua</i> Mart.).....	10
Figura I- 4. Esquema reacional da epoxidação do óleo de patauá	12
Figura I- 5. Mecanismos reacionais das titulações: (a) FFA, (b) PV e (c) IV.....	15
Figura I- 6. Mecanismo de epoxidação: formação do (a) perácido (b) epóxido	16
Figura I- 7. OP e OPE sob luz visível e UV a temperatura ambiente	17
Figura I- 8. Espectros MIR do (a) OP e (b) OPE1 (c) OPE e (d) Ampliação do estiramento em 1656 cm^{-1}	18
Figura I- 9. Espectros RMN- ^1H do (a) OP, (b) OPE1 e (c) OPE	19
Figura I- 10. Representação estrutural do OP, destacando os ácidos graxos mais abundantes	20
Figura I- 11. Espectros RMN- ^{13}C do (a) OP, (b) OPE1 e (c) OPE.....	21
Figura I- 12. Espectros UV do OP e OPE	22
Figura I- 13. Curvas TG/DTG-DTA do OP	23
Figura I- 14. Curvas TG/DTG-DTA do OPE.....	23
Figura I- 15. (a) Curvas DSC do OP e (b) ampliação do resfriamento	24
Figura I- 16. Curvas DSC do OPE	25

CAPÍTULO II

Figura II- 1. Produção global de bioplásticos por tipo em 2023 e projeção para 2028	32
Figura II- 2. Estruturas catalisadores (Tbab, Teab, Tbai e Tma) e intercruzante (BTDA).....	37
Figura II- 3. Mecanismo de reação (a) iniciação (b) propagação e (c) terminação	41
Figura II- 4. Curva DSC do PB.....	43
Figura II- 5. Curva DSC do PB-5Tbab	43
Figura II- 6. Curva DSC do PB-5Tbai	44
Figura II- 7. Curva DSC do PB-5Teab	44
Figura II- 8. Curva DSC do PB-5Tma	45
Figura II- 9. Curva DSC do PB-10Tbab	46

Figura II- 10. Curva DSC do PB-10Tbai	46
Figura II- 11. Curva DSC do 10-Teab	47
Figura II- 12. Curva DSC do PB-10Tma	47
Figura II- 13. (a) Curvas DSC para EPO/catalisador (Tbab, Tbai, Teab e Tma) sem BTDA; (b) ampliação da curva DSC com Teab	48
Figura II- 14. Espectro MIR do BTDA.....	49
Figura II- 15. Espectros MIR do PB e PPB após 1h e 2h de cura	50
Figura II- 16. Espectros MIR dos pré-polímeros e polímeros (após 1h e 2h de cura) utilizando 5% de (a) Tbab, (b) Tbai, (c) Teab e (d) Tma	51
Figura II- 17. Espectros MIR dos pré-polímeros e polímeros (após 1h e 2h de cura) utilizando 10% de (a) Tbab, (b) Tbai, (c) Teab e (d) Tma	52
Figura II- 18. Conversão dos grupos epóxido e anidrido nos PPB (após 1 e 2 h de cura) na (a) ausência de catalisador e com 5% e (b) 10% de catalisadores (Tbab, Tbai, Teab, Tma).....	53
Figura II- 19. PPB-5Tbab, PPB-5Tbai, PPB-5Teab e PPB-5Tma sob luz visível e UV	55
Figura II- 20. Espectros MIR dos pré-polímeros e polímeros na proporção (a) 1:0,3 e (b) 1:0,7	56
Figura II- 21. PPB-5Tbab (1:0,3) e PPB-5Tbab (1:0,7) sob luz UV	56
Figura II- 22. Curva DSC do PB-5Tbab (1:3)	57
Figura II- 23. Curva DSC do PB-5Tbab (1:0,7)	57
Figura II- 24. Curvas TG/DTG-DTA do BTDA.....	58
Figura II- 25. Curvas TG/DTG-DTA do Tbab	59
Figura II- 26. Curvas TG/DTG-DTA do Tbai	60
Figura II- 27. Curvas TG/DTG-DTA do Teab.....	60
Figura II- 28. Curvas TG/DTG-DTA do Tma	61
Figura II- 29. Curvas TG/DTG-DTA do PB e PPB.....	62
Figura II- 30. Curvas TG/DTG-DTA do (a) PB-5Tbai e (b) PPB-5Tbai	63
Figura II- 31. Curvas TG/DTG-DTA do (a) PB-5Tbab e PPB-5Tbab (b) 1:0,5 (c) 1:0,3 e (d) 1:0,7	64
Figura II- 32. (a) Curvas DSC do PPB; (b) ampliação do 1º e 2º aquecimento.....	66
Figura II- 33. Curvas DSC do PPB-5Tbai	66
Figura II- 34. Curvas DSC do (a) PPB-5Tbab (1:0,3), (b) PPB-5Tbab e (c) PPB-5Tbab (1:0,7). (d) Ampliação do resfriamento do PPB-5Tbab (1:0,3)	67
Figura II- 35. Módulo de Armazenamento (E') e curva Tan δ do PPB-5Tbab	68

Figura II- 36. Módulo de Armazenamento (E') e curva $\tan \delta$ do PPB-5Tbai	69
Figura II- 37. Curva de tensão vs Deformação do PPB-5Tbab e PPB-5Tbai	70
Figura II- 38. Sequência de imagens do PPB-5Tbai	71
Figura II- 39. Espectros UV-Vis sólido do PPB-5Tbab e PPB-5Tbai	71
Figura II- 40. Espectros (a) excitação em 370 nm e de emissão com excitação em (b) 370 nm, (c) 420 nm e (d) 514 nm.	72
Figura II- 41. Diagrama de cromaticidade obtidos para a amostra PPB-5Tbai com excitação em (c) 420 nm e (d) 514 nm.	73
Figura II- 42. Ângulo de contato do PPB-5Tbai	73
Figura II- 43. Teste solubilidade em água e acetona.....	74
Figura II- 44. PPB-5Tbab em rodamina	74

APÊNDICE

Figura A- 1. Ampliação dos sinais do espectro de ^1H -RMN do OP	81
Figura A- 2. Ampliação dos sinais do espectro de ^1H -RMN do OPE.....	83

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I

Tabela I- 1. Principais ácidos graxos e suas respectivas estruturas químicas	6
Tabela I- 2. Composição e índice de iodo de alguns óleos vegetais	8
Tabela I- 3. Porcentagens de ácidos graxos saturados e insaturados no óleo de patauá	19

CAPÍTULO II

Tabela II- 1. Intercruzantes utilizados na síntese de biopolímeros com óleo de soja e aplicações obtidas.....	34
Tabela II- 2. Nomenclatura dos polímeros e quantidade de catalisador	38
Tabela II- 3. Conversões de anidrido e epóxido após 2h de cura nos PPB na ausência e com 5% e 10% de catalisadores (Tbab, Tbai, Teab, Tma).....	53
Tabela II- 4. Faixa de temperatura (θ), perda de massa experimental (Δm), Temperatura de piro (T_p), Temperatura máxima de degradação (MDT) e Taxa máxima de degradação (MDR) obtido pelas curvas TG/DTG-DTA para os pré-polímeros e polímeros.	65

Lista de Símbolos e Abreviações

$\uparrow$	Evento exotérmico
A_{1780}	Área da banda em 1780 cm^{-1}
A_{2854}	Área da banda em 2854 cm^{-1}
$A_{842-823}$	Área total das bandas entre $842-823\text{ cm}^{-1}$
BTDA	Dianidrido de benzofenona-3,3',4,4'-tetracarboxílico
CA%	Conversão dos grupos anidridos em porcentagem
CAGR	Taxa de crescimento anual composta
CE%	Conversão dos grupos epóxidos em porcentagem
CR	Borracha de policloropreno
DMA	Análise Mecânica Dinâmica
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTG	Derivada primeira da curva termogravimétrica
EV	Índice de peróxido
FFA	Índice de acidez
GC	Cromatografia Gasosa
IV	Índice de iodo
K	Área de integração hidrogênios vinílicos
L	Ácido linoleico
Ln	Ácido linolênico
LUMO	Orbital vazio de mais baixa energia
M	Concentração molar
MDR	Taxa de máxima de degradação
MDT	Temperatura máxima de degradação
MIR	Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho Médio
MS	Espectrometria de Massa
O	Ácido oleico
ODS	Objetivos de Desenvolvimento sustentável
OP	Óleo de patauá
OPE	Óleo de patauá epoxidado (1:6:1)

OPE1	Óleo de patauá epoxidado (1:6:0,5)
OS	Óleo de soja
OSE	Óleo de soja epoxidado
OSEA	Óleo de soja epoxidado e acrilado
PA	Poliamida
PB	Pré-polímero de patauá-dianidrido benzofenona sem catalisador (R=0,5)
PB-10Tbab (R=0,5)	Pré-polímero de patauá-dianidrido benzofenona com 10% de Tbab
PB-10Tbai (R=0,5)	Pré-polímero de patauá-dianidrido benzofenona com 10% de Tbai
PB-10Teab (R=0,5)	Pré-polímero de patauá-dianidrido benzofenona com 10% de Teab
PB-10Tma (R=0,5)	Pré-polímero de patauá-dianidrido benzofenona com 10% de Tma
PB-5Tbab (1:0,3) (R=0,3)	Pré-polímero de patauá-dianidrido benzofenona com 5% de Tbab
PB-5Tbab (1:0,7) (R=0,7)	Pré-polímero de patauá-dianidrido benzofenona com 5% de Tbab
PB-5Tbab (R=0,5)	Pré-polímero de patauá-dianidrido benzofenona com 5% de Tbab
PB-5Tbai	Pré-polímero de patauá-dianidrido benzofenona com 5% de Tbai (R=0,5)
PB-5Teab	Pré-polímero de patauá-dianidrido benzofenona com 5% de Teab (R=0,5)
PB-5Tma	Pré-polímero de patauá-dianidrido benzofenona com 5% de Tma (R=0,5)
PBAT	Polibutileno adipato-co-tereftalato
PBS	Polibutileno succinato
PE	Poliestireno
PET	Politereftalato de etileno
PHA	Poli-hidroxialcanoato
PL	Espectroscopia de luminescência sólido
PLA	Poliácido láctico
PP	Polipropileno

PPB	Polímero de patauá-dianidrido benzofenona sem catalisador (R=0,5)
PPB-10Tbab	Polímero de patauá-dianidrido benzofenona com 10% de Tbab (R=0,5)
PPB-10Tbai	Polímero de patauá-dianidrido benzofenona com 10% de Tbai (R=0,5)
PPB-10Teab	Polímero de patauá-dianidrido benzofenona com 10% de Teab (R=0,5)
PPB-10Tma	Polímero de patauá-dianidrido benzofenona com 10% de Tma (R=0,5)
PPB-5Tbab (1:0,3)	Polímero de patauá-dianidrido benzofenona com 5% de Tbab (R=0,3)
PPB-5Tbab (1:0,7)	Polímero de patauá-dianidrido benzofenona com 5% de Tbab (R=0,7)
PPB-5Tbab	Polímero de patauá-dianidrido benzofenona com 5% de Tbab (R=0,5)
PPB-5Tbai	Polímero de patauá-dianidrido benzofenona com 5% de Tbai (R=0,5)
PPB-5Teab	Polímero de patauá-dianidrido benzofenona com 5% de Teab (R=0,5)
PPB-5Tma	Polímero de patauá-dianidrido benzofenona com 5% de Tma (R=0,5)
PTT	Politereftalato de trimetileno
PV	Índice de peróxido
PVC	Policloreto de vinila
PVC	Policloreto de vinila
R	Razão estequiométrica
RMN - ^{13}C	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de carbono
RMN - ^1H	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio
S	Ácidos graxos saturados
Tbab	Brometo de tetrabutilamônio
Tbai	Iodeto de tetrabutilamônio
Teab	Brometo de tetraetilamônio
T_g	temperatura de transição vítrea
TG-DTA	Termogravimetria - Análise Térmica Diferencial Simultâneas
Tma	Cloreto de tetrametilamônio
T_p	Temperatura de pico
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Espectroscopia na região do Ultravioleta e Visível
X-N^+_4	Sal quaternário de amônio

λ_{max}	Lambda máximo
π	Orbital pi
π^*	Orbital pi antiligante
σ^*	Orbital sigma antiligante
Φ	Rendimento quântico
ΔH	Entalpia de reação
Δm	Variação de massa
ν	Densidade de intercruzamento

SUMÁRIO

PRODUÇÃO CIENTÍFICA	xx
MOTIVAÇÃO	1
a) Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS).....	1
b) Química Verde.....	1
OBJETIVOS	2
ESTRUTURAÇÃO DA DISSERTAÇÃO	2
Referências	3
CAPÍTULO I – MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO DE PATAUÁ PARA PRODUÇÃO DE MONÔMEROS	4
1.1 INTRODUÇÃO	4
1.1.1 Óleos Vegetais	5
1.1.2 Aplicações do óleo de soja epoxidado	9
1.1.3 Óleo de Patauá.....	9
1.2 MATERIAIS E MÉTODOS	11
1.2.1 Materiais.....	11
1.2.2 Síntese dos monômeros – epoxidação.....	12
1.2.3 Caracterização	13
1.2.3.1 <i>Titulações: índice de peróxido (PV), índice de acidez (FFA), índice de iodo (IV) e quantificação de epóxido (EV)</i>	13
1.2.3.2 <i>Espectroscopia na região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis)</i>	13
1.2.3.3 <i>Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho Médio (MIR)</i>	13
1.2.3.4 <i>Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio (¹H-RMN) e carbono (¹³C-RMN)</i>	13
1.2.3.5 <i>Termogravimetria - Análise Térmica Diferencial Simultâneas (TG-DTA)</i>	13
1.2.3.6 <i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i>	14

1.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES	14
1.3.1 Índice de iodo (IV), índice de peróxido (PV), ácidos graxos livres (FFA).....	14
1.3.2 Epoxidação do óleo vegetal e quantificação de epóxi (EV)	15
1.3.4 Espectroscopia: MIR, ¹ H-RMN, ¹³ C-RMN e UV-Vis	17
1.3.5 TG-DTA	22
1.3.6 DSC	24
1.4 CONCLUSÃO	25
1.5 REFERÊNCIAS.....	26
CAPÍTULO II – SÍNTESE DE BIOPOLÍMEROS A PARTIR DO ÓLEO DE PATAUÁ EPOXIDADO	31
2.1 INTRODUÇÃO	31
2.1.1 Biopolímeros.....	31
2.1.2 O uso de óleos vegetais na síntese de biopolímeros	33
2.1.3 A importância do intercruzante na síntese de biopolímeros	34
2.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
2.2.1 Materiais.....	36
2.2.2 Síntese dos polímeros.....	36
2.2.3 Caracterização	38
2.2.3.1 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho Médio (MIR)	38
2.2.3.2 Termogravimetria - Análise Térmica Diferencial Simultâneas (TG-DTA)....	39
2.2.3.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	39
2.2.3.4 Análise Mecânico Dinâmico (DMA)	39
2.2.3.5 Espectroscopia na região do Ultravioleta e Visível sólido (UV-Vis sólido)..	40
2.2.3.6 Espectroscopia de luminescência sólido (PL).....	40
2.2.3.7 Tensiometria	40
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
2.3.1 Polimerização epóxido/dianidrido	41

2.3.2 Estudo da termocura por DSC.....	42
2.3.2.1 Cura sem catalisador	42
2.3.2.2 Cura com 5% de catalisador.....	43
2.3.2.3 Cura com 10% de catalisador.....	45
2.3.3 Espectros MIR.....	48
2.3.3.1 Precursores	48
2.3.3.2 Pré-polímero e polímero sem catalisador.....	49
2.3.3.3 Pré-polímeros e polímeros com 5% e 10% de catalisador.....	50
2.3.3.4 Pré-polímeros e polímeros utilizando outras proporções de BTDA (MIR e DSC)	55
2.3.4 TG-DTA.....	58
2.3.4.1 Precursores: BTDA e catalisadores.....	58
2.3.4.2 Pré-polímeros e polímeros	61
2.3.5 DSC	65
2.3.6 DMA	68
2.3.7 UV-Vis sólido	71
2.3.8 Fluorescência.....	72
2.3.9 Ângulo de contato	73
2.3.10 Aplicações Sugeridas	74
2.4 CONCLUSÃO	75
2.5 REFERÊNCIAS.....	75
CONCLUSÃO GERAL	80
APÊNDICE	81
ANEXO I: Características físico-químicas do óleo de pataú	84

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

ARTIGOS PUBLICADOS NO PERÍODO DO MESTRADO (2022-03/2024-02)

GAGLIERI, C.; ALARCON, R. T.; **MAGRI, R.**; NORTH, M.; BANNACH, G. Development of renewable thermosetting polymers based on grape seed oil derivatives. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 139, p. e52990, 2022. <https://doi.org/10.1002/app.52990>;

GAGLIERI, C.; DE MOURA, A.; ALARCON, R. T.; **MAGRI, R.**; BANNACH, GILBERT, B. Thermal behavior of some cyclic anhydrides: an important characterization for synthesis in the polymer field. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 147, p. 9095-9106, 2022. <https://doi.org/10.1007/s10973-022-11213-x>;

GAGLIERI, C.; ALARCON, R.; DE MOURA, A.; **MAGRI, R.**; RINALDO, D.; BANNACH, G. Effect of Isomerization and Copolymerization of Itaconic Anhydride During the Synthesis of Renewable Monomers Using Vegetable Oils. **Journal of The Brazilian Chemical Society**, v. 00, p. 1-14, 2022. <https://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20220134>;

MAGRI, R.; GAGLIERI, C.; ALARCON, R. T.; DOS SANTOS, G. I.; BANNACH, G. Eco-friendly polymers based on Baru vegetable oil and fumaric acid using photopolymerization. **Journal of Polymer Research**, v. 30, n. 6, p. 236, 2023. <https://doi.org/10.1007/s10965-023-03626-5>

MAGRI, R.; GAGLIERI, C.; ALARCON, R. T.; DOS SANTOS, G. I.; BANNACH, G. From Pataúá Oil to Sustainable Polymers: Investigation of Epoxy/Anhydride Crosslink in Different Proportions. **Journal of Polymer and the Environment**, 2023. <https://doi.org/10.1007/s10924-023-03061-z>

MOTIVAÇÃO

A motivação para a elaboração deste trabalho partiu da união entre os objetivos de desenvolvimento sustentável (ODS) da Organização das Nações Unidas (ONU) e os Princípios da Química Verde, aliado a necessidade da produção de novos materiais oriundos de fontes renováveis, contribuindo para a sustentabilidade.

a) Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS)

As Nações Unidas (ONU) são uma organização internacional criada após a Segunda Guerra Mundial, em 24 de outubro de 1945, a fim de promover a cooperação e a paz mundial. Os objetivos da ONU têm evoluído ao longo dos anos, a exemplo da promoção dos direitos humanos e do desenvolvimento sustentável, sendo formalizados em diferentes resoluções [1].

Um dos principais marcos recentes na definição dos objetivos da ONU é a Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável, adotada em 2015 e composta por 17 ODS [2]. Entre esses objetivos, fizeram parte deste trabalho:

9. Indústria, inovação e infraestrutura: fortalecendo a pesquisa e inovação científica;

12. Consumo e produção responsáveis: contribuindo no uso eficiente dos recursos naturais, manejo ambientalmente saudável dos produtos químicos e resíduos, reduzindo a liberação destes para o ar, água e solo afim de minimizar seus impactos negativos sobre a saúde humana e o meio ambiente;

13. Ação contra a mudança global do clima: utilizando matérias-primas renováveis na produção de novos materiais.

15. Vida terrestre: mostrando a importância na preservação, plantio e manejo correto das espécies, além da utilização sustentável dos recursos naturais.

b) Química Verde

Os Princípios da Química verde foram desenvolvidos na década de 1990, principalmente pelo químico norte-americano Paul Anastas e o cientista John Warner. Eles criaram esses princípios como uma resposta aos crescentes problemas ambientais e de saúde associados à química convencional, visando promover a inovação na indústria química, reduzindo o impacto ambiental e a toxicidade dos produtos químicos, bem como melhorando a eficiência dos processos químicos [3].

A química verde busca uma abordagem mais sustentável e responsável para a química, com foco na prevenção da poluição e na proteção da saúde humana e do meio ambiente. Entre os 10 Princípios, fizeram parte deste trabalho:

2. *Atóxicos*: Desenvolver produtos e processos químicos que sejam menos tóxicos para os seres humanos e o meio ambiente.

3. *Eficiência na utilização de recursos*: Utilizar de maneira eficiente matéria-prima, energia e outros recursos durante o processo de síntese química.

5. *Design para degradação*: Projetar produtos químicos de forma que eles se decomponham facilmente após o uso, reduzindo assim o acúmulo de resíduos no meio ambiente.

7. *Energia eficiente*: Utilizar fontes de energia renovável sempre que possível e reduzir o consumo de energia nos processos químicos.

9. *Monitoramento e prevenção de acidentes*: Desenvolver procedimentos e práticas de segurança para evitar acidentes químicos.

OBJETIVOS

Neste sentido, este trabalho objetivou a produção e caracterização de novos monômeros e polímeros a partir da biomassa brasileira (óleo vegetal de patauá), sugerindo aplicações, aliado aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável e seguindo os princípios da Química Verde, a fim de contribuir com o desenvolvimento científico e um futuro mais sustentável.

ESTRUTURAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

Para melhor compreensão dos objetos de estudo, a dissertação foi dividida em dois capítulos. O Capítulo I aborda a síntese dos monômeros a partir da epoxidação do óleo vegetal de patauá, em que o óleo vegetal epoxidado foi caracterizado por titulações, análises espectroscópicas e térmicas. Já no Capítulo II, foram exploradas a síntese e caracterização dos polímeros – obtidos a partir do óleo de patauá epoxidado – na presença e ausência de catalisadores, avaliando as melhores conversões, propriedades físico-químicas, mecânicas e sugerindo aplicações.

Referências

- [1] UNITED NATIONS. **History of the United Nations**. Disponível em: <<https://www.un.org/en/about-us/history-of-the-un>>. Acesso em: 5 jan. 2024.
- [2] ONU. **Objetivos de Desenvolvimento Sustentável | As Nações Unidas no Brasil**. Disponível em: <<https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>>. Acesso em: 5 jan. 2024.
- [3] ANASTAS, P. T.; WARNER, J. C. **Green chemistry: theory and practice**. Oxford: Oxford University Press, 2014.

CAPÍTULO I – MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO DE PATAUÁ PARA PRODUÇÃO DE MONÔMEROS

1.1 INTRODUÇÃO

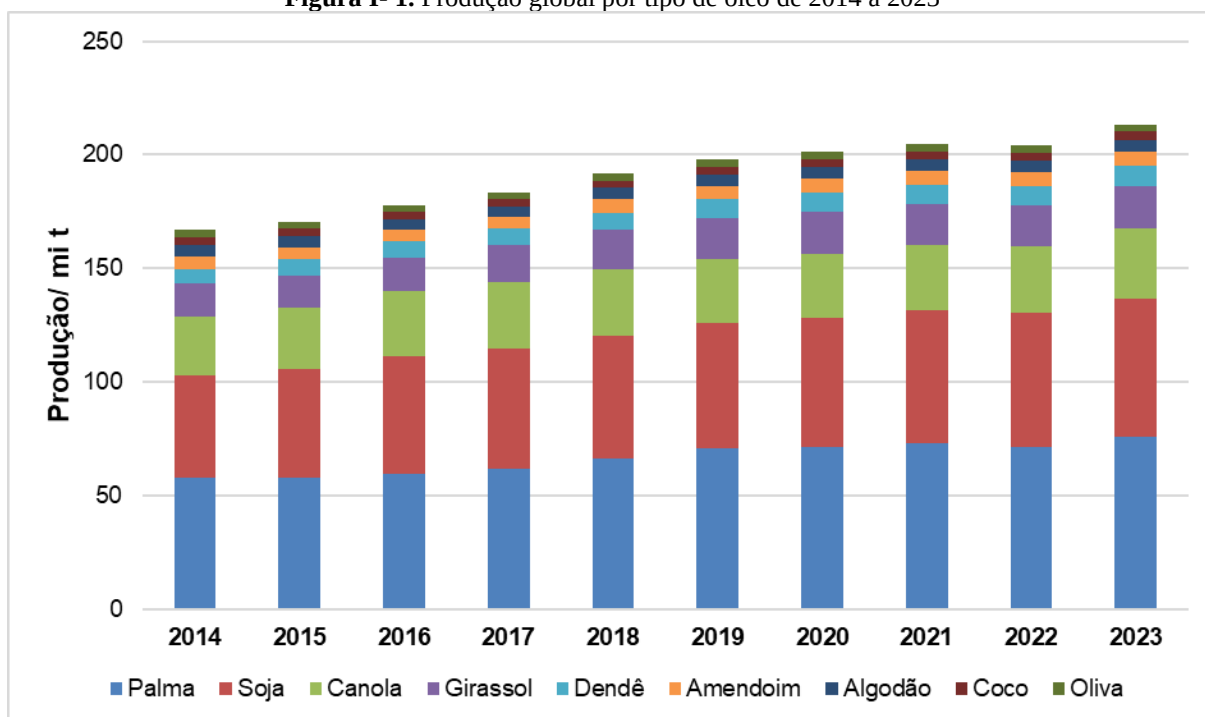
A Cúpula Mundial das Nações Unidas sobre Desenvolvimento Sustentável, realizada em Joanesburgo em 2002, solicitou a promoção de uma utilização sustentável da biomassa [1]. Desde então, leis governamentais rigorosas sobre emissões de gases perigosos e a natureza dos produtos químicos à base de petróleo foram instituídas, promovendo iniciativas a fim de reduzir as pegadas de carbono [2]. Essas leis juntamente com a mudança nos preços do petróleo bruto estão aumentando a demanda por óleos de base biológica como matéria-prima química, se tornando cada vez mais populares [3]. Além disso, os óleos e gorduras de origem vegetal e animal são historicamente e atualmente as mais importantes matérias-primas renováveis da indústria química. Em indústrias de uso final, como cosméticos, produtos farmacêuticos, alimentos, plástico e transporte, eles estão sendo empregados como alternativas aos produtos químicos e intermediários derivados do petróleo [4]. Já foi demonstrado que a biomassa pode ser produzida em volume suficiente para utilização industrial sem comprometer o suprimento de alimentos para a crescente população global [5].

O mercado global de óleo vegetal atingiu US\$ 268,2 bilhões em 2023, e espera-se que o mercado atinja US\$ 401,6 bilhões até 2032, exibindo uma taxa de crescimento (CAGR) de 4,5 % durante 2024-2032 [6].

Em 2023, a produção mundial de óleos vegetais atingiu 220 Mt (Figura I-1). O óleo de palma continua a ser o óleo vegetal mais importante do mundo com uma produção global de 79 milhões de toneladas, representando um aumento de 1,6 milhões de toneladas em comparação com o ano anterior e constituindo mais de 36% da produção global de óleo vegetal. O óleo de soja é o segundo mais produzido (64 Mt), seguido dos óleos de canola (33 Mt) e girassol (21 Mt) [7].

Em termos regionais, a China ocupa a posição de liderança no mercado. Outras regiões importantes incluem Estados Unidos, Índia, Europa, China, Malásia e Brasil. No Brasil, o óleo de soja é líder com mais de 10 Mt produzidos por ano, sendo um dos principais atores na produção e exportação de óleo de soja [6,7].

Figura I- 1. Produção global por tipo de óleo de 2014 a 2023

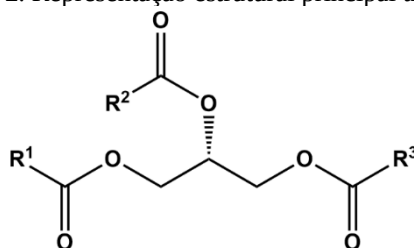


Fonte: [7]

1.1.1 Óleos Vegetais

Os óleos vegetais são compostos de ésteres de ácidos graxos ligados a um glicerol (Figura I-2) e obtidos por diferentes métodos de extração (mecânica, solventes, supressão) em que são extraídos da semente de sua planta, como soja, girassol, milho, entre outros. Tanto o tipo quanto a proporção de ácidos graxos que compõem a cadeia do triglicerídeo influenciam nas propriedades físicas, químicas e nutricionais do óleo vegetal [8].

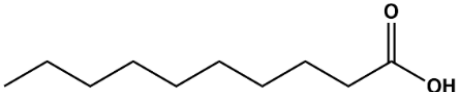
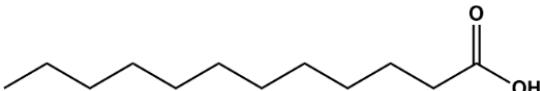
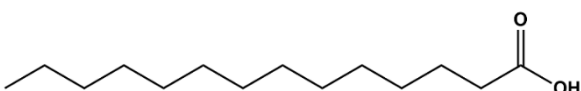
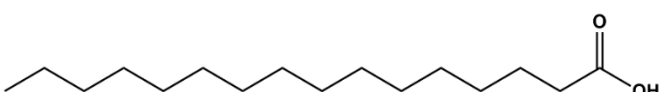
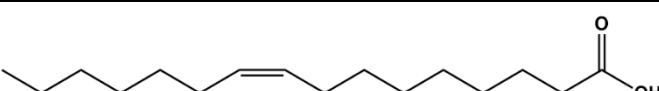
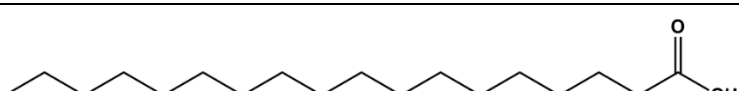
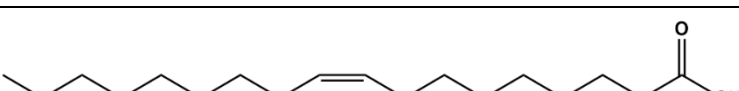
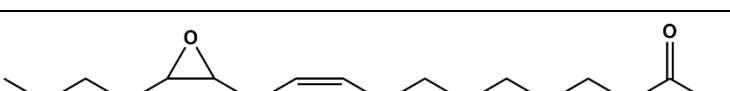
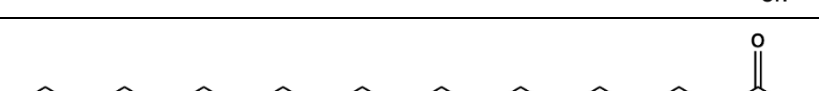
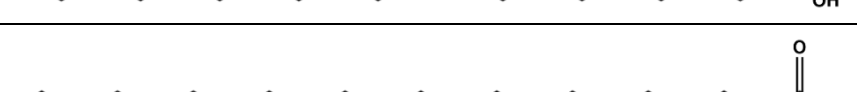
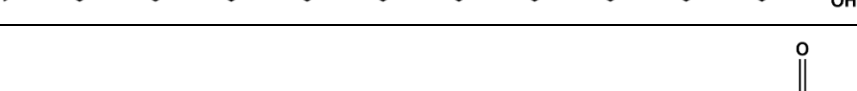
Figura I- 2. Representação estrutural principal triglicerídeo



Fonte: autora

A Tabela I-1 exibe a estrutura dos principais ácidos graxos que compõem os triglicerídeos.

Tabela I- 1. Ácidos graxos mais encontrados nos óleos vegetais e suas respectivas representações estruturais

Ácido Graxo	Estrutura Química	Origem
Cáprico (C10:0)		Vegetal
Láurico (C12:0)		Vegetal
Mirístico (C14:0)		Animal e vegetal
Palmítico (C16:0)		Animal e vegetal
Palmitoleico (C16:1)		Animal e vegetal
Estearíco (C18:0)		Animal e vegetal
Oleico (C18:1)		Animal e vegetal
Ricinoleico (C18:1)		Vegetal
Vernólico (C18:1)		Vegetal
Linoleico (C18:2)		Vegetal
Linolenico (C18:3)		Vegetal
Araquídico (C20:0)		Animal e vegetal
Eicosanóico (C20:1)		Animal e vegetal
Beénico (C22:0)		Vegetal
Erúcico (C22:1)		Vegetal

Fonte: autora

A quantidade e proporções de ácidos graxos presentes nos triglicerídeos podem ser determinadas por Espectrometria de Massa (MS), de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e Cromatografia Gasosa (GC) [8,9]. Além disso, a quantidade de insaturações presente na cadeia triglicerídica pode ser determinado pelo Índice de Iodo (IV) utilizando métodos simples e baratos como titulometria, este baseado na capacidade de absorção de iodo por ligações duplas insaturadas, ou mais custosos como RMN [8,9]. A partir do IV, é possível classificar os óleos vegetais como não secante ($IV < 100$ g I₂ por 100 g óleo), semi-secante ($100 < IV < 130$ g I₂ por 100 g óleo) ou secante ($IV > 130$ g I₂ por 100 g óleo), sendo que os dois primeiros encontram aplicações na indústria alimentícia e cosmética, e o último possui ampla utilização na indústria de tintas, vernizes e adesivos. As proporções de ácidos graxos e IV são reportados para a maioria dos óleos vegetais [10-13] e a Tabela I-2 lista estes valores para alguns óleos vegetais.

Existem diversos fatores que influenciam diretamente na composição de ácidos graxos presentes, qualidade e rendimento de extração de óleo, como variação na ecogeografia, práticas agronômicas, genótipo, clima e condições locais da área [14].

Nos dias de hoje existem métodos biotecnológicos que visam melhorar o rendimento e a composição dos óleos vegetais existentes. Na última década, o conceito “push/pull” foi desenvolvido para aumentar a produção de óleo nas plantas, em que o fator de transcrição “empurra” substrato adicional para a via combinado a enzima de formação de óleo, que “puxa” os ácidos graxos das membranas para o local de armazenamento. Até agora, o fator de transcrição isolado na soja levou a um aumento de até 3% no teor de óleo em condições de campo. No milho, a mutação resultou em um aumento nos teores de óleo e no ácido oleico em até 41% e 107%, respectivamente [4].

A maioria dos óleos nativos contém ácidos graxos insaturados, a exemplo do ácido oleico, que é um alceno com configuração *cis* e permite a aplicação de reações bem conhecidas dos alcenos como a epoxidação, aumentando a reatividade do composto [15]. Além disso, o ácido oleico está presente em altas proporções nos quatro óleos vegetais com maior produção mundial (Palma, Soja, Canola e Girassol) que constituem 200 Mt de todo o óleo vegetal produzido por ano [6]. o ácidovernólico possui um grupo epóxido naturalmente em sua estrutura, contudo é encontrado em óleos vegetais com menor produção. Neste contexto, a epoxidação de óleos vegetais vem sendo estudada devido às atuais e potenciais aplicações comerciais dos produtos obtidos [16].

Tabela I- 2. Composição e índice de iodo de alguns óleos vegetais

	Cadeia carbônica do ácido graxo/ %										IV/ gI₂ 100 g
	C12:0	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C20:1	
Óleo de Soja	0,09	0,09	11,07	0,18	3,72	22,61	51,33	5,63	0,27	0,27	130 - 140
Óleo de Canola	0,09	0,05	4,04	0,09	2,1	57,26	20,69	8,08	0,37	2,02	120 - 130
Óleo de Palma	-	1,05	41,59	0,19	3,6	40,41	9,3	0,29	0,29	0,1	50 - 55
Óleo de Girassol	0,1	0,1	6,31	0,1	3,55	21,39	63,35	1,46	0,29	0,19	125 - 140
Óleo de Patauá	2,23	-	13,63	0,86	2,95	71,79	4,72	0,51	-	0,46	65 - 84
Óleo de Uva	-	0,07	8,06	0,15	3,8	25,39	60,45	0,85	0,27	0,19	125 - 135
Óleo de Milho	-	0,03	11,06	0,13	1,78	28,38	56,31	0,8	0,41	0,28	103 - 130
Óleo de Algodão	-	0,74	25,64	0,68	2,88	17,77	50,44	0,38	0,46	-	105 - 130
Óleo de Macadâmia	-	-	8,37	17,28	3,17	65,15	2,31	0,06	2,28	-	75 - 85
Óleo de Amendoim	-	0,03	9,47	0,13	3,53	59,26	19,96	0,5	1,47	1,15	80 - 100
Óleo de Oliva	-	-	10,27	0,81	3,15	77,86	6,17	0,63	0,41	0,29	75 - 90
Óleo de Arroz	-	0,26	15,23	4,06	2,06	44,93	30,26	0,93	0,87	0,53	100 - 110

Fonte: [10-13]

Entre os óleos vegetais epoxidados, o óleo de soja é o mais estudado devido ao seu baixo custo e disponibilidade em quantidades industriais. É previsto o crescimento do mercado óleo de soja epoxidado (OSE) em US\$ 692,7 milhões até 2028, registrando um CAGR de 10,7% durante 2023-2028 [17].

1.1.2 Aplicações do óleo de soja epoxidado

Os plastificantes são compostos incolores e inodoros, que aumentam a elasticidade dos polímeros [18]. Os ésteres de ftalato representam mais de 90% dos plastificantes usados na fabricação do cloreto de polivinila (PVC) [19]. Sem a adição de plastificantes, o PVC é rígido e suas aplicações são limitadas a tubulações de águas residuais [20]. Contudo, o uso de ésteres de ftalato, a exemplo do ftalato de dioctilo, são problemáticos devido ao seu efeito tóxico nos seres humanos e no meio ambiente e, devido suas aplicações em dispositivos médicos e produtos infantis, limitações rígidas no uso de ftalatos foram impostas [20]. Como resultado, os fabricantes de plastificantes optaram por usar materiais renováveis, sendo a aplicação dominante para o óleo de soja epoxidado [21].

No setor automotivo, devido à natureza dos lubrificantes à base de óleo mineral, além de representam um perigo para a ecologia e para as fontes de água subterrânea, o desenvolvimento de lubrificantes biocompatíveis impulsionam ainda mais o mercado global de OSE. O OSE possui baixa volatilidade, boa lubrificidade, alto índice de viscosidade, fácil miscibilidade e ótima solubilidade para aditivos lubrificantes. Como resultado, o óleo de soja epoxidado é projetado para superar o óleo mineral como lubrificante [22].

Contudo, quando se trata de óleo de soja, alimentos são os líderes de mercado. Durante o período pandêmico do novo coronavírus, a produção de OSE diminuiu devido que o setor alimentício foi o principal destino do óleo de soja. Nesse sentido é de extrema importância o estudo de outros óleos vegetais que possam ser substitutos ao OSE [17].

1.1.3 Óleo de Patauá

O patauá (*Oenocarpus bataua* Mart.) é uma palma encontrada desde Minas Gerais até o Norte do Brasil, além de outros países da América do Sul (Peru, Bolívia, Colômbia, Panamá, Trindade, Equador, Venezuela, Guiana Inglesa e Francesa) e no Caribe, sendo também conhecida como seje, mil pesos, patawa, chapil, ungurahua ou bataua [23,24]. O patauá nunca foi plantado em escala [25]. Contudo, é uma espécie-chave nas florestas tropicais úmidas da

América do Sul porque é uma das 10 espécies de árvores mais abundantes e uma das mais utilizadas pelos ameríndios [24].

O patuazero pode chegar a 25 metros de altura e se adapta facilmente, visto que é encontrado em terra firme, assim como na várzea e iguapó [24]. A frutificação ocorre de julho a março, em que cada patuazero pode chegar a produzir 7000 frutos a cada dois anos [23,24]. Esta árvore possui um grande valor agregado à economia de subsistência dos indígenas, visto que todo seu conteúdo é utilizado: a estipe é utilizada para construir pontes, hortas, além de servir como alimento; os cachos, suprimentos para o gado; as folhas, como telhados e as fibras utilizadas na confecção de utensílios de tecelagem, cordas e caça; o palmito e o fruto são comestíveis, e do fruto é possível produzir vinho e extrair o óleo (Figura I-3) [23].

Figura I- 3. Obtenção do óleo de patauá extraído do fruto presente no patauzero (*Oenocarpus bataua* Mart.)



Fonte: [23]

Um fruto de patauá contém, aproximadamente, 25% de óleo e a cada ano pode-se obter cerca de mil litros de óleo por indivíduo [23,27]. Além disso, comercialmente, sua extração é feita por prensa mecânica a frio, onde o rendimento é maior e as propriedades do óleo são preservadas, contudo, em comunidades indígenas, o óleo é extraído por aquecimento [27]. Este óleo possui características muito semelhantes ao azeite de oliva, substituindo-o no preparo de alimentos nessas comunidades. Além disso, é utilizado regionalmente no tratamento da tuberculose, doenças respiratórias, como laxante e tônico capilar [23]. Este óleo já demonstrou ser promissor na indústria farmacêutica, cosmética e como substituto do óleo diesel. Além disso, durante a 2ª Guerra Mundial, 200 t do óleo de patauá eram exportadas por ano a fim de suprir a demanda, visto que suas propriedades são similares ao azeite de oliva. Contudo, a coleta dos frutos baseava-se no corte dos indivíduos, dizimando populações, o que tornou sua comercialização inviável [23].

O óleo possui cerca de 80% de ácidos graxos insaturados (74,5% oleico, 5% linoleico e 0,5% linolênico) e 20% saturados [28]. A grande quantidade de ácidos graxos insaturados

presentes no composto, permitem tornar a molécula reativa, a fim de obter novos materiais. Por conseguinte, ao explorar as propriedades do óleo de patauá, visando a obtenção de produtos de interesse tecnológico em diversos setores da indústria, além de agregar valor a biomassa brasileira, áreas inabitadas poderiam ser reflorestadas por esses indivíduos facilmente adaptáveis, e novas práticas de coleta e processamento dos frutos poderiam ser viabilizadas, visto que é um produto não madeireiro com potencial econômico.

Neste sentido, sabendo que a epoxidação do óleo de patauá ainda não foi reportada e do seu potencial como substituto do OSE, este trabalho visou a síntese e caracterização do óleo de patauá epoxidado utilizando técnicas termoanalíticas (TG-DTA e DSC) e espectroscópicas (MIR, UV-Vis e RMN) para a obtenção de novos monômeros renováveis.

1.2 MATERIAIS E MÉTODOS

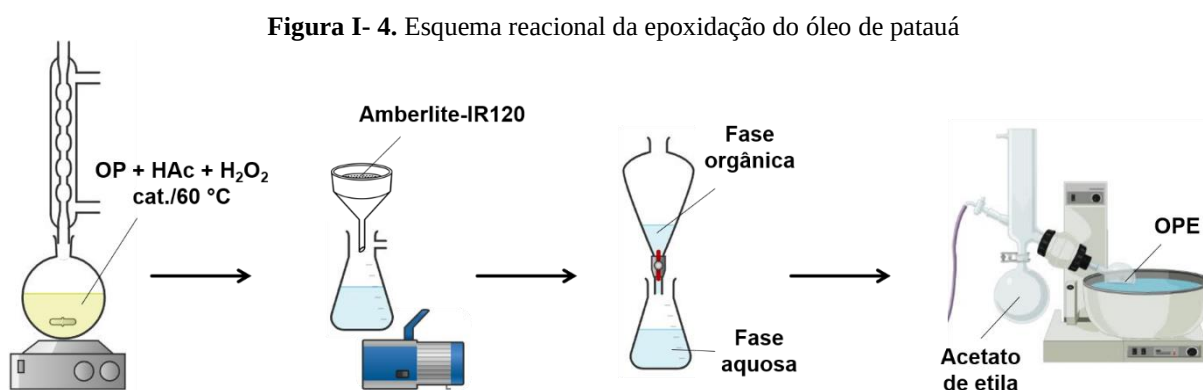
1.2.1 Materiais

Todos os reagentes foram recebidos e utilizados sem nenhuma purificação prévia. Com exceção do óleo de patauá (OP), que foi adquirido da empresa Mundo dos Óleos [29], os reagentes b-h foram adquiridos da empresa Sigma-Aldrich, os reagentes i-l foram adquiridos da empresa LabSynth, e a Solução de Wijs pela empresa Dinâmica Química:

- a. Óleo de patauá (OP)
- b. Amberlite-IR-120 (98%);
- c. Ácido perclórico (HClO_4 , 70%);
- d. Ácido acético (AA, 99%);
- e. Hidrogenoftalato de potássio (>99,5%);
- f. Carbonato de sódio (Na_2CO_3 , >99%);
- g. Sulfato de magnésio anidrido (MgSO_4 , 98%);
- h. Clorofórmio deuterado (CDCl_3 , 99,8%);
- i. Acetona (99,5%);
- j. Tolueno (99,5%);
- k. Peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 50%);
- l. Clorofórmio (CHCl_3 , >99%);
- m. Solução de Wijs (ICl em ácido acético, 99%).

1.2.2 Síntese dos monômeros – epoxidação

A reação de epoxidação do óleo de patauá seguiu a metodologia descrita para o óleo de baru [30]. As proporções utilizadas entre os reagentes $C=C$: H_2O_2 : AA foram 1:6:1. A Figura I-4 ilustra o esquema reacional de epoxidação. Inicialmente, 15,0 g de OP, 4,0 mL de AA e 1,5 g de Amberlite IR-120 (catalisador heterogêneo) foram depositados em um balão de fundo redondo com uma barra magnética. Em seguida, a mistura reacional foi agitada por 30 minutos a 60 °C, em um chapa de aquecimento com agitação e com isolamento de base de alumínio utilizada para homogeneização térmica. Em seguida, 20,5 mL de peróxido de hidrogênio (50% v/v) foram adicionados ao meio reacional e a reação foi mantida a 60 °C em refluxo por 3 horas. Ao término da reação, o produto bruto foi filtrado (recuperando o catalisador) e adicionado a um funil de separação para separação da fase orgânica da fase aquosa, adicionando-se 10 mL de acetato de etila para facilitar a separação. Posteriormente, para retirar o ácido acético e peróxido de hidrogênio residual da fase orgânica, adicionou-se carbonato de sódio 0,1 M aos poucos ao produto final, até atingir um pH neutro de 7,0, utilizando-se fitas de papel de pH universal para acompanhar a medição de pH. Por conseguinte, o produto neutralizado foi separado e a fase orgânica foi transferida para um Erlenmeyer, onde sulfato de magnésio foi adicionado para a retirada de água residual. Por conseguinte, o produto foi filtrado para a retirada total do sulfato de magnésio. A fase orgânica foi então concentrada por rotaevaporação, até total evaporação do solvente presente (guardado para reutilização), obtendo-se o produto final, como um líquido incolor, que solidifica à temperatura ambiente para formar um composto branco com aspecto de graxa. Finalmente, o produto (óleo de patauá epoxidado – OPE) foi condicionado em frascos de polipropileno para posterior caracterização. Por fim, repetiu-se a síntese para a proporção 1:6:0,5 (OPE1) com o tempo de 3 horas, para um aprimoramento da reação.



Fonte: autora

1.2.3 Caracterização

1.2.3.1 Titulações: índice de peróxido (PV), índice de acidez (FFA), índice de iodo (IV) e quantificação de epóxido (EV)

Os valores de PV, FFA, IV, EV foram determinados por métodos titulométricos, os quais são descritos pelas normas: AOCS Cd 8-53, AOCS 3D-63, ASTM D554-15 e ASTM D1652-11, respectivamente [31-34]. Todas as titulações foram realizadas em triplicata.

1.2.3.2 Espectroscopia na região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis)

Os espectros de absorção foram obtidos em um espectrofotômetro SpectraMax M2 (Molecular Devices), utilizando uma cubeta de quartzo em temperatura ambiente. O solvente utilizado para todas as análises foi o acetato de etila e a concentração de produto final foi de 1,0 mg mL⁻¹.

1.2.3.3 Espectroscopia 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 (RTA) com cristal de diamante. A varredura do espectro foi de 400 até 4000 cm⁻¹ (com resolução de 4 cm⁻¹).

1.2.3.4 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio (RMN - ¹H) e carbono (RMN - ¹³C)

Os espectros de ressonância magnética nuclear foram obtidos no espectrômetro Ascend III HD 600 (600 MHz, Bruker) solubilizando-se aproximadamente 7 mg de amostra em clorofórmio deuterado (CDCl₃).

O IV também pode ser calculado via análise ¹H-NMR pela Eq. (1),

$$IV = \frac{12691 \times K}{(120 + 701,3 + 6,006K)} \quad \text{Eq. (1.1)}$$

onde K é a área de integração dos hidrogênios vinílicos a 5,3 ppm [35].

Além disso, a porcentagem de cada ácido graxo (saturado, oleico, linoleico e linolênico) presente no óleo de patauá foi calculada por ¹H-NMR seguindo a literatura [36]

1.2.3.5 Termogravimetria - Análise Térmica Diferencial Simultâneas (TG-DTA)

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 10 mg. O equipamento foi ajustado para uma razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, utilizando vazão de ar seco de 70 mL min⁻¹. O intervalo de temperatura da análise foi de 30 a 800 °C.

1.2.3.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

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 µL). Ajustou-se o equipamento para uma razão de aquecimento de 10 °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 °C a 150 °C.

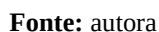
1.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

1.3.1 Índice de iodo (IV), índice de peróxido (PV), ácidos graxos livres (FFA)

Seguindo os métodos mencionados anteriormente, foi determinado a quantidade de ácido graxo livre (FFA), milimoles de peróxido de oxigênio (PV) e média de ligação dupla pelo índice de iodo (IV) presentes no óleo de patauá. É importante conhecer esses valores, pois o óleo pode sofrer alterações em sua estrutura com o tempo. Os FFAs podem ser formados por oxidação ou hidrólise, sendo esta a principal reação, em que a reação entre a água e o óleo de pode levar a um aumento de acidez. Pela reação de oxidação, há incorporação de peróxido na estrutura do óleo, podendo ser determinado pelo PV. Além disso, o IV determina a quantidade de duplas ligações presentes no óleo vegetal devido a incorporação de iodo na estrutura [37]. A Figura I-5 ilustra os mecanismos de reações para as titulações mencionadas.

Os resultados para FFA e PV e IV foram $4,1587 \pm 0,0001$ mg KOH por grama de óleo, $4,8430 \pm 0,0001$ mmol de H₂O₂ por kg de óleo e $65,1423 \pm 0,0001$ g de I₂ por 100 g de óleo vegetal, respectivamente, indicando que a cada 100 g de óleo contém $0,2566 \pm 0,0001$ mol de ligações duplas. Estes valores foram diferentes ao encontrado na literatura. De Oliveira *et al.* (2019) obteve FFA de $43,2 \pm 0,3$ mg KOH g⁻¹ e IV de $76,7 \pm 1,7$ g I₂ g⁻¹ [38]. Dos Santos *et al.* (2020) determinou FFA de $1,40 \pm 0,09$ mg KOH g⁻¹ e PV de $9,64 \pm 3,58$ mEq kg⁻¹ ¹<https://doi.org/10.1590/fst.01619> [13]. Esses valores podem sofrer alterações dependendo do local de plantio e tipo de extração [27]. De acordo com o fornecedor (Mundo dos Óleos), o óleo de patauá é de procedência nacional (Brasil) e sua extração foi realizada por prensagem a frio, método em que há maior preservação das propriedades e componentes do óleo, comparado a outros métodos de extração. Além disso, os valores máximos aceitáveis de FFA e PV são 5 mg KOH.g⁻¹ e 10 mEq.kg⁻¹, respectivamente, e o IV deve estar entre 65 a 86 gI₂ g⁻¹ (anexo I). Neste sentido, o óleo de patauá utilizado está dentro dos parâmetros de qualidade.

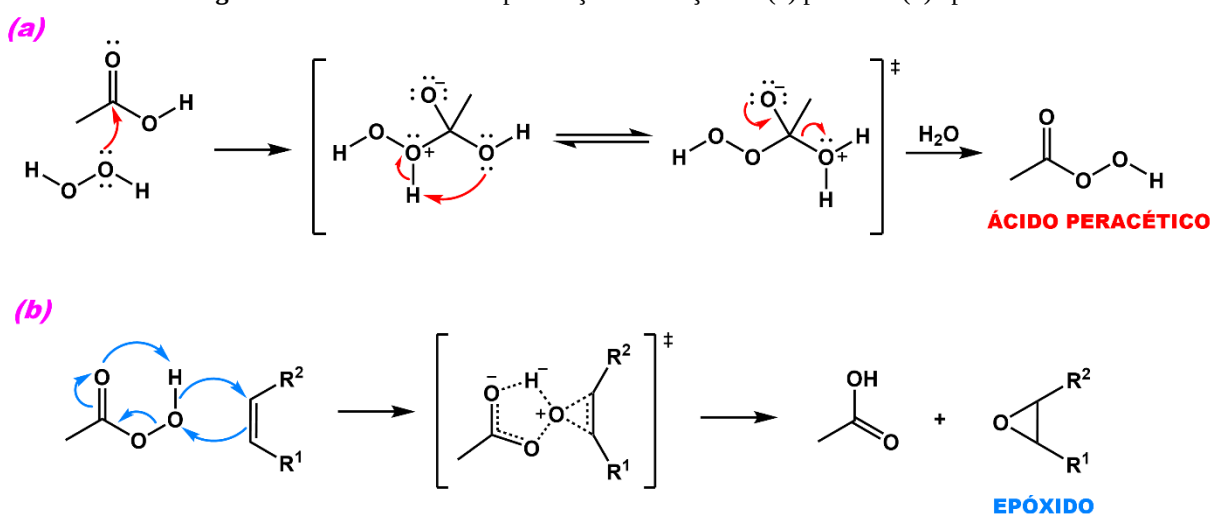
a)



15

sentido, inicialmente ocorre a formação do ácido peracético (Figura I-6a), em que os elétrons livres do oxigênio presente no peróxido de hidrogênio atacam o carbono carbonílico do ácido acético, liberando água para estabilização da estrutura. Em seguida, a insaturação nucleofílica presente no óleo vegetal atacam a ligação O-O do ácido peracético, obtendo-se uma nova ligação carbonílica (Figura I-6b). Os elétrons da ligação O-H fazem uma nova ligação C-O e os elétrons da antiga ligação carbonílica abstraem o hidrogênio, atingindo um estado de transição. Por fim, ocorre a formação de um éter cíclico (epóxido) [15,39,40].

Figura I- 6. Mecanismo de epoxidação: formação do (a) perácido (b) epóxido

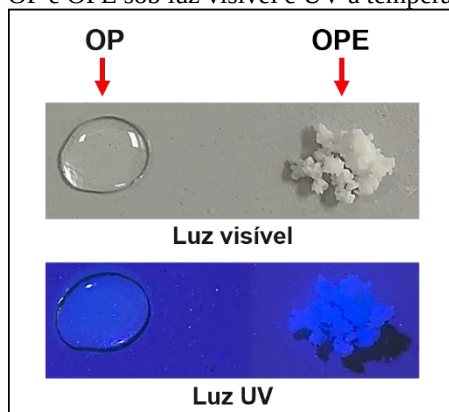


Fonte: autora

A quantificação de epóxi mostra o grau de conversão das duplas ligações, presentes nos ácidos graxos do óleo vegetal, pela incorporação do oxigênio. Verificou-se que o OPE1 e OPE apresentaram 3,9% e 4,1% em massa de oxigênio, respectivamente. Isso significa que o OPE1 e OPE possuem 3,9 g e 4,1 g de oxigênio por 100 g de óleo epoxidado, respectivamente. Dividindo esses valores pela massa atômica do oxigênio, obteve-se a quantidade molar de oxigênio para o OPE1 ($0,2437 \pm 0,0005$ mol) e OPE ($0,2562 \pm 0,0001$ mol). Este é um parâmetro importante a se conhecer em química de polímeros, pois diferentes quantidades de epóxido podem fornecer diferentes propriedades físicas no polímero final [35]. Ainda, pode-se fazer a razão do número de mol de oxigênio pelo número de mol de ligações duplas (IV), com o intuito de determinar o grau de conversão das insaturações em grupos epóxi. Sendo assim, o OPE1 e o OPE apresentaram conversões de 94,9% e 99,8%, respectivamente. Contudo, a determinação precisa do grau de conversão é obtida por análise RMN - ^1H , que será discutida a diante.

Na Figura I-7, observa-se que o OP (sob luz visível e a temperatura ambiente) é amarelado e líquido, indicando que uma grande parte de sua estrutura é composta por ácidos graxos insaturados. Logo após a epoxidação do óleo, observou-se que ele é líquido, contudo, após atingir a temperatura ambiente, ocorreu a solidificação devido que agora o óleo possui apenas cadeias saturadas, além da presença de éteres cíclicos (anéis epóxi), a qual induz um impedimento estérico, restringindo a flexão ou torção da cadeia [41]. Também verificou-se que tanto o triglicerídeo quanto o epóxido não foram luminescentes quando expostos à luz UV.

Figura I- 7. OP e OPE sob luz visível e UV a temperatura ambiente

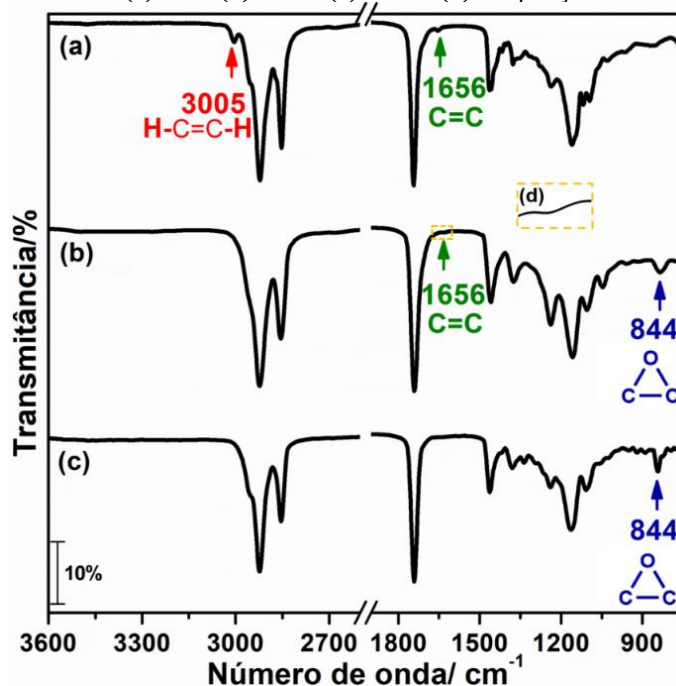


Fonte: autora

1.3.4 Espectroscopia: MIR, RMN - ^1H , RMN - ^{13}C e UV-Vis

Os espectros MIR para óleo de pataú puro e epoxidado são ilustrados na Figura I-8. No espectro do OPE (Figura I-8c), verificou-se o desaparecimento da banda em 1656 cm^{-1} (seta verde) associado ao estiramento da dupla ligação do alceno presente nos ácidos graxos insaturados do óleo vegetal (Figura I-8a); esta mudança é esperada devido ao consumo da ligação dupla para formação do grupo epóxi. Consequentemente, a banda referente ao estiramento do hidrogênio vinílico em 3005 cm^{-1} (seta vermelha) também desaparece. A banda referente à formação do anel epóxi pode ser observada entre 823 e 844 cm^{-1} (seta azul). A banda do anel epóxi também foi verificado no espectro do OPE1 (Figura I-8b), contudo verificou-se um ombro em 1656 cm^{-1} (ampliação Figura I-8d) evidenciando que ainda existem insaturações no óleo. Isso ocorre, pois, a etapa mais lenta na reação de Prilezhaev é a formação do ácido peracético; assim, aumentar as quantidades de peróxido de hidrogênio e ácido acético contribui para uma conversão mais eficiente [30].

Figura I- 8. Espectros MIR do (a) OP e (b) OPE1 (c) OPE e (d) Ampliação do estiramento em 1656 cm^{-1}



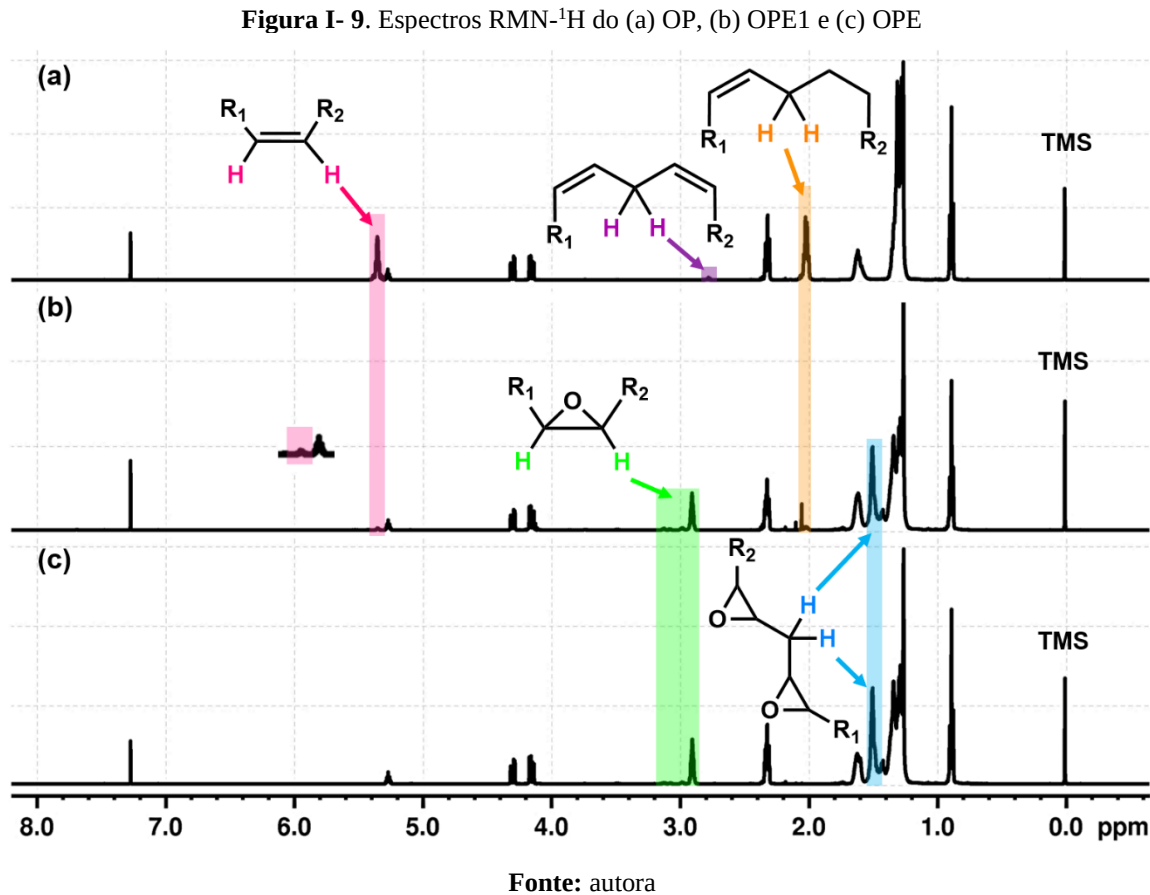
Fonte: autora

Os resultados obtidos pelos espectros de MIR, foram confirmados pelos espectros de RMN- ^1H . Os hidrogênios vinílicos no óleo de patauá (Figura I-9a) ocorrem como um sinal multiplete a 5,34 ppm (destacado em rosa). Além disso, o tripleto em 2,77 ppm ($^2J = 6,8\text{ Hz}$) está associado a hidrogênios ligados a um carbono entre dois alcenos no ácido linoleico (marcado em violeta), enquanto o deslocamento químico em 2,04 ppm ($^2J = 12,3\text{ Hz}$) é atribuído aos hidrogênios alílicos de cadeias monossaturadas (marcado em laranja) [35].

Usando a Eq. (1.1), também foi obtido um valor IV de 65,13 g de I_2 por 100 g de óleo vegetal. Este resultado é muito semelhante ao resultado obtido pelo método de Wijs ($65,1423 \pm 0,0001$ g de I_2 por 100 g de óleo).

Verificou-se no espectro RMN- ^1H do OPE1 (Figura I-9b) que a conversão de ligações duplas em epóxidos, não é completa, devido ao deslocamento químico em 5,34 ppm e 2,04 ppm, devido a menor quantidade de ácido acético e, consequente formação mais lenta do ácido peracético, obtendo-se um IV de 6,37 g de I_2 por 100 g de óleo e conversão de 97,1%. Além disso, o aparecimento dos sinais com deslocamento químico entre 2,9 ppm e 3,2 ppm (destacado em verde) e 1,55 ppm (destacado em azul) estão relacionados a hidrogênios ligados a carbonos de anéis epóxidos [35]. Por fim, verificou-se que OPE apresentou uma conversão das insaturações em grupos epóxidos $>99,9\%$ devido ao completo desaparecimento dos sinais com deslocamento químico em 5,34 ppm, 2,77 ppm e 2,04 ppm e aparecimento dos sinais em 1,55

ppm e entre 3,2 e 2,9 ppm (Figura I-9c). Os espectros RMN-¹H ampliados do OP e OPE são ilustrados nas Figuras A-1 e A-2, respectivamente.



As diferentes quantidades cadeias de ácidos graxos presentes no OP foram calculadas por meio de análise de RMN-¹H (Tabela I-3), determinando a quantidade de ácidos saturados (S), ácido oleico (O), ácido linoleico (L) e ácido linolênico (Ln) e comparadas com os valores encontrados na literatura [13,28,42-44].

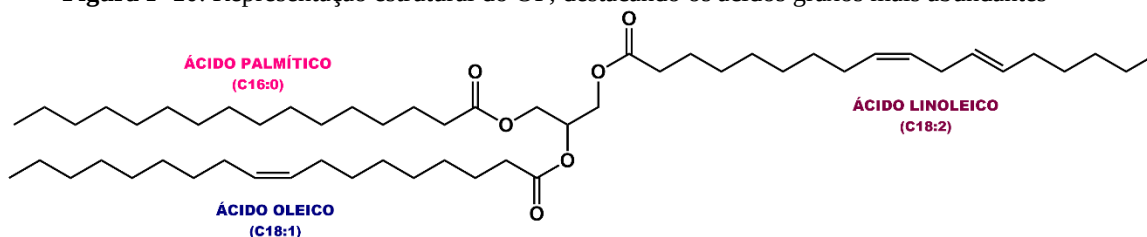
Tabela I- 3. Porcentagens de ácidos graxos saturados e insaturados no óleo de patauá

Amostra	S%	O% (C18:1)	L% (18:2)	Ln% (C18:3)
OP – este trabalho	19,43	71,24	8,69	0,62
Hernández <i>et al.</i> (2009)	17,43	78,91	2,92	0,71
Rodrigues <i>et al.</i> (2010)	14,23	76,70	3,90	0,10
Oliveira <i>et al.</i> (2017)	16,41	78,32	4,76	0
dos Santos <i>et al.</i> (2020)	19,27	71,79	4,72	0,51
Pereira <i>et al.</i> (2020)	22,01	74,18	5,97	0,51

Fonte: [13,28,42-44]

A maior parte da cadeia triglicéridica é composta por ácidos graxos monoinsaturados (71,24%). Isso explica porque o OPE é um sólido à temperatura ambiente. A cadeia de ácido oleico epoxidado (C18:1) pode ter uma interação física da cadeia graxa com outras cadeias de ácido oleico facilitada devido a sua estrutura linear. Dos Santos *et al.* (2020) apresentou uma quantidade similar de ácido oleico no óleo de pataúá (71,79%), contudo Hernández *et al.* (2009) reportou 78,91% de ácido oleico [13,42]. Vale ressaltar que os óleos vegetais utilizados nestes trabalhos são provenientes de diferentes regiões (Brasil e Venezuela, respectivamente), que possuem diferentes climas, condições de plantio da palma, colheita, método de extração que influencia nas propriedades finais do óleo, além de determinarem as quantidades de ácido graxo por cromatografia [27]. Por fim, uma estrutura principal para o OP foi sugerida com base na literatura e resultados obtidos por RMN-¹H (Figura I-10).

Figura I- 10. Representação estrutural do OP, destacando os ácidos graxos mais abundantes

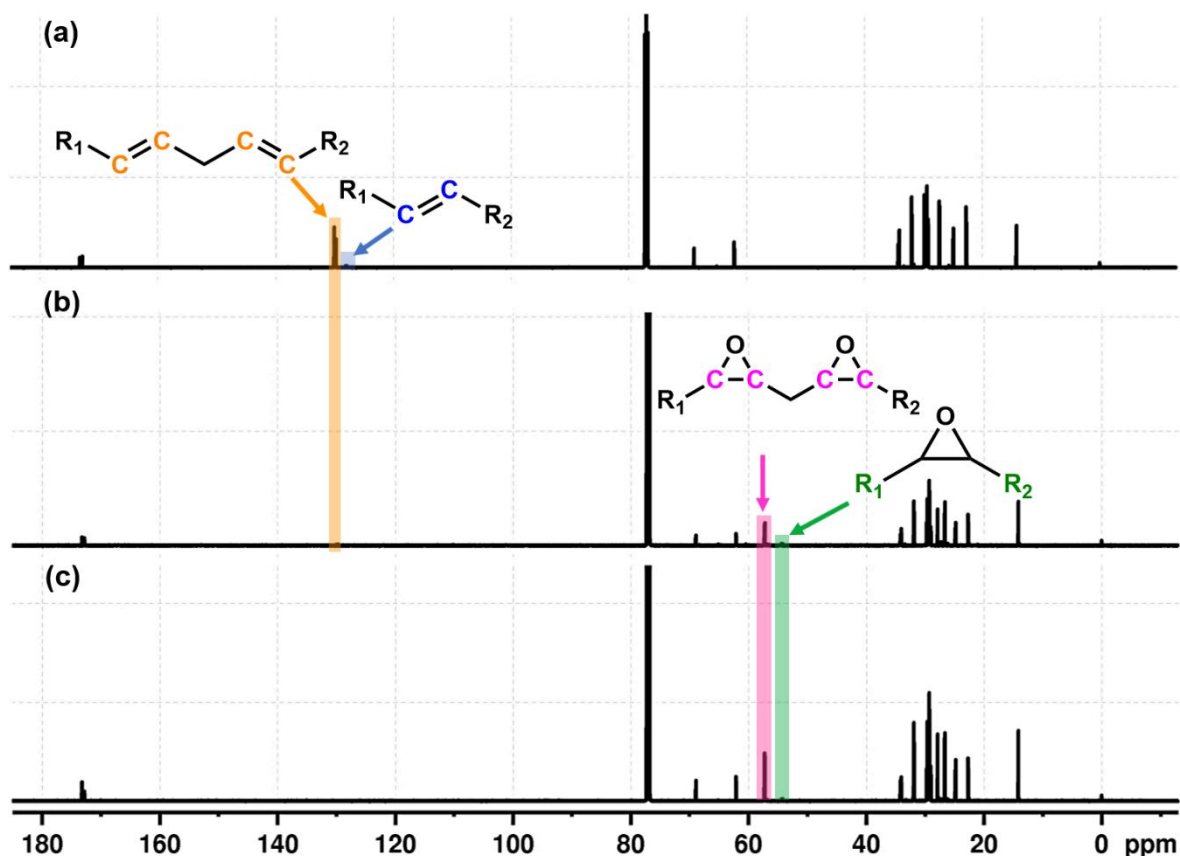


Fonte: autora

O espectro de RMN-¹³C para amostras de OP e OPE são ilustrados na Figura I-11. No espectro para OP (Figura I-11a) foram observados cinco sinais com deslocamento químico entre 129 e 132 ppm, que estão relacionados aos carbonos do alceno. Os dois primeiros sinais com deslocamento químico em 129,67 ppm e 129,70 ppm (destacado em azul) estão associados aos carbonos da cadeia oleica (C18:1), enquanto os sinais com deslocamento químico em 129,97, 130,01 e 130,22 ppm (destacado em laranja) estão associados aos carbonos do alceno na cadeia do ácido linoleico (C18:2). Após a reação de epoxidação, os sinais de carbono da insaturação da cadeia do ácido linoleico diminuíram, mas permaneceram, evidenciando que a reação de epoxidação não foi completa para o OPE1 (Figura I-11b). Já para o OPE (Figura I-11c), os sinais associados aos carbonos insaturados não foram observados. Para ambos os óleos epoxidados, cinco novos sinais foram detectados com deslocamento químico entre 54 e 58 ppm. Os sinais em 54,18 ppm e 54,36 ppm (destacado em verde) são associados aos carbonos

do anel epóxido presentes na cadeia do ácido oleico e os sinais em 57,02, 57,17 e 57,22 ppm (destacado em rosa), associados aos carbonos do epóxido na cadeia do ácido linoleico [45].

Figura I- 11. Espectros RMN-¹³C do (a) OP, (b) OPE1 e (c) OPE

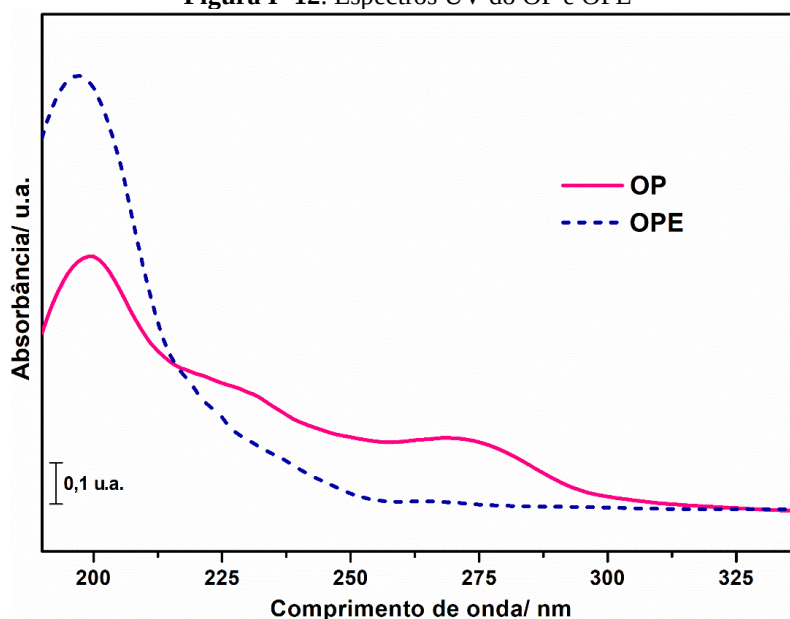


Fonte: autora

Baseado nos resultados obtidos a partir das análises titulométrica (EV) e espectroscópicas (MIR e RMN), determinou-se a proporção 1:6:1 (C=C : H₂O₂ : HAc) como a para a rota sintética ideal devido sua maior conversão comparado a proporção 1:6:0,5. Tendo isso em vista, as demais análises foram realizadas apenas para o OP e OPE.

A Figura I-12 exhibe os espectros UV-Vis do OP e OPE. O OP exhibe absorções na região do UV, em que a banda larga em 272 nm e um ombro em 229 nm são associados às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ das ligações C=C presentes nas cadeias de ácidos oleico e linoleico, e a banda de maior intensidade ($\lambda_{\text{max}} = 200$ nm) está relacionada à transição proibida $n \rightarrow \pi^*$ que ocorre no grupo carbonila (C=O) presente no éster de glicerol-ácido graxo. Após a epoxidação, as absorções associadas as transições de alkenos desapareceram e a banda em 200 nm permaneceu em maior intensidade para as transições $n \rightarrow \pi^*$ (C=O) e $n \rightarrow \sigma^*$ (R-O-R) [45].

Figura I- 12. Espectros UV do OP e OPE



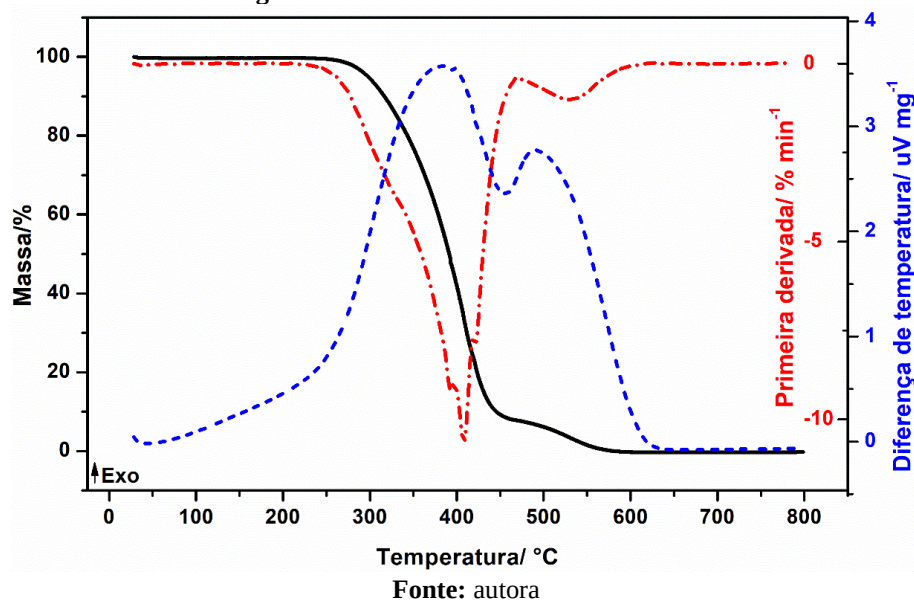
Fonte: autora

1.3.5 TG-DTA

As curvas TG/DTG-DTA para o OP são ilustradas na Figura I-13. Pelas curvas TG/DTG verificou-se que óleo é estável até 238 °C, o qual é maior do que reportado por Santos *et al.* (2020) com estabilidade de 150 °C. Vale ressaltar que o autor realizou a extração do óleo por prensa hidráulica e utilizou condições de análise e equipamento diferentes (Shimadzu-DTG-60 H, fluxo 60 mL min⁻¹ ar, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, cadinho de alumina e 5 mg) [13]. Além disso, Santos *et al.* (2020) relatou uma maior quantidade de ácidos graxos insaturados, sendo este um fator inversamente proporcional a estabilidade térmica do óleo devido ao ataque do gás oxigênio aos hidrogênios alílicos e consequente formação de peróxidos [46-48].

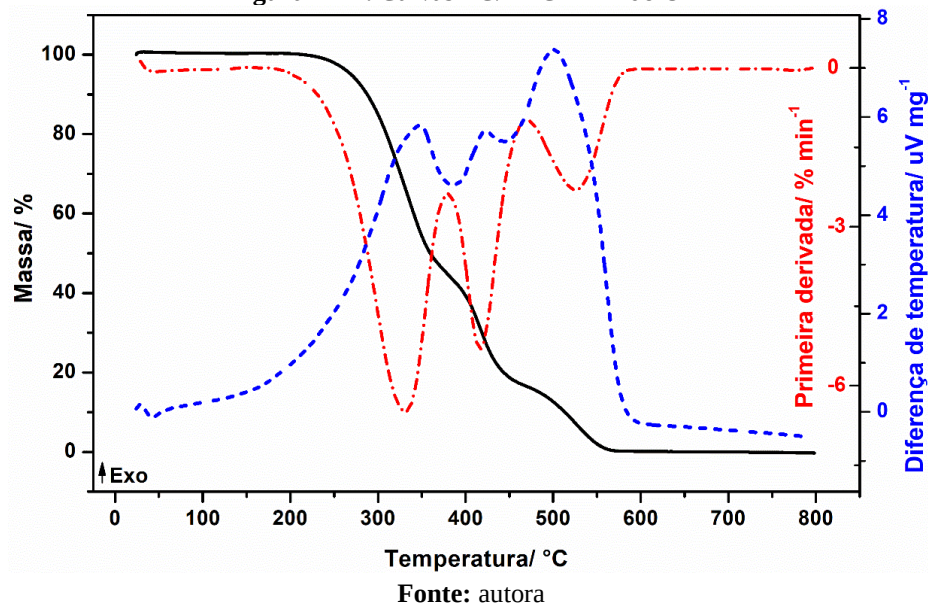
Pela curva TG, observou-se duas etapas de perda de massa para o OP. Contudo, pela curva DTG verificou-se que na primeira etapa ocorrem ao mínimo duas etapas consecutivas. A sobreposição dos eventos nesta etapa do óleo vegetal ocorreu entre 238 °C e 470 °C ($\Delta m = 91,9\%$) está relacionada ao evento exotérmico na curva DTA em 384 °C devido a decomposição complexa das cadeias dos ácidos graxos insaturados (mono e poli). A segunda etapa de perda de massa ocorreu entre 470 °C e 618 °C ($\Delta m = 8,1\%$), associada ao pico exotérmico na curva DTA em 491 °C, e é explicada pelo processo final de oxidação das cadeias insaturadas residuais e degradação das cadeias saturadas do OP [13,49].

Figura I- 13. Curvas TG/DTG-DTA do OP



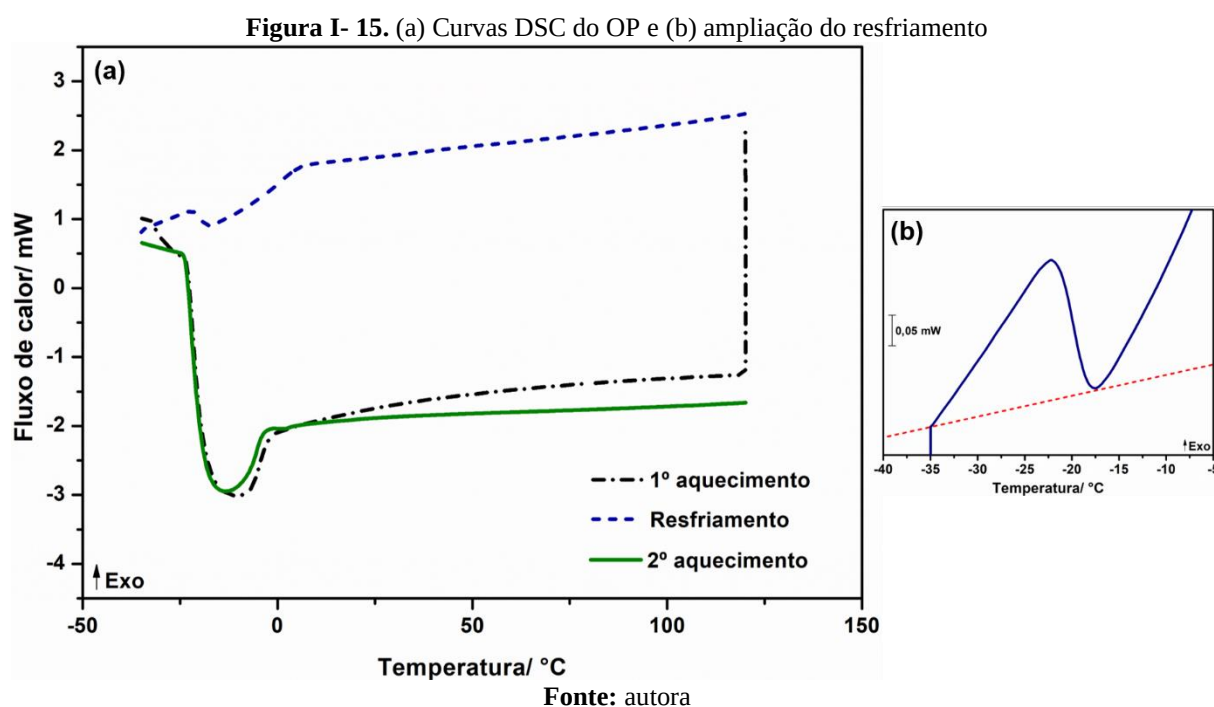
Já pelas curvas TG/DTG do OPE (Figura I-14), verificou-se três etapas de decomposição e que sua estabilidade térmica (210 °C) foi menor comparado ao OP. Isso ocorreu devido que primeira etapa de decomposição, ocorrida entre 210 °C e 380 °C ($\Delta m = 55,9\%$), é iniciada pelos anéis epóxidos (evento exotérmico na DTA em 347 °C). A segunda etapa de perda de massa ocorreu entre 380 °C e 470 °C ($\Delta m = 27,8\%$) devido a decomposição das cadeias mono e poliinsaturadas (evento na DTA em 423 °C). Por fim, a terceira etapa de decomposição ocorreu entre 470 °C e 580 °C ($\Delta m = 16,3\%$), associada ao pico exotérmico na curva DTA em 502 °C, devido a oxidação e degradação das cadeias residuais do óleo [45].

Figura I- 14. Curvas TG/DTG-DTA do OPE



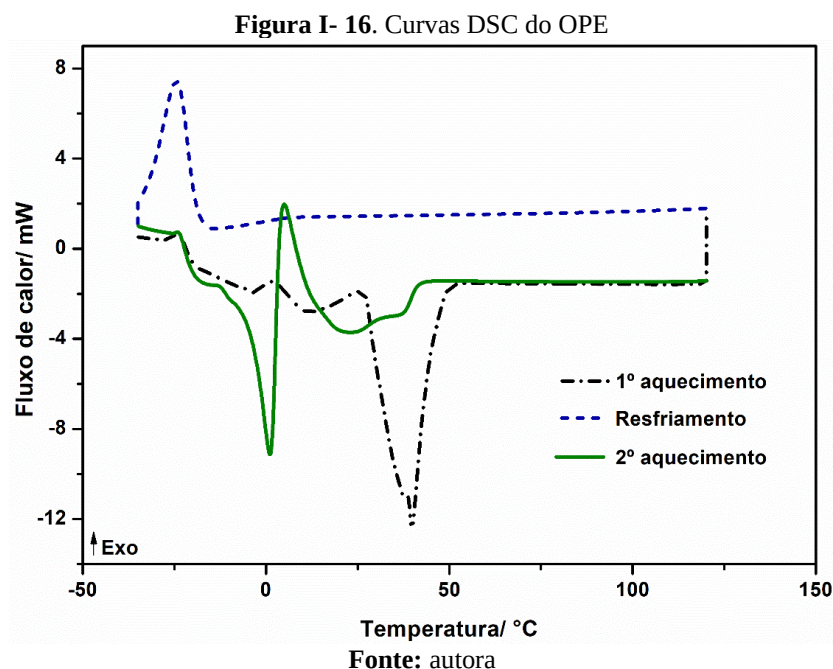
1.3.6 DSC

A Figura I-15a apresenta a curva DSC do OP. No primeiro aquecimento verificou-se um evento endotérmico ($T_p = -11,4\text{ °C}$ e $\Delta H = 27,4\text{ J g}^{-1}$) que pode ser atribuído a fusão do óleo. No resfriamento observou-se um pequeno evento exotérmico (ampliado na Figura I-15b) associado a cristalização do OP ($T_p = -22,1\text{ °C}$ e $\Delta H = 1,6\text{ J g}^{-1}$). Já o evento endotérmico observado no segundo aquecimento ($T_p = -13,2\text{ °C}$ e $\Delta H = 25,1\text{ J g}^{-1}$) foi muito similar ao observado no primeiro ciclo, indicando a fusão da amostra.



No primeiro aquecimento do OPE (Figura I-16) observaram-se três eventos endotérmicos consecutivos, diferentemente do OP que apresentou apenas um em temperatura subambiente. Estes eventos podem ser atribuídos a fusão do OPE, que ocorre em etapas devido a diferença de polaridade das cadeias saturadas das cadeias que contém os anéis epóxidos. Como resultado, as cadeias saturadas, que apresentam menor interação intermolecular fundem a temperaturas mais baixas, e aparecem em dois picos resultante das diferentes cadeias de ácido graxo saturadas que se ligam ao óleo ($T_{pF1} = -3,5\text{ °C}$ $\Delta H_{F1} = 14,3\text{ J g}^{-1}$ e $T_{pF2} = 11,8\text{ °C}$ $\Delta H_{F2} = 9,8\text{ J g}^{-1}$); enquanto que o terceiro evento é resultante da fusão das cadeias epoxidadas ($T_{pF3} = 39,8\text{ °C}$ e $\Delta H_{F3} = 77,6\text{ J g}^{-1}$), que demandam mais energia para fundir devido ao maior empacotamento das cadeias [45,49]. No resfriamento, observou-se dois eventos exotérmicos ($T_{pC1} = 5,7\text{ °C}$ e $\Delta H_{C1} = 0,4\text{ J g}^{-1}$, $T_{pC2} = -24,5\text{ °C}$ e $\Delta H_{C2} = 32,5\text{ J g}^{-1}$) associados a cristalização da amostra. O segundo aquecimento resulta nos mesmos processos observados no primeiro

aquecimento, exceto por uma transição de fase ocorrida entre as fusões do óleo epoxidado. Esse comportamento complexo também foi observado nas curvas DSC do óleo de baru epoxidado [30].



1.4 CONCLUSÃO

Com base nos espectros de RMN - ^1H verificou-se que o óleo de pataúá é constituído majoritariamente por ácidos graxos insaturados (80,55%) e que estas insaturações apresentam conversões > 99% em anéis epóxidos após 3 h de reação utilizando um catalisador heterogêneo, que pode ser recuperado ao final da reação. Devido a maiores conversões, determinou-se a proporção 1:6:1 ($\text{C}=\text{C} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{HAc}$) como rota sintética ideal.

Além disso, foi observado nas curvas TG-DTA que a estabilidade do OP é maior que o OPE e verificou-se que, quanto maior a quantidade de insaturações na cadeia do óleo, menor a estabilidade da amostra. As curvas DSC elucidaram as temperaturas de fusão, cristalização, bem como as entalpias envolvidas em cada processo. O OPE apresentou comportamento térmico complexo, exibindo processos de fusão e transição sólido-sólido.

Por conseguinte, foi demonstrado a epoxidação para um óleo que ainda não tinha sido submetido a esta síntese, seguindo-se os Princípios da Química Verde e ODS, evidenciando seu potencial para ser substituto ao óleo de soja. Neste sentido, o monômero sintetizado será utilizado na produção de polímeros.

1.5 REFERÊNCIAS

- [1] HUH, T.; KIM, Y. Y. Triangular Trajectory of Sustainable Development: Panel Analysis of the OECD Countries. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 18, n. 5, p. 2374, 2021.
- [2] SAVITSKAYA, T. et al. Green Chemistry and Sustainable Development. In: **Green Chemistry**. Singapore: Springer Nature, 2021. p. 107–123.
- [3] POPP, J. et al. Bioeconomy: Biomass and biomass-based energy supply and demand. **New Biotechnology**, v. 60, p. 76–84, 2021.
- [4] BIERMANN, U. et al. Fatty Acids and their Derivatives as Renewable Platform Molecules for the Chemical Industry. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 60, n. 37, p. 20144–20165, 2021.
- [5] METZGER, J. O.; HÜTTERMANN, A. Sustainable global energy supply based on lignocellulosic biomass from afforestation of degraded areas. **Naturwissenschaften**, v. 96, n. 2, p. 279–288, 2008.
- [6] IMPACTFUL INSIGHTS. **Vegetable Oil Market Report by Oil Type (Palm Oil, Soybean Oil, Sunflower Oil, Canola Oil, Coconut Oil, Palm Kernel Oil), Application (Food Industry, Biofuels, and Others), and Region 2024-2032**. Disponível em: <<https://www.imarcgroup.com/vegetable-oil-processing-plant>>. Acesso em: 16 jan. 2024.
- [7] OILS & FATS INTERNATIONAL (ED.). **Vegetable oil production in 2023/24 expected to be up on previous year**. Disponível em: <<https://www.ofimagazine.com/news/vegetable-oil-production-in-2023-24-expected-to-be-up-on-previous-year>>. Acesso em: 15 jan. 2024.
- [8] SOVOVÁ, H. Modeling of the Triacylglycerol Stereospecific Composition of Vegetable Oils: I. Comparison of Models for Triacylglycerol Assembly. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 124, n. 3, p. 2000392, 2021.
- [9] COGLIANO, T. et al. ¹H NMR-based analytical method: A valid and rapid tool for the epoxidation processes. **Industrial Crops and Products**, v. 186, n. 115258, 2022.
- [10] DOUVARTZIDES, S. L. et al. Green Diesel: Biomass Feedstocks, Production Technologies, Catalytic Research, Fuel Properties and Performance in Compression Ignition Internal Combustion Engines. **Energies**, v. 12, n. 5, p. 809, 2019.
- [11] FABISZEWSKA, A. U.; BIAŁECKA-FLORJAŃCZYK, E. Factors influencing synthesis of extracellular lipases by *Yarrowia lipolytica* in medium containing vegetable oils. **Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences**, v. 04, n. 03, p. 231–237, 2015.

- [12] SHARMA, B. K. et al. Lubricant properties of Moringa oil using thermal and tribological techniques. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 96, n. 3, p. 999–1008, 2009.
- [13] SANTOS, O. V. DOS et al. Evaluation of quality parameters and chromatographic, spectroscopic, and thermogravimetric profile of Patauá oil (*Oenocarpus bataua*). **Food Science and Technology**, v. 40, p. 76–82, 2020.
- [14] EWUNIE, G. A. et al. Factors affecting the potential of *Jatropha curcas* for sustainable biodiesel production: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 137, n. 110500, 2021.
- [15] MOSER, B. R. et al. A review of fatty epoxide ring opening reactions: Chemistry, recent advances, and applications. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 99, n. 10, p. 801–842, 2022.
- [16] GONZÁLEZ-BENJUMEA, A. et al. High Epoxidation Yields of Vegetable Oil Hydrolyzates and Methyl Esters by Selected Fungal Peroxygenases. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 8, 2021.
- [17] LTD, M. D. F. **Epoxidized Soybean Oil Market Size 2023-2028**. Disponível em: <<https://www.marketdataforecast.com/market-reports/epoxidized-soybean-oil-market>>. Acesso em: 23 maio. 2023.
- [18] BODAGHI, A. An overview on the recent developments in reactive plasticizers in polymers. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 31, n. 3, p. 355–367, 2019.
- [19] RÂPĂ, M. et al. Bio-Based Plasticizers for Polyvinylchloride (PVC). In: VISAKH, P. M.; DARIE-NITA, R. N. (Eds.). **Polyvinylchloride-based Blends**. [s.l.] Springer, 2022. p. 137–157.
- [20] KUMAR, S. Recent Developments of Biobased Plasticizers and Their Effect on Mechanical and Thermal Properties of Poly(vinyl chloride): A Review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 27, p. 11659–11672, 2019.
- [21] CHEN, J. et al. Synthesis and application of environmental soybean oil-based epoxidized glycidyl ester plasticizer for poly(vinyl chloride). **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 119, n. 5, p. 1600216–1600216, 2017.
- [22] WANG, P.; LI, X.; CAHOON, E. B. Biotechnological Improvement of Soybean Oil for Lubricant Applications. In: RUDNICK, L. R. (Ed.). **Synthetics, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants**. Boca Raton: CRC Press, 2020.
- [23] OLIVEIRA, M. DO S. P.; OLIVEIRA, N. P.; DOMINGUES, A. F. N. Espécies Alimentícias Nativas da Região Norte: *Oenocarpus bataua* (Patauá). In: CORADIN, L.;

- CAMILLO, J.; VIEIRA, I. C. G. (Eds.). **Espécies nativas da flora brasileira de valor econômico atual ou potencial: plantas para o futuro: região norte**. Brasília, DF: MMA, 2022. p. 379–393.
- [24] MUSHTAQ, M. *et al.* Seje (*Oenocarpus/Jessenia bataua*) Palm Oil. **Fruit Oils: Chemistry and Functionality**, p. 883-898, 2019.
- [25] SMITH, N. *Oenocarpus bataua*. In: **Palms and People in the Amazon**. Cham: Springer, 2014. p. 401–412.
- [26] GUARÍN, J. R.; DEL VALLE, J. I.; SIERRA, C. A. Establishment phase, spatial pattern, age, and demography of *Oenocarpus bataua* var. *bataua* can be a legacy of past loggings in the Colombian Andes. **Forest Ecology and Management**, v. 328, p. 282–291, 2014.
- [27] MONTUFAR, R. *et al.* *Oenocarpus bataua* Mart. (Arecaceae): Rediscovering a Source of High Oleic Vegetable Oil from Amazonia. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 82, n. 2, 2010.
- [28] PEREIRA, E. *et al.* Deacidification of Amazonian Pracaxi (*Pentaclethra macroloba*) and Patawa (*Oenocarpus bataua*) oils: experimental and modeling of liquid-liquid extraction using alcoholic solvents. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 37, n. 4, p. 783-794, 2020.
- [29] MUNDO DOS ÓLEOS - COMERCIO VAREJISTA DE PRODUTOS NATURAIS LTDA. **Óleo de Patauá**. Disponível em: <<https://www.mundodosoleos.com/products/oleo-de-patua?variant=31299859447926>>. Acesso em: 29 maio. 2023.
- [30] MAGRI, R. *et al.* Epoxidation reaction in promising Brazilian biomass: decreased time and catalyst loading to produce renewable monomers. **Journal of Polymer Research**, v. 28, n. 9, p. 343, 2021.
- [31] ASTM D554-15. Standard Test Method for Determination of the Iodine Value of Fats and Oils.
- [32] AOCS Cd 8-53. Peroxide Value: Acetic Acid-Chloroform Method.
- [33] AOCS 3D-63. American Oil Chemists' Society, AOCS Official Method Cd 8d-63 In *Official Methods and Recommended Practices of the AOCS*; Firestone, D., ed.; AOCS: Champaign, USA, 1973.
- [34] ASTM D1652-11. Standard Test Method for Epoxy Content of Epoxy Resins.
- [35] ALARCON, Rafael T. *et al.* Spectroscopic characterization and thermal behavior of baru nut and macaw palm vegetable oils and their epoxidized derivatives. **Industrial Crops And Products**, v. 154, p. 112585-112591, 2020.

- [36] GUILLÉN, M. D.; RUIZ, A. Rapid simultaneous determination by proton NMR of unsaturation and composition of acyl groups in vegetable oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 105, n. 11, p. 688–696, 2003.
- [37] 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, n. 4, p. 1265–1278, 2020.
- [38] OLIVEIRA, P. DE et al. Apatite flotation using pataua palm tree oil as collector. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 5, p. 4612–4619, 2019.
- [39] CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S. **Organic Chemistry**. 2. ed. London: Oxford University Press, 2012.
- [40] BRUICE, Paula Yurkanis. **Química Orgânica**. 4. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2010.
- [41] ROMANAUSKA, A.; KÖHLER, A. Lipid saturation controls nuclear envelope function. **Nature Cell Biology**, v. 25, 2023.
- [42] HERNÁNDEZ, P. B. N.; FREGAPANE, G.; MOYA, M. D. S. Bioactive compounds, volatiles and antioxidant activity of virgin seje oils (jessenia bataua) from the amazonas. **Journal of Food Lipids**, v. 16, n. 4, p. 629–644, 2009.
- [43] RODRIGUES, A. M. DA C.; DARNET, S.; SILVA, L. H. M. DA. Fatty acid profiles and tocopherol contents of buriti (*Mauritia flexuosa*), patawa (*Oenocarpus bataua*), tucuma (*Astrocaryum vulgare*), mari (*Poraqueiba paraensis*) and inaja (*Maximiliana maripa*) fruits. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, n. 10, p. 2000–2004, 2010.
- [44] OLIVEIRA, P. D. et al. Chemical interesterification of blends with palm stearin and patawa oil. **Food Chemistry**, v. 215, p. 369–376, 2017.
- [45] MAGRI, R. et al. From Patauá Oil to Sustainable Polymers: Investigation of Epoxy/Anhydride Crosslink in Different Proportions. **Journal of Polymers and the Environment**, 2023.
- [46] DE MOURA, A. et al. Non-isothermal kinetic study of andiroba and babassu oils. **Brazilian Journal of Thermal Analysis**, v. 6, n. 4, 2017.
- [47] SANTOS, J. C. O. et al. Thermal Stability and Kinetic Study on Thermal Decomposition of Commercial Edible Oils by Thermogravimetry. **Journal of Food Science**, v. 67, n. 4, p. 1393–1398, 2002.

[48] CHAMBRE, D. R. et al. Influence of composition on the thermal behavior of oils extracted from the seeds of some Romanian grapes. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 99, n. 14, p. 6324–6332, 2019.

[49] GAGLIERI, C. et al. Green and Efficient Modification of Grape Seed Oil to Synthesize Renewable Monomers. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 32, n. 11, p. 2120–2131, 2021.

CAPÍTULO II – SÍNTESE DE BIOPOLÍMEROS A PARTIR DO ÓLEO DE PATAUÁ EPOXIDADO

2.1 INTRODUÇÃO

Os polímeros são estruturas macromoleculares constituídos por uma repetição contínua de unidades menores [1]. Tradicionalmente derivados do petróleo, os polímeros são a base de muitos produtos essenciais na vida moderna devido às suas diversas utilidades, que vão desde embalagens plásticas até componentes eletrônicos, e características, como baixa densidade, alta resistência e baixo custo [2].

Em 2023, o mercado global de plásticos foi avaliado em 712 bilhões de dólares e deve crescer nos próximos anos para atingir um valor superior a 1 trilhão de dólares até 2033, registrando um CAGR de 4% [3]. Além disso, até 2060, projeta-se que a produção global de plásticos no mundo atingirá 1,2 Gt e, conseqüentemente, haverá um aumento na geração de resíduos (1,0 Gt) e emissões do ciclo de vida dos plásticos de 4,3 Gt CO₂ que constituem 4,5% das emissões globais [2]. Portanto, pesquisadores e indústria têm trabalhado para desenvolver uma nova era da ciência dos polímeros para uma química sustentável e materiais ecologicamente corretos a partir de recursos renováveis [4].

2.1.1 Biopolímeros

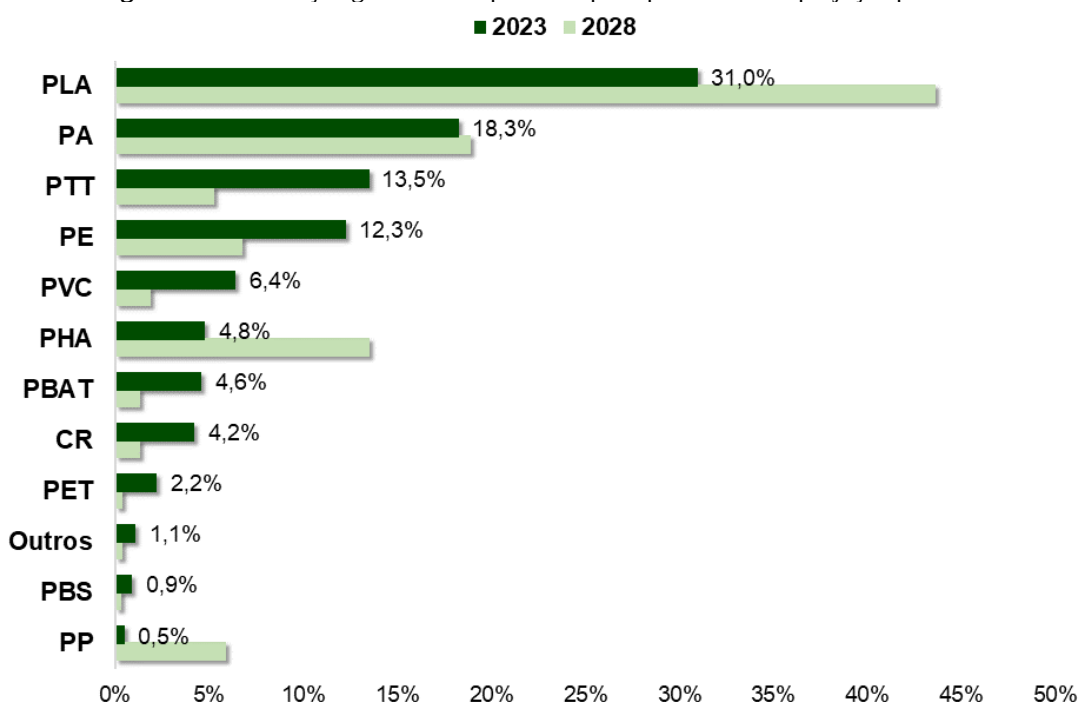
Os biopolímeros poderiam ser usados para resolver os problemas ambientais provocados pelo descarte inadequado de resíduos plásticos. O fato de os materiais biopolímeros serem produzidos a partir de recursos renováveis é o seu principal benefício. Através de uma menor pegada de carbono, a utilização de recursos renováveis ajudaria a reduzir as emissões de gases com efeito de estufa. A produção de biopolímeros pode emitir cerca de 80% menos CO₂ para a atmosfera comparado aos plásticos à base de petróleo. Além disso, é utilizada 65% menos energia na síntese de biopolímeros do que na fabricação de plásticos petroquímicos [5].

Os biopolímeros representam atualmente cerca de 0,5% dos mais de 400 Mt de plástico produzidos anualmente [6]. Existem alternativas de biopolímero para quase todos os materiais plásticos convencionais e aplicações correspondentes [7]. Eles têm sido usados para uma variedade cada vez maior de aplicações, desde embalagens e produtos de consumo até eletrônicos, automotivos e têxteis [7]. As embalagens constituem o maior segmento do mercado de biopolímeros, com 43% (934 mil toneladas) do total produzidos em 2023 [6].

Além das questões ambientais envolvidas, o desenvolvimento desse mercado é impulsionado pelo aumento da procura combinado com o surgimento de aplicações e produtos mais sofisticados. Projeta-se que a capacidade global de produção de bioplásticos deverá aumentar significativamente de cerca de 2,2 Mt em 2023 para, aproximadamente, 7,4 Mt em 2028. Além disso, de todo o volume de bioplásticos produzidos em 2023, 52,1% eram biodegradáveis, e em 2028 esse valor deverá chegar a 62,0% [6].

A Figura II-1 exibe a produção global de bioplásticos em 2023 e a previsão de produção em 2028 por tipo de polímero. Observa-se que o PLA (poliácido láctico) obteve a maior produção em 2023 (31,0%) e deve compreender 43,6% do total em 2028. Também há previsão de crescimento para outros tipos de polímeros, como o PA (poliamida), PHA (poli-hidroxialcanoato), e PP (polipropileno). Já outros tipos de polímeros, como o PTT (politereftalato de trimetileno), PE (poliestireno), PVC (policloreto de vinila), PBAT (polibutileno adipato-co-tereftalato), PET (politereftalato de etileno) e PBS (polibutileno succinato), projeta-se uma diminuição na produção pela metade [6].

Figura II- 1. Produção global de bioplásticos por tipo em 2023 e projeção para 2028



Fonte: [6]

2.1.2 O uso de óleos vegetais na síntese de biopolímeros

O uso de óleos vegetais na síntese de materiais poliméricos tem ganhado interesse devido à sua disponibilidade e diversidade global [8]. A insaturação na estrutura química dos óleos vegetais permite modificações químicas, como a reação de epoxidação, na qual são formados anéis epóxidos, aumentando a reatividade do monômero de base biológica para posterior polimerização [9]. Devido as diferentes quantidades de insaturações presentes nos ácidos graxos insaturados, o uso de diferentes óleos vegetais oferece uma gama variada de propriedades aos polímeros finais, como resistência, flexibilidade e biodegradabilidade, tornando-os uma alternativa sustentável aos plásticos convencionais [10]. Contudo, nem todo óleo vegetal é economicamente viável para a síntese de polímeros. O óleo de soja é o pioneiro de produção no Brasil (10 Mt/ano), e no mundo fica apenas atrás do óleo de palma, onde movimentou 48,8 milhões de dólares em 2021 e se prevê um crescimento de 4,4% até 2029 (68,8 milhões de dólares) [11].

2.1.2.1 O uso do óleo de soja na síntese de polímeros

O óleo de soja (OS) é frequentemente citado na literatura como matéria prima na síntese de polímeros e plásticos, em virtude de sua ampla disponibilidade, custo acessível e composição química favorável para tal aplicação [12].

Ghosal (2020) obteve um poliéster derivado de óleo de soja epoxidado (OSE) com potencial aplicação na área de engenharia de tecidos interfaciais [13]. O OSE também tem sido usado para sintetizar nanopartículas poliméricas aplicadas em sistemas de distribuição para o tratamento de câncer [14] e na produção de materiais termoendurecíveis recicláveis e reparáveis com propriedades de memória de forma [15].

O óleo de soja epoxidado e acrilado (OSEA) foi utilizado na síntese de um biopesticida devido à sua alta atividade antifúngica contra o fitopatógeno *Sclerotinia sclerotiorum* [14], além de ser aplicado no retardamento de chama [17].

Hu *et al.* (2023) obteve um polímero derivado do OS com boa resistência à água e ácidos, com excelente adesão a diversos substratos como madeira, metal, borracha, vidro e teflon, além de ser aplicado como um material condutor e com propriedade auto-reparadora [18].

O OS também foi utilizado como precursor para síntese de resina de impressão-3D, e após ser submetido a três processos de reciclagem, o polímero manteve suas propriedades após

ser reimpresso [19], além de ser reportado na síntese de espumas flexíveis com aplicação em assentos de banco e colchões [20].

Embora o ESO seja amplamente utilizado para produzir novos materiais, outros óleos vegetais não foram epoxidados ou polimerizados, a exemplo do óleo de Patauá (PO).

2.1.3 A importância do intercruzante na síntese de biopolímeros

Intercruzantes são substâncias ou agentes que promovem a formação de ligações cruzadas entre cadeias poliméricas adjacentes durante processos reacionais [21]. Eles introduzem ligações covalentes adicionais entre os monômeros ou cadeias já existentes, gerando uma rede tridimensional mais complexa [21]. A presença de intercruzantes pode influenciar significativamente a cinética e a natureza da polimerização, afetando a velocidade da reação, o grau de ramificação das cadeias e a estrutura tridimensional resultante do polímero [22]. Além disso, as ligações cruzadas podem ser classificadas em duas categorias principais: laterais, que ocorrem entre cadeias poliméricas distintas, e químicas, formadas entre grupos funcionais específicos das moléculas poliméricas ou monômeros [1]. Por conseguinte, essas ligações cruzadas são fundamentais para conferir propriedades mecânicas, térmicas e químicas específicas aos polímeros [1]. A Tabela II-1 exibe alguns intercruzantes utilizados na síntese de biopolímeros a partir do óleo de soja e as respectivas aplicações obtidas.

Tabela II- 1. Intercruzantes utilizados na síntese de biopolímeros com óleo de soja e aplicações obtidas

Grupo	Intercruzante	Aplicação	Referência
Acrilato	Polietileno glicol diacrilato	Impressão 3D	[23]
Acrilato	Ácido metacrílico	Impressão 3D	[24]
Acrilato	Ácido acrílico	Impressão 3D	[25]
Álcool	Glicerol	Vitrímero	[26]
Aldeído	Vanilina	Embalagem reciclável	[27]
Amina	4-Vinilpiridina	Pesticida	[16]
Amina	1,6-diaminohexano	Isolante	[28]
Amina	Trietilenotetramina	Revestimento	[29]
Amina	Cadaverina	Espuma	[20]
Anidrido	Anidrido metacrílico	Adesivo	[18]
Anidrido	Anidrido maleico	Vitrímero	[26]
Éster	Umbeliferona	Adesivo	[30]
Imidazol	1-Vinylimidazol	Pesticida	[16]
Tiol	Ácido 2,2'-ditiobenzoico	Vitrímero	[31]
Tiol	3-trimetoxissililpropanotiol	Retardante de chama	[17]
Tiol	2-Mercaptoetanol	Impressão 3D	[19]

2.1.3.1 O uso de anidrido na síntese de polímeros

Além de utilizar óleos vegetais como matéria prima, o agente de cura também deve contribuir para um processo de polimerização mais verde.

Os anidridos são uma opção para intercruzamento com epóxidos, devido à sua baixa toxicidade, além de fornecerem um método de fácil reticulação, devido à sua reatividade com nucleófilos, como anéis epóxidos abertos [32]. A literatura relata diversas sínteses utilizando óleos vegetais epoxidados e anidridos para sintetizar polímeros. Anusic *et al.* (2019) reportou um novo termofixo baseado em óleo de semente de cânhamo epoxidado e anidrido metil-tetrahidroftálico [33]. Wijayapala *et al.* (2019) obteve polímeros a partir da reticulação do óleo de semente de algodão epoxidado com anidrido maleico [34]. Pin, Sbirrazzuoli e Mija (2015) obtiveram um termoendurecível com alta estabilidade térmica e temperatura de transição vítrea derivado de óleo de linhaça comercial e dianidrido de benzofenona-3,3',4,4'-tetracarboxílico (BTDA) [35]. Todos os trabalhos mencionados utilizaram aminas como catalisadores.

Vários estudos mostram que a abertura do anel oxirano pode ser aumentada pela adição de sais de amônio quaternário devido à sua eficiência em transferência de fase heterogênea [36-38]. Os sais quaternários de amônio atuam facilitando a interação entre reagentes que normalmente não se misturariam, devido à diferença de polaridade ou solubilidade em meio aquoso, ou seja, eles agem de forma a proporcionar um ambiente favorável para a reação entre diferentes fases, promovendo a interação entre os reagentes e aumentando a eficiência do processo [39]. Além disso, sais em diferentes quantidades e tipos podem proporcionar o processo de abertura do anel em diferentes quantidades [40].

Neste contexto, a fim de substituir o óleo de soja na síntese de biopolímeros, este trabalho propôs a polimerização do óleo de pataúá epoxidado (Capítulo I) com um dianidrido aromático (BTDA – utilizado apenas uma vez na síntese de biopolímeros) e quatro sais de amônio (Tbab, Tbai, Teab e Tma) como catalisadores. Diferentes razões estequiométricas (OPE: BTDA) e quantidades de catalisador (1%, 3%, 5% e 10%) foram utilizadas para determinar a melhor conversão e estudar sua influência no polímero final. Os materiais poliméricos obtidos foram caracterizados por análises espectroscópicas (MIR, UV-Vis e PL), térmicas (TG-DTA e DSC), mecânica (DMA) e por tensiometria. Por fim, aplicações foram sugeridas com base nas propriedades obtidas.

2.2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.2.1 Materiais

Com exceção do OPE, os demais reagentes foram recebidos e utilizados sem nenhuma purificação prévia. Os reagentes b-h foram adquiridos da empresa Sigma-Aldrich, e o reagente i foi adquirido da empresa LabSynth:

- a. OPE
- b. Dianidrido 3,3', 4,4' benzofenona tetracarboxílico (BTDA, 98%);
- c. 2-metilimidazol (2MI, 99%);
- d. Brometo de tetrabutilamônio (Tbab, 98%);
- e. Iodeto de tetrabutilamônio (Tbai, 98%);
- f. Brometo de tetraetilamônio (Teab, 98%);
- g. Cloreto de tetrametilamônio (Tma, 98%);
- h. Rodamina B ($\geq 95\%$);
- i. Acetona (99,5%);

2.2.2 Síntese dos polímeros

A síntese dos polímeros seguiu a literatura [35]. Para preparar a mistura de reação de epóxi/anidrido, a razão estequiométrica, R , pode ser definida pela Equação

$$R = \text{grupos epóxi} / \text{grupos anidrido} \quad (1)$$

As formulações foram feitas considerando $R = 1:0,5$ (OPE : BTDA), portanto houve excesso de epóxido. Foi necessária uma deficiência de anidrido, considerando que a copolimerização não poderia ser completada devido ao impedimento estérico e ao aumento da viscosidade. Fundiu-se 3,0 g de OPE a 100 °C, adicionou-se 1,3 g de BTDA e a temperatura ambiente adicionou-se 1% de 2MI como catalisador. Contudo, o BTDA formou grumos e não solubilizou no OPE.

Sabendo que o BTDA é solúvel em acetona, foi necessário inicialmente solubilizá-lo em 10 mL de solvente. Em seguida, a solução de BTDA foi adicionada ao OPE, e posteriormente o 2MI foi adicionado. No entanto, observou-se que conforme a acetona era evaporada, o BTDA ficava sólido, não incorporando no epóxido.

Neste sentido, decidiu-se trocar o catalisador, utilizando um sal de amônio quaternário devido sua atuação como catalisador de transferência de fase e ser altamente reativo com

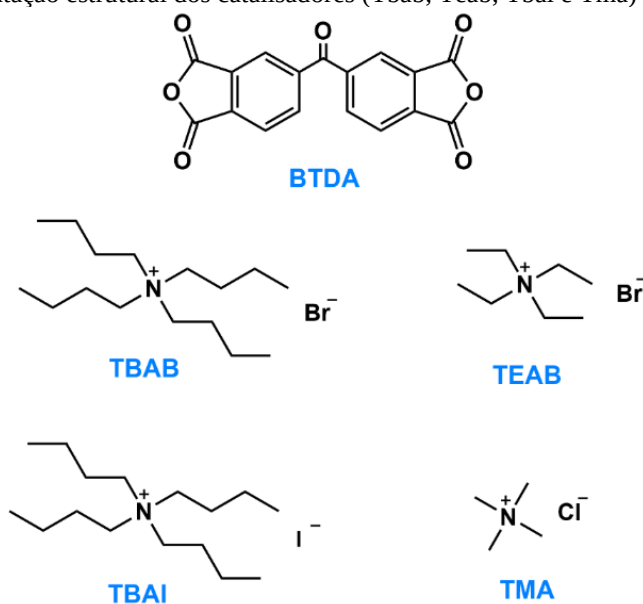
epóxidos. Quatro sais foram escolhidos: Tma, Teab, Tbab e Tbai. Além disso, cada sal foi testado em 1%, 3%, 5% e 10% em mol.

Por fim, a seguinte rota sintética foi seguida: Fundiu-se 3 g de OPE a 100 °C e, sob agitação, adicionou-se o sal de amônio, aumentando-se a temperatura da chapa para 120 °C. Após 20 minutos, abaixou-se a temperatura da chapa para 80 °C e, após atingir esta temperatura, adicionou-se 1,3 g de BTDA (previamente solubilizado em 10 mL de acetona). Após 30 minutos, o solvente foi evaporado completamente e a mistura atingiu o ponto de gelificação.

Em seguida, transferiu-se o pré-polímero para um molde de silicone, este inserido em uma mufla a 150 °C por 2 h. Esta temperatura de cura foi previamente determinada por DSC. Foram colhidas amostras com 1 h e após 2 h de cura.

Além disso, também testou-se as formulações R = 1:0,7 e 1:0,3 (OPE : BTDA) com 5% de Tbab. As representações estruturais do dianidrido (intercruzante) e catalisadores utilizados são exibidos na Figura II-2 e a Tabela II-2 resume a nomenclatura dos pré-polímeros, polímeros e quantidade de catalisador utilizado.

Figura II- 2. Representação estrutural dos catalisadores (Tbab, Teab, Tbai e Tma) e intercruzante (BTDA)



Fonte: autora

Tabela II- 2. Nomenclatura dos polímeros e quantidade de catalisador

Acrônimo	Amostra	Catalisador	Quantidade de catalisador/ mol%
PB	pré-polímero	-	-
PB-5Tbab	pré-polímero	Tbab	5
PB-5Tbab (1:0,3)	pré-polímero	Tbab	5
PB-5Tbab (1:0,7)	pré-polímero	Tbab	5
PB-10Tbab	pré-polímero	Tbab	10
PB-5Tbai	pré-polímero	Tbai	5
PB-10Tbai	pré-polímero	Tbai	10
PB-5Teab	pré-polímero	Teab	5
PB-10Teab	pré-polímero	Teab	10
PB-5Tma	pré-polímero	Tma	5
PB-10Tma	pré-polímero	Tma	10
PPB	polímero	-	-
PPB-5Tbab	polímero	Tbab	5
PPB-5Tbab (1:0,3)	polímero	Tbab	5
PPB-5Tbab (1:0,7)	polímero	Tbab	5
PPB-10Tbab	polímero	Tbab	10
PPB-5Tbai	polímero	Tbai	5
PPB-10Tbai	polímero	Tbai	10
PPB-5Teab	polímero	Teab	5
PPB-10Teab	polímero	Teab	10
PPB-5Tma	polímero	Tma	5
PPB-10Tma	polímero	Tma	10

Fonte: autora

2.2.3 Caracterização

2.2.3.1 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho Médio (MIR)

O espectro de absorção na região do infravermelho médio foi obtido no espectrômetro Vertex 70 (Nicolet) e todos os espectros foram coletados através de uma janela de germânio, utilizando-se 16 scans e resolução de 4 cm^{-1} . Ressalta-se que todos os espectros apresentados foram normalizados pela área da banda associada ao estiramento C-H dos grupos metilenos ($-\text{CH}_2$) encontrados nas cadeias dos óleos vegetais (bem como dos monômeros resultantes) e que não foram alterados ao decorrer da polimerização. A conversão dos grupos epóxidos (CE%) e anidridos (CA%), presentes nas misturas monoméricas, foram calculadas pela variação das

áreas das bandas características de cada grupo ao decorrer do tempo. As Eq. (2.1) e (2.2) apresentam as fórmulas utilizadas para o cálculo de CE% e CA% respectivamente.

$$CE\% = \left\{ 1 - \left[\left(\frac{A_{842-823}}{A_{2854}} \right)_{t=x} / \left(\frac{A_{842-823}}{A_{2854}} \right)_{t=0} \right] \right\} \times 100 \quad \text{Eq. (2.1)}$$

$$CA\% = \left\{ 1 - \left[\left(\frac{A_{1780}}{A_{2854}} \right)_{t=x} / \left(\frac{A_{1780}}{A_{2854}} \right)_{t=0} \right] \right\} \times 100 \quad \text{Eq. (2.2)}$$

onde, CE% é a conversão em porcentagem dos grupos epóxidos; $A_{842-823}$ é a área total das bandas entre 842-823 cm^{-1} (referente à deformação do anel epóxido); A_{2854} é a área da banda centrada em 2854 cm^{-1} referente ao estiramento C-H dos grupos metilenos; CA% é a conversão em porcentagem dos grupos anidridos; A_{1780} é a área da banda centrada em 1780 cm^{-1} (referente ao estiramento C=O da carbonila do anidrido); “t = 0” refere-se ao tempo zero de reação (mistura monomérica) e “t = x” é referente ao tempo x de polimerização (Ex: após 1 h de polimerização, t = 1).

2.2.3.2 Termogravimetria - Análise Térmica Diferencial Simultânea (TG-DTA)

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 10 mg. O equipamento foi ajustado para uma razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, utilizando vazão de ar seco de 70 mL min^{-1} . O intervalo de temperatura da análise foi de 30 a 800 $^{\circ}\text{C}$.

2.2.3.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Para as curvas DSC utilizou-se o equipamento DSC1 Stare da Mettler-Toledo. As amostras de 10 mg foram inseridas em cadinhos de alumínio fechados com tampa perfurada (40 μL). Ajustou-se o equipamento para uma razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e atmosfera de ar seco com vazão de 50 mL min^{-1} . Para os pré-polímeros realizou-se um aquecimento de 25 $^{\circ}\text{C}$ a 180 $^{\circ}\text{C}$ e para os polímeros realizou-se ciclos de aquecimento/resfriamento no intervalo de -35 $^{\circ}\text{C}$ a 150 $^{\circ}\text{C}$.

2.2.3.4 Análise Mecânico Dinâmico (DMA)

As análises de DMA foram realizadas no equipamento Q800 Analyzer (TA Instruments). Os corpos de provas foram preparados e analisados com as seguintes dimensões: 20 mm de comprimento, 5 mm de largura, 1 mm de espessura. Todas as análises foram realizadas em atmosfera de nitrogênio, sendo que a análise de relaxação foi realizada com a garra de tensão, no intervalo de temperatura -50 a 60 $^{\circ}\text{C}$, utilizando-se razão de aquecimento e

frequência iguais a 3 °C min⁻¹ e 1 Hz, respectivamente. A temperatura de transição vítrea (T_g) foi determinada considerando-se o ponto máximo da curva Tan δ . A densidade de intercruzamento (ν) dos polímeros foi determinada utilizando-se a Eq. (2.3),

$$\nu = \frac{E'}{3RT} \quad Eq. (2.3)$$

em que T em Kelvin é calculada como Tan δ + 40 K (temperatura na região borrachosa), E' é o módulo de perda na região borrachosa (determinada na temperatura T) e R é a constante dos gases (8,314 J K⁻¹ mol⁻¹) [41].

As análises de tensão das amostras foram realizadas a 30 °C e pela curva resultante (tensão vs deformação) obteve-se os valores de tensão de ruptura, alongamento de ruptura e calculou-se o Módulo de Young (coeficiente angular da reta na região elástica da amostra) e a tenacidade (área total da curva tensão vs deformação) [41].

2.2.3.5 Espectroscopia na região do Ultravioleta e Visível em fase sólido (UV-Vis sólido)

Os espectros de absorção foram obtidos em um espectrômetro Perkin Elmer (Lambda 1050 Uv/Vis/Nir Spectrometer), acoplado ao detector padrão. O intervalo de medida foi de 2000 nm a 200 nm.

Uma lâmpada UV (Kessil, modelo PR160, 370 nm) foi usada para a análise qualitativa a fim de observar se os polímeros possuíam propriedades luminescentes.

2.2.3.6 Espectroscopia de luminescência sólido (PL)

Os espectros de excitação e emissão foram obtidos em um espectrofluorímetro modelo Fluorolog-3 (Horiba Jobin Yvon) equipado com um detector modelo PPD-850 e utilizando-se como fonte de excitação uma lâmpada Xenon 450 W. A medida do rendimento quântico absoluto (Φ) foi conduzida utilizando-se o método da esfera integradora (Horiba Quanta- ϕ F-3029) [41].

2.2.3.7 Tensiometria

A medida do ângulo de contato foi realizada em triplicada utilizando-se água em um tensiômetro Attension, e o software de análise OneAttension para determinar o ângulo [41].

O sal quaternário de amônio ($X^-N^+_4$) funciona como catalisador da reação. O contra íon (X^-) ataca o anel epóxido (OPE) deslocando a densidade de carga para o oxigênio e o anel é aberto (Figura II-3a). Os centros aniônicos formados ($R-O^-$) passam pela etapa de propagação: os ânions alcóxidos reagem com o anidrido para produzir um carboxilato monoéster que reage com outro anel epóxi (Figura II-3b). No entanto, os ânions alcóxido também podem reagir simultaneamente com outros epóxidos produzindo grupos éter ou ainda, reagir com o carboxilato monoéster, em que o catalisador é regenerado. Por fim, a etapa de terminação ocorre quando o agente limitante (BTDA) se esgota [40,42].

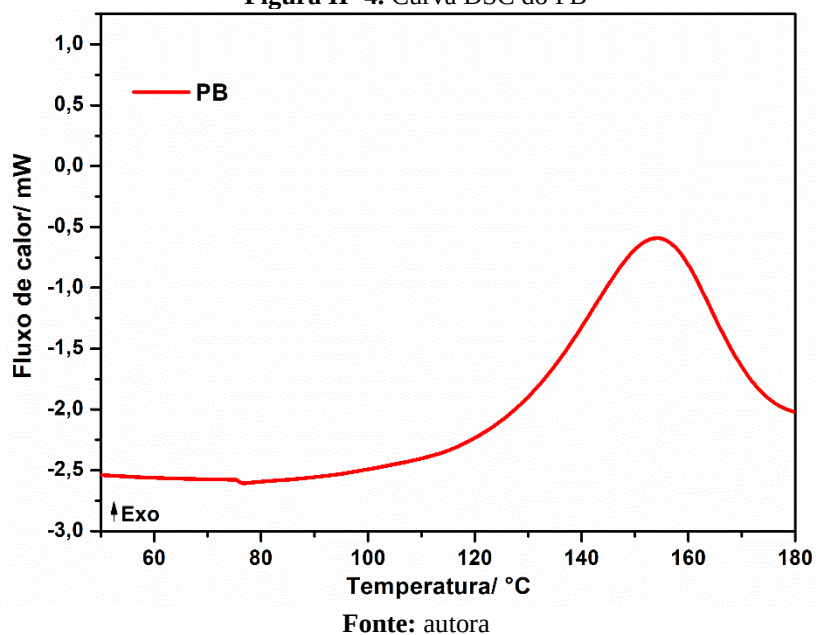
2.3.2 Estudo da termocura por DSC

A análise DSC foi aplicada para estudar os aspectos termodinâmicos da termocura de epóxi/anidrido, a partir dos eventos térmicos que acompanham esta reação. Os sistemas contendo 1% e 3% de sais de amônio não polimerizaram após 2 h, observando-se a separação dos monômeros (EPO e BTDA) e formação de grumos de BTDA. As curvas DSC (Figuras II-4-14) exibem a evolução do fluxo de calor em função da temperatura ao longo da polimerização do OPE com BTDA, na ausência de catalisadores e utilizando 5 e 10% de diferentes sais de amônio. A presença de eventos exotérmicos são um indício das reações epóxi/anidrido. O mecanismo principal é uma copoliesterificação alternada pela reação de um grupo epóxi com um grupo anidrido (Figura II-3). Contudo, em altas temperaturas, esta reação pode ser acompanhada por homopolimerização e/ou eterificação, que é promovida pelo excesso de epóxi no sistema [35]. Estas reações também podem ocorrer na proporção de 1:1 quando realizada sem catalisador ou se a quantidade de catalisador (derivados de imidazol) não for a ideal [41]. As curvas termoanalíticas possuem perfis distintos para cada pré-polímero e foram realizadas abaixo da temperatura de decomposição, determinada previamente por TG-DTA.

2.3.2.1 Cura sem catalisador

No caso do PB (Figura II-4), observou-se um evento exotérmico com início em 80 °C e temperatura de pico em 153 °C, que corresponde principalmente à copolimerização epóxi/anidrido. Entretanto, quando adicionamos um catalisador, surge um comportamento diferente e mais complexo para a cura de OPE/BTDA.

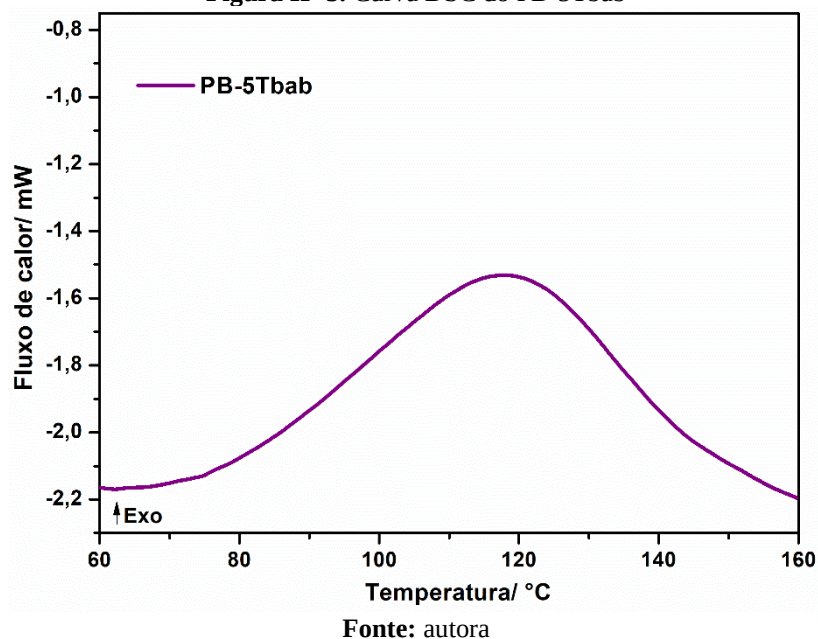
Figura II- 4. Curva DSC do PB



2.3.2.2 Cura com 5% de catalisador

Para os pré-polímeros (1:0,5) com 5% de catalisador, foi observado diferentes comportamentos. A curva DSC do PB-5Tbab (Figura II-5) apresentou um evento exotérmico iniciado em 60 °C e com temperatura de pico em 117 °C.

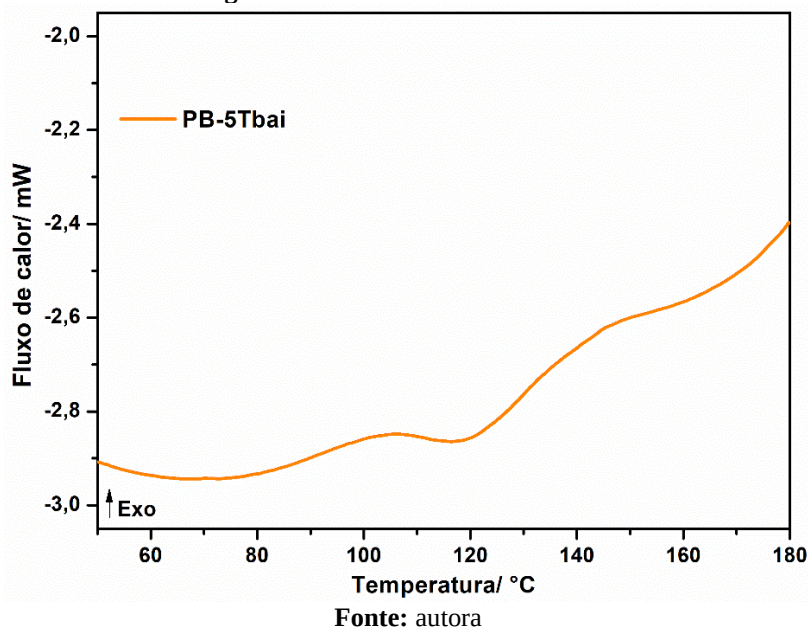
Figura II- 5. Curva DSC do PB-5Tbab



Já para os pré-polímeros PB-5Tbai (Figura II-6), PB-5Teab (Figura II-7) e PB-5Tma (Figura II-8), duas exotermas se sucedem, sendo o primeiro devido a copolimerização e o segundo a homopolimerização/eterificação.

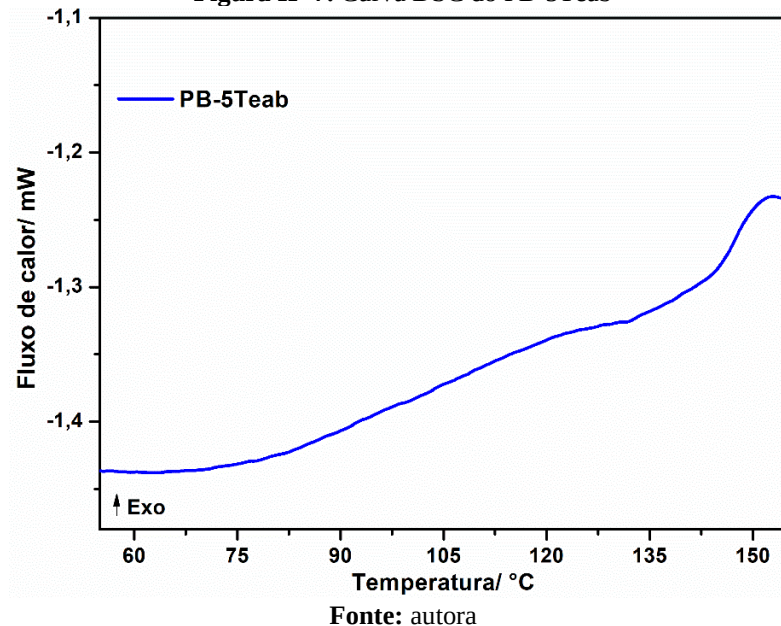
Para o PB-5Tbai (Figura II-6), a primeira exoterma ocorre entre 75 °C e 120 °C com máximo em 121 °C, e a segunda exoterma ocorre entre 120 °C e 160 °C com máximo em 151 °C.

Figura II- 6. Curva DSC do PB-5Tbai

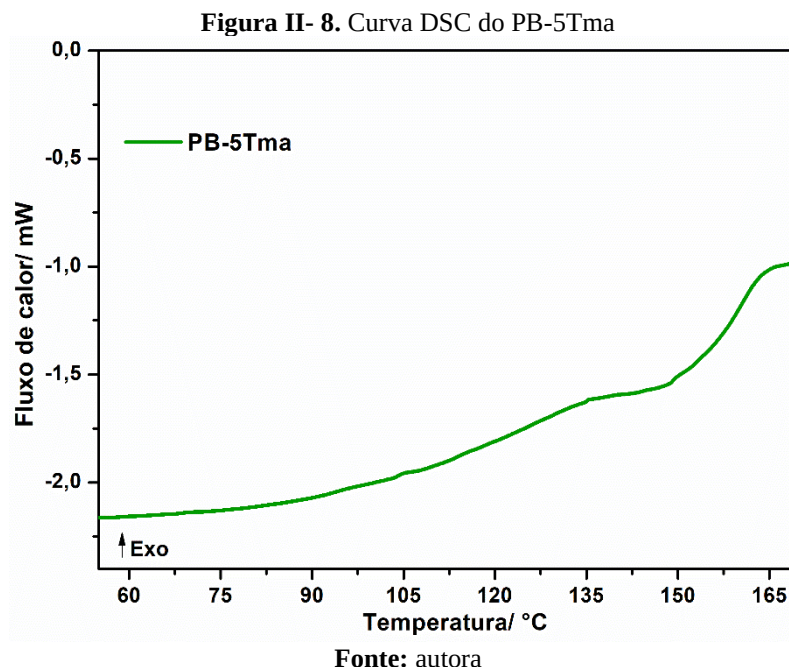


Já para o PB-5Teab (Figura II-7), a primeira exoterma ocorre entre 75 °C e 135 °C com máximo em 102 °C, e a segunda exoterma teve início em 135 °C com pico em 145 °C.

Figura II- 7. Curva DSC do PB-5Teab



Por fim, para o PB-5Tma (Figura II-8), a primeira exoterma ocorreu entre 60 °C e 150 °C com máximo em 136 °C, e a segunda exoterma teve início em 150 °C com máximo em 164 °C.

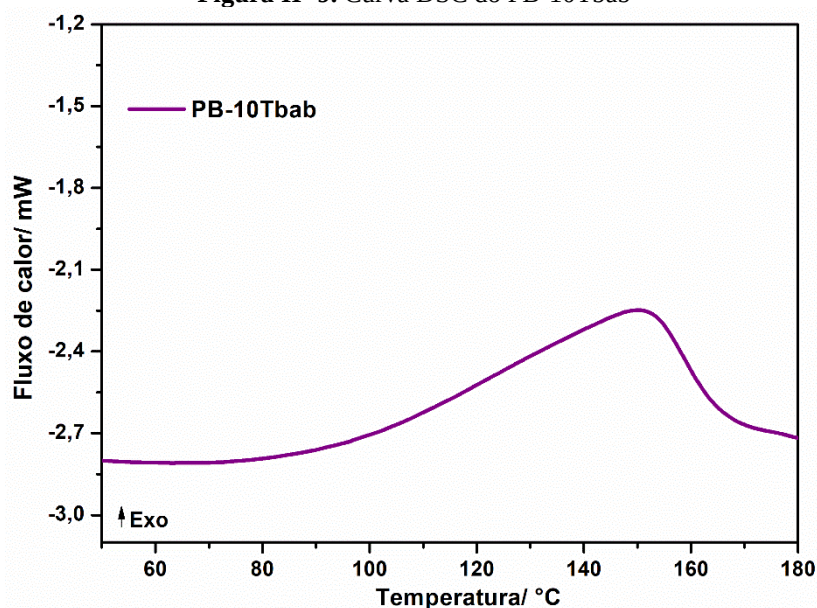


Nos sistemas com 5% de catalisador a temperatura de copolimerização foi menor comparado ao sistema sem catalisador. Além de diminuir a energia de ativação necessária para iniciar a reação, a adição do sal de amônio aumenta a eficiência na abertura do anel oxirano e permite que a reação ocorra em temperaturas mais baixas comparado as reações sem catalisador.

2.3.2.3 Cura com 10% de catalisador

Para os pré-polímeros (1:0,5) com 10% de catalisador, um comportamento similar aos pré-polímeros com 5% de catalisador foi observado. A curva DSC do PB-10Tbab (Figura II-9) exibiu um evento exotérmico entre 80 °C e 180 °C com pico em 150 °C.

Figura II- 9. Curva DSC do PB-10Tbab

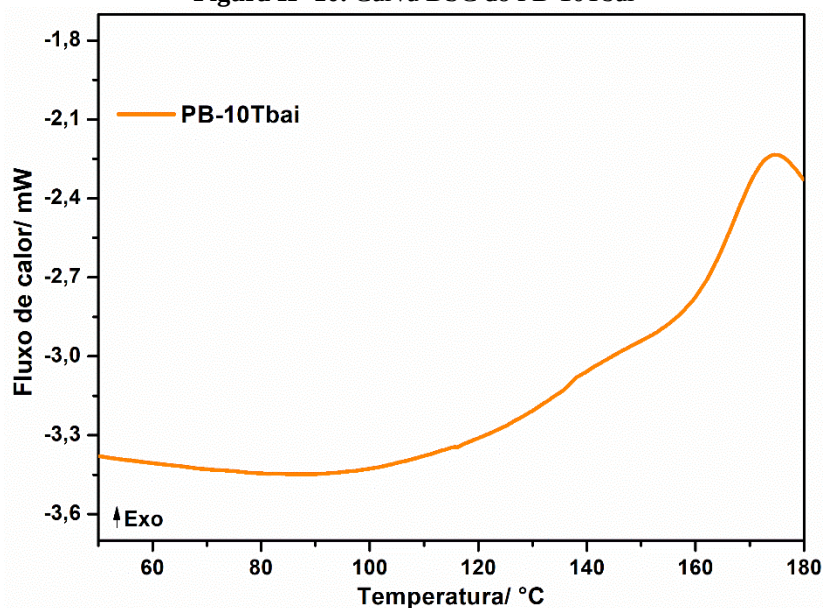


Fonte: autora

Já para os pré-polímeros PB-10Tbai (Figura II-10), PB-10Teab (Figura II-11) e PB-10Tma (Figura II-12), novamente duas exotermas se sucedem, sendo o primeiro devido a copolimerização e o segundo a homopolimerização/eterificação.

Para o PB-10Tbai (Figura II-10), a primeira exoterma ocorreu entre 100 °C e 160 °C com máximo em 138 °C, e a segunda exoterma foi observada a partir de 160 °C com máximo em 173 °C.

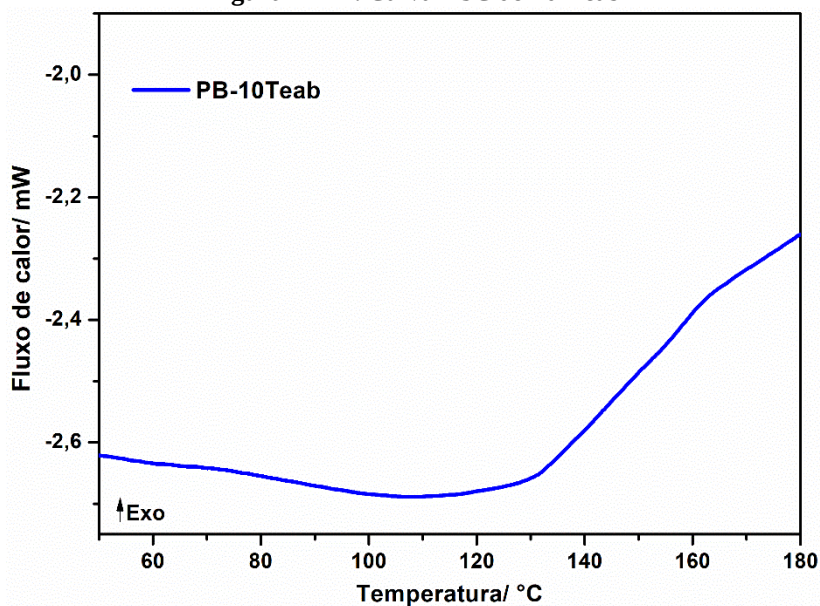
Figura II- 10. Curva DSC do PB-10Tbai



Fonte: autora

Já para o PB-10Teab (Figura II-11), observou-se uma exoterma com início em 120 °C, com máximo em 163 °C.

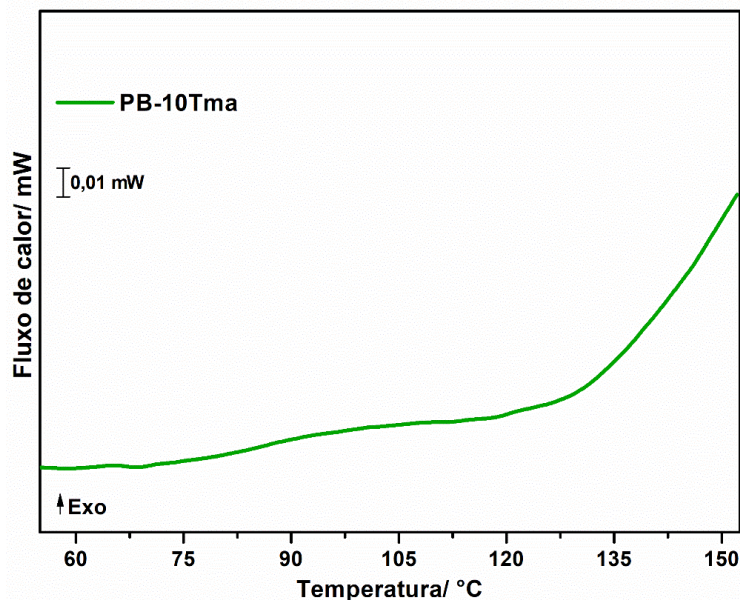
Figura II- 11. Curva DSC do 10-Teab



Fonte: autora

Por fim, para o PB-10Tma (Figura II-12), a primeira exoterma ocorreu entre 70 °C e 130 °C com máximo em 149 °C, e a segunda exoterma teve início em 130 °C.

Figura II- 12. Curva DSC do PB-10Tma

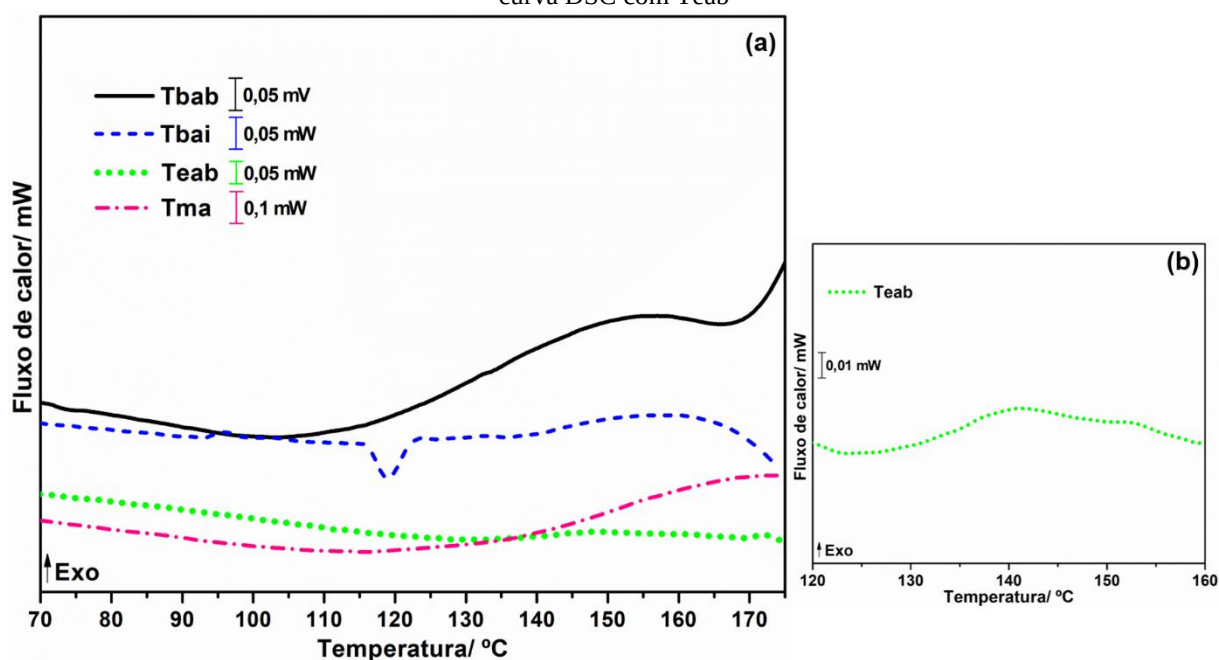


Fonte: autora

Em relação aos sistemas com 10% de sais de amônio, a temperatura de copolimerização foi similar ao sistema sem catalisador (~150 °C) e a eterificação ocorreu acima dessa temperatura.

Como nos sistemas PB-5Tbab (Figura II-5), PB-10Tbab (Figura II-9) e PB-10Teab (Figura II-11) apenas uma exoterma foi observada, curvas DSC foram analisadas para a mistura OPE/catalisador (sem BTDA) – Figura II-13. Utilizando Tbab, um evento exotérmico foi observado entre 110 °C e 165 °C e na presença de Tbai, Teab e Tma, verificou-se um evento exotérmico entre 125 °C e 175 °C. Isso indicam a ocorrência de homopolimerização por eterificação próximo ou acima de 150 °C. Além disso, na curva DSC do Tbai foi observado um evento endotérmico com temperatura de pico em 116 °C associado a fusão do Tbai residual.

Figura II- 13. (a) Curvas DSC para EPO/catalisador (Tbab, Tbai, Teab e Tma) sem BTDA; (b) ampliação da curva DSC com Teab



Fonte: autora

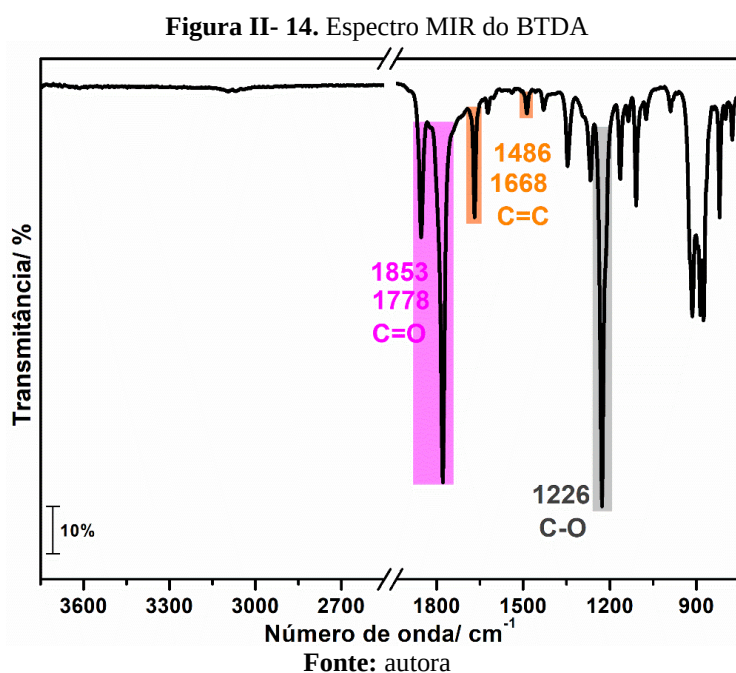
A partir desses resultados, determinou-se a temperatura de cura ideal, sendo de 120 °C para os sistemas com 5% de catalisador e 150 °C para os sistemas com 10% e na ausência de catalisador, e o sistema ideal será determinado após a discussão dos resultados obtidos pelos espectros MIR.

2.3.3 Espectros MIR

2.3.3.1 Precursores

A Figura II-14 exibe o espectro MIR do BTDA. As bandas de anidrido carbonílico aparecem em 1853 e 1778 cm^{-1} (destacados em rosa), resultante de estiramento assimétrico e

simétrico, respectivamente, enquanto as bandas de estiramento em 1668 e 1486 cm^{-1} (destacado em laranja) são associados a insaturação C=C presente nos anéis aromáticos. Além disso, em 1226 cm^{-1} (destacado em cinza) verificou-se uma banda de estiramento devido as vibrações da ligação C-O.



2.3.3.2 Pré-polímero e polímero sem catalisador

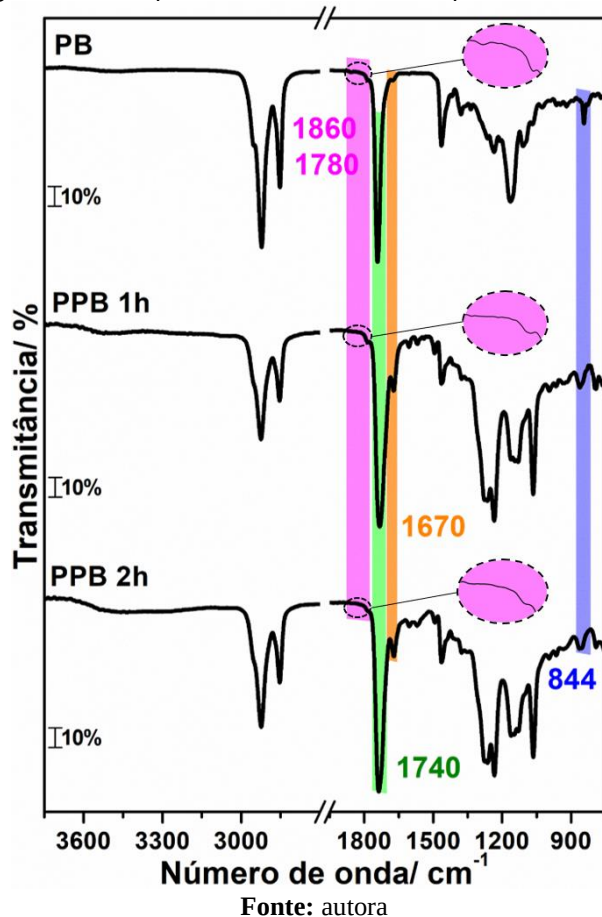
Por análise espectroscópica (MIR) foi determinada a conversão dos grupos epóxidos e anidridos utilizando as Eq. (2.1) e (2.2). Vale ressaltar que os sistemas contendo 1% e 3% de sais de amônio não polymerizaram, por isso, apenas os sistemas com 5%, 10% e sem catalisador foram analisados.

Para o sistema sem catalisador (Figura II-15), verificou-se no pré-polímero (PB) a presença de duas bandas em 1860 cm^{-1} e 1780 cm^{-1} (destacado e ampliado em rosa) resultante de estiramento assimétrico e simétrico, respectivamente, do grupo anidrido carbonílico e uma banda em 1670 cm^{-1} (destacado em laranja) associada ao estiramento do grupo C=C presente nos anéis aromáticos do BTDA. Já a banda em 1740 cm^{-1} (destacado em verde) está relacionado ao estiramento da carbonila (C=O) e a banda em 1169 cm^{-1} está associada ao estiramento da ligação C-O presente no éster do glicerol. Além disso, a banda de estiramento assimétrico em 844 cm^{-1} (destacado em azul), indica a presença de anéis epóxi [43].

Após 1 h de cura (PPB 1h), verificou-se o aparecimento de uma banda larga centrada em 3500 cm^{-1} devido as ligações de hidrogênio O-H e, a formação de uma banda em 1233 cm^{-1}

¹ ocorre devido as vibrações da ligação C-O do grupo éster. Também se observou o desaparecimento da banda de estiramento assimétrico do anidrido (1680 cm^{-1}), o aumento da intensidade da banda de estiramento em 1670 cm^{-1} devido a conjugação da cetona com dois anéis aromáticos, além da diminuição da intensidade da banda referente ao epóxido. Sendo assim, nesta primeira hora houve uma conversão de 74,1% de anidrido e 94,4% de epóxido. Vale ressaltar que a conversão do anel epóxi foi em relação ao OPE (Figura I-8c). Por fim, após duas horas de cura (PPB 2h), houve uma diminuição da banda de estiramento simétrico (1780 cm^{-1}) do anidrido e a banda do anel epóxi se manteve similar, com conversões de 92,8% (anidrido) e 98,5% (epóxi).

Figura II- 15. Espectros MIR do PB e PPB após 1h e 2h de cura

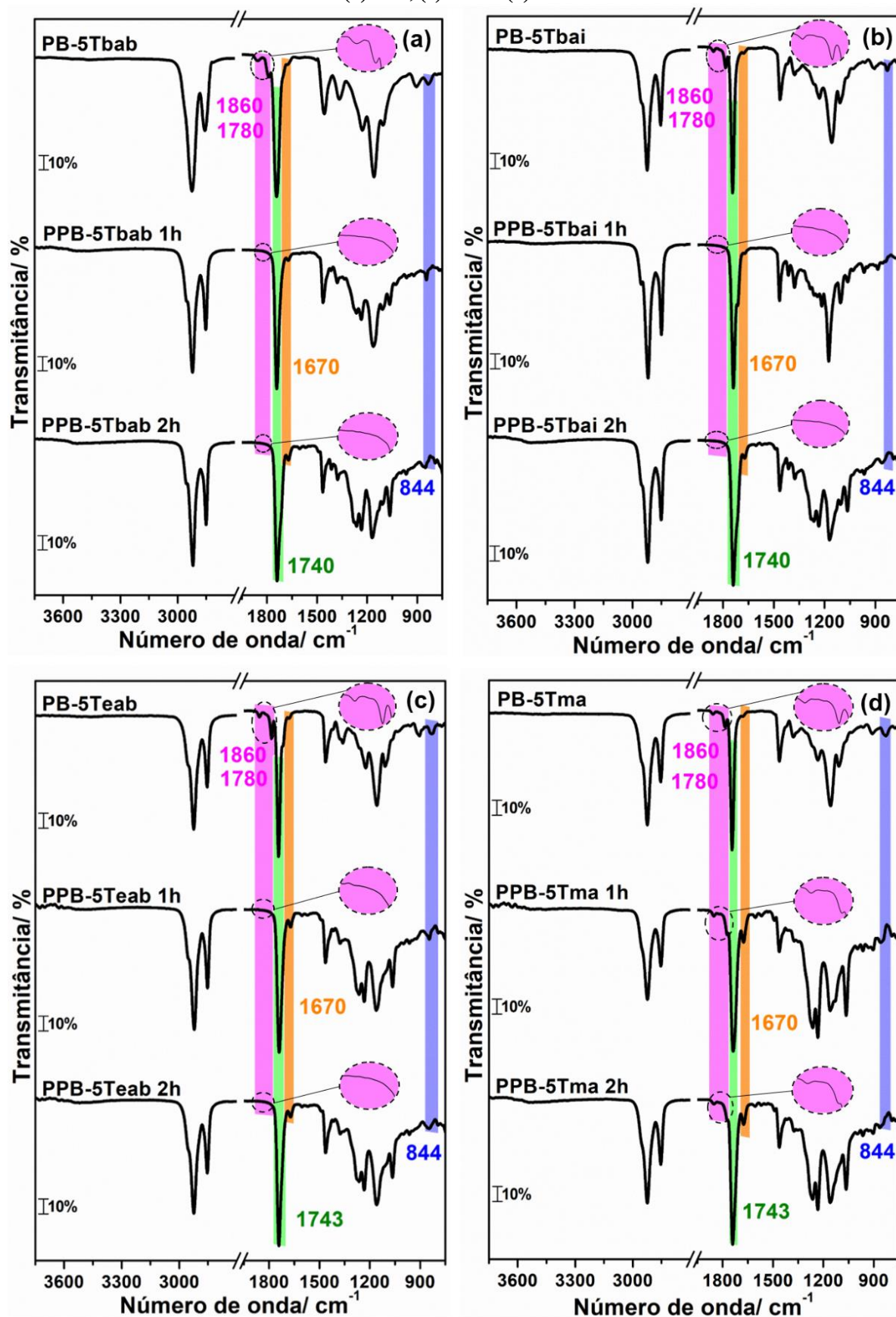


Fonte: autora

2.3.3.3 Pré-polímeros e polímeros com 5% e 10% de catalisador

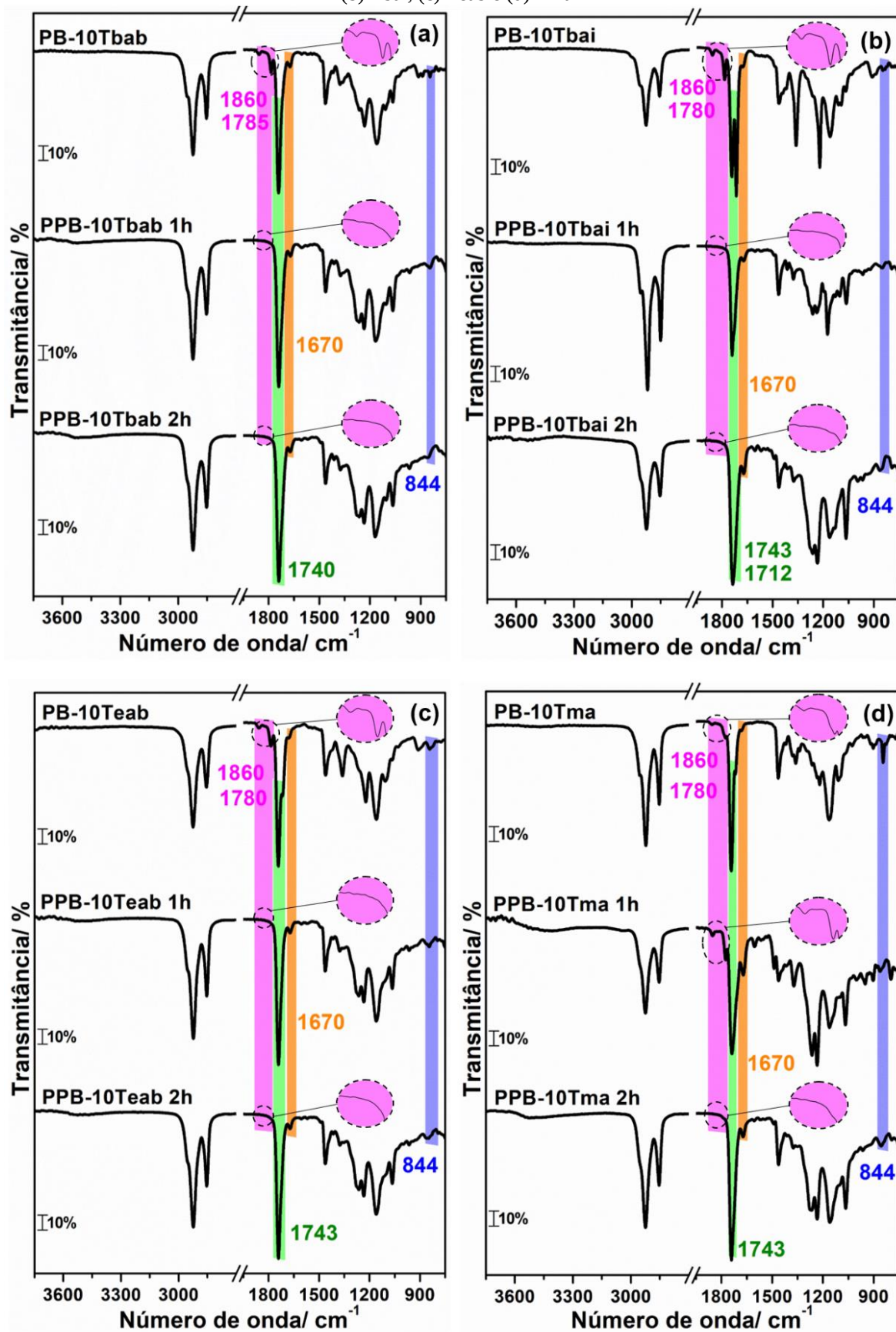
Os espectros MIR dos pré-polímeros e polímeros (após 1 h e 2 h de cura) com 5% (Figura II-16) e 10% (Figura II-17) de catalisador foram muito similares aos espectros MIR do PB e PPB (Figura II-15). A principal mudança observada, foi em relação ao consumo das bandas de estiramentos de anidrido carbonílico e da banda do anel epóxido.

Figura II- 16. Espectros MIR dos pré-polímeros e polímeros (após 1h e 2h de cura) utilizando 5% de (a) Tbab, (b) Tbai, (c) Teab e (d) Tma



Fonte: autora

Figura II- 17. Espectros MIR dos pré-polímeros e polímeros (após 1h e 2h de cura) utilizando 10% de (a) Tbab, (b) Tbai, (c) Teab e (d) Tma



Fonte: autora

A Figura II-18 exibe as conversões destes grupos após 1 e 2 h de cura, utilizando 5 e 10% de catalisador. Verificou-se que apenas em 1 h de reação os polímeros utilizando 5% de Tbab e Tbai converteram 97,4% e 95,4% de anidrido, respectivamente, e após 2h de cura este número aumentou para 99,8 e 97,8%. Além disso, as conversões do epóxido após 2h foram de 92,1% (Tbab) e 93,4% (Tbai). Já os polímeros utilizando 5% de Teab e Tma apresentaram conversões menores dos grupos anidrido (91,6% e 64,6) e epóxi (89,4% e 91,2%) após 2h de cura. Isso ocorre pois, com os sais (Tbab e Tbai), as reações de transferência em cadeia são mais prováveis de ocorrer, devido que os íons brometo (Br^-) e iodeto (I^-) são bons “grupos de saída” e podem ser deslocados por um grupo terminal alcóxido de outra cadeia polimérica, como foi mencionado anteriormente (Figura II-3). Além disso, o tetrabutil permite o deslocamento mais fácil dos ânions do que o tetraetila ou tetrametila, pois o par de íons formado é menos rígido comparado ao Teab e Tma [44]. Vale ressaltar que a ordem de reatividade nucleofílica de haletos é $\text{Br}^- \sim \text{I}^- > \text{Cl}^-$, o que explica a conversão ser maior ao utilizar Tbab, Tbai e Teab [45]. A Tabela II-3 resume as conversões de anidrido e epóxido após 2 h de cura.

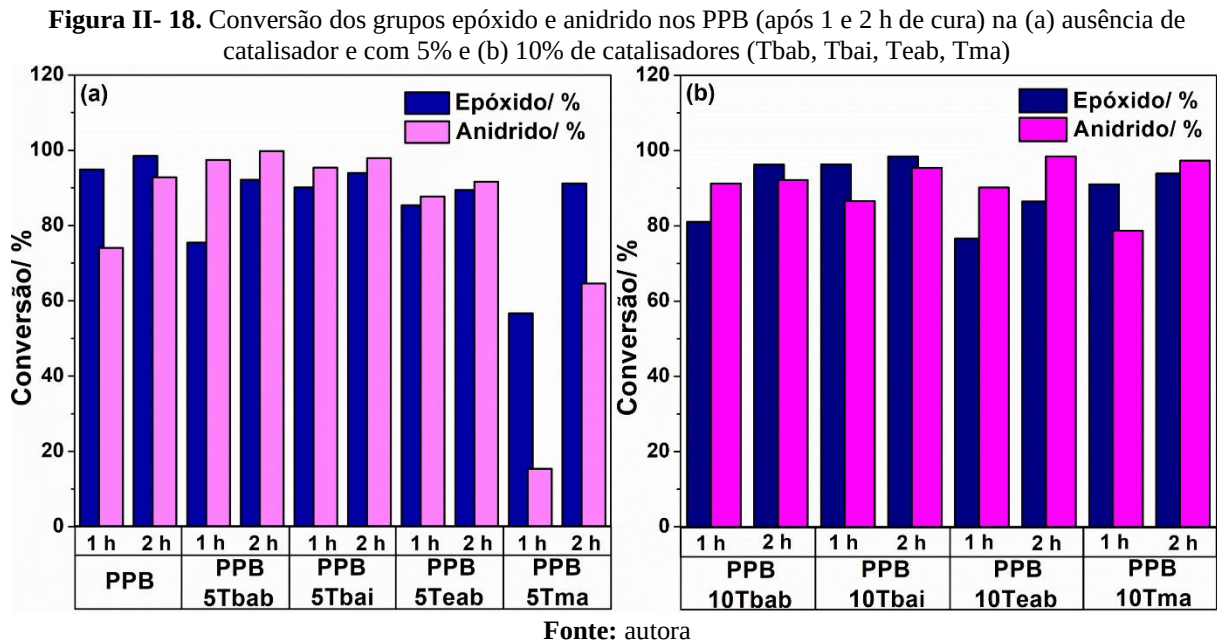


Tabela II- 3. Conversões de anidrido e epóxido após 2h de cura nos PPB na ausência e com 5% e 10% de catalisadores (Tbab, Tbai, Teab, Tma)

	s/ catalisador	Tbab		Tbai		Teab		Tma	
		5%	10%	5%	10%	5%	10%	5%	10%
CA%	92,8	99,8	92,2	97,9	86,6	91,6	98,4	64,6	97,3
CE%	98,5	92,1	96,3	93,9	96,3	89,4	56,5	91,2	93,9

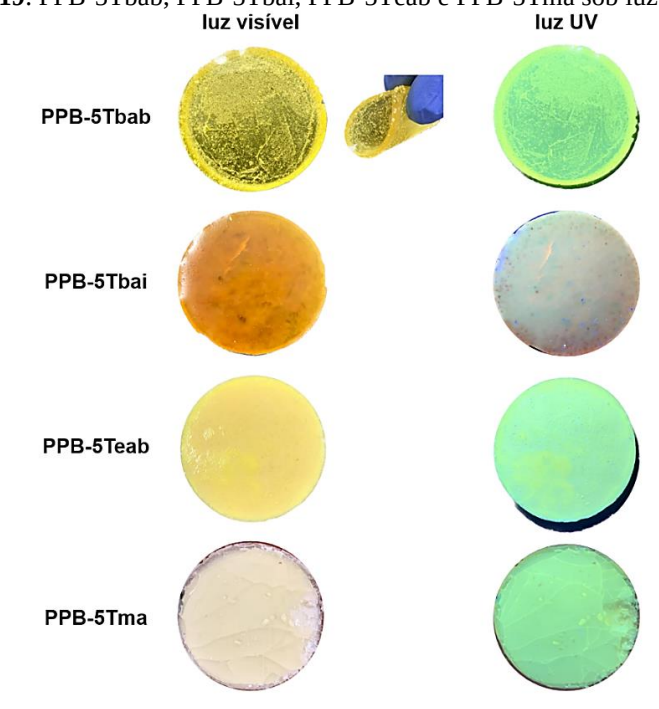
Wang *et al.* (2015) reportou que a abertura do anel epóxido teve maior rendimento utilizando os contraíons na ordem crescente: $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ [46]. Na síntese de copolímeros de metacrilatos em DMF à 100 °C, 5 h de reação e 10% de catalisador, a atividade de sais de amônio quaternário foi elevada com o aumento do número de carbonos da cadeia alquila do catalisador ($\text{Tbab} > \text{Tbai} > \text{Teab} > \text{Tma}$), sendo que o Tma, que possui a cadeia alquila mais curta, não apresentou atividade catalítica [47].

Nikushobu & Tanaka (1987) também reportou que a reação entre resina epóxi e éster ativo (BADGI) tem menor rendimento quando se utiliza 5% de sais com cadeias alquílicas menores. Esses resultados sugerem que a seleção de um sal de amônio quaternário com comprimento de cadeia alquil e contra ânion adequados é muito importante para obter a maior atividade na polimerização [48].

Em relação aos polímeros utilizando 10% de catalisador, verificou-se que as amostra utilizando Teab e Tma apresentaram maiores conversões comparado com as de 5%. Contudo, utilizando 10% Tbab e Tbai observou-se que a conversão dos grupos epóxi (96,3% e 98,5%) foi maior comparado aos grupos anidridos (92,2% e 95,4%) após 2h. Isso pode ser explicado devido aos sais de amônio ativarem fortemente o epóxido, consumindo-o preferencialmente em relação ao grupo anidrido.

Outro ponto interessante, foi que os polímeros com 5% Tbab e Tbai polimerizaram como um filme fino e maleável e os demais ficaram quebradiços. Além disso, sob luz visível os polímeros PPB-5Tbab e PPB-5Teab apresentaram coloração amarela, PPB-5Tbai laranja e o PPB-5Tma branco, sendo que os polímeros possuem propriedade luminescente sob luz UV (Figura II-19).

Figura II- 19. PPB-5Tbab, PPB-5Tbai, PPB-5Teab e PPB-5Tma sob luz visível e UV



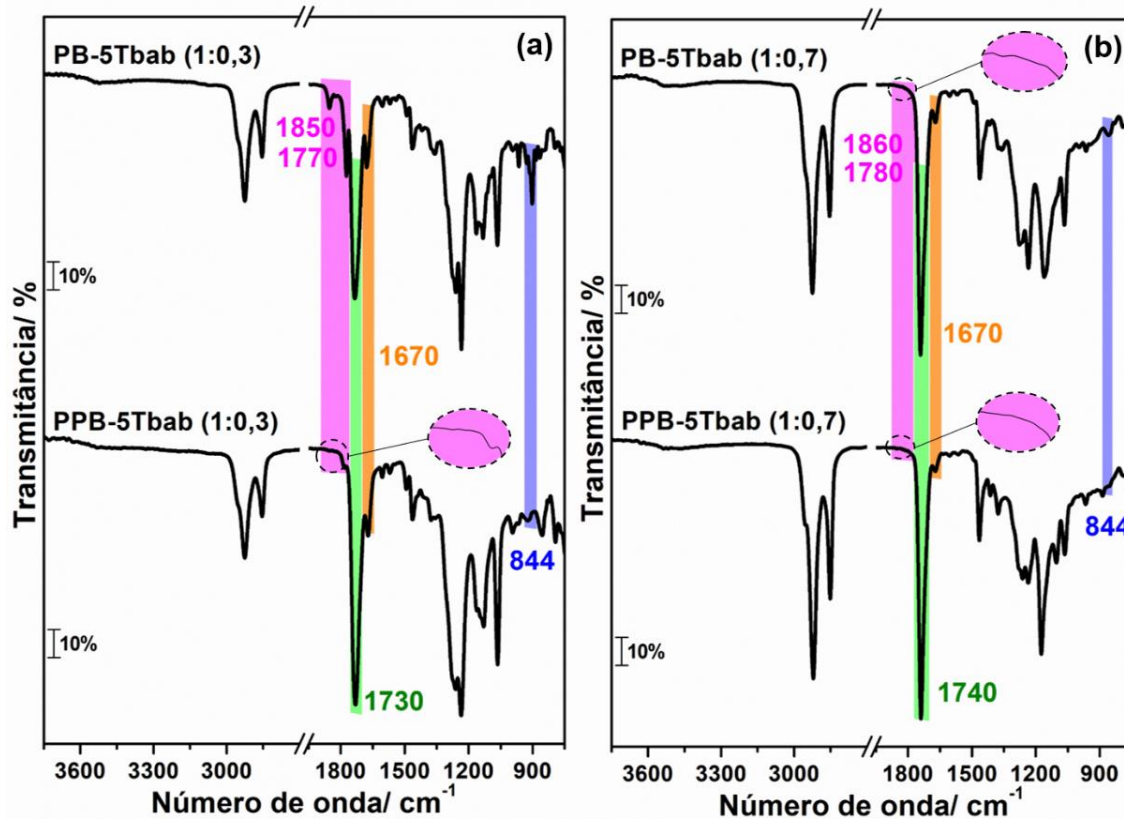
Fonte: autora

2.3.3.4 Pré-polímeros e polímeros utilizando outras proporções de BTDA (MIR e DSC)

Como o polímero utilizando 5% de Tbab apresentou maior conversão de anidrido em relação aos demais, testou-se outras proporções OPE:BTDA (1:0,3 e 1:0,7) com 5% de Tbab.

Os espectros MIR destes pré-polímeros e polímeros (Figura II-20) foram similares ao PB e PPB (Figura II-15). A partir dos cálculos de conversão, verificou-se que ambos apresentaram menores conversões de anidrido (44,2% e 94,5%) e maiores de epóxido (98,1% e 95,1%) comparado ao PPB-5Tbab, sugerindo que a reação ocorreu preferencialmente pelo ataque ao epóxido. Além disso, estes polímeros polimerizaram como uma espuma quebradiça (Figura II-21), diferentemente do filme maleável obtido na proporção 1:0,5.

Figura II- 20. Espectros MIR dos pré-polímeros e polímeros na proporção (a) 1:0,3 e (b) 1:0,7



Fonte: autora

Figura II- 21. PPB-5Tbab (1:0,3) e PPB-5Tbab (1:0,7) sob luz UV
luz visível



Fonte: autora

Pelas curvas DSC, observou-se comportamentos diferentes para o PB-5Tbab (1:0,3) e PPB-5Tbab (1:0,7) – Figuras II-22 e II-23, respectivamente. Para o pré-polímero (1:0,3),

verificou-se um evento exotérmico entre em 60 °C e 180 °C e com pico em 127 °C. Já para o pré-polímero (1:0,7), o evento exotermal teve início em 50 °C com dois picos exotérmicos consecutivos, em 130 °C e 165 °C, indicando a ocorrência de esterificação e eterificação, respectivamente (ver mecanismo reacional na Figura II-3).

Figura II- 22. Curva DSC do PB-5Tbab (1:3)

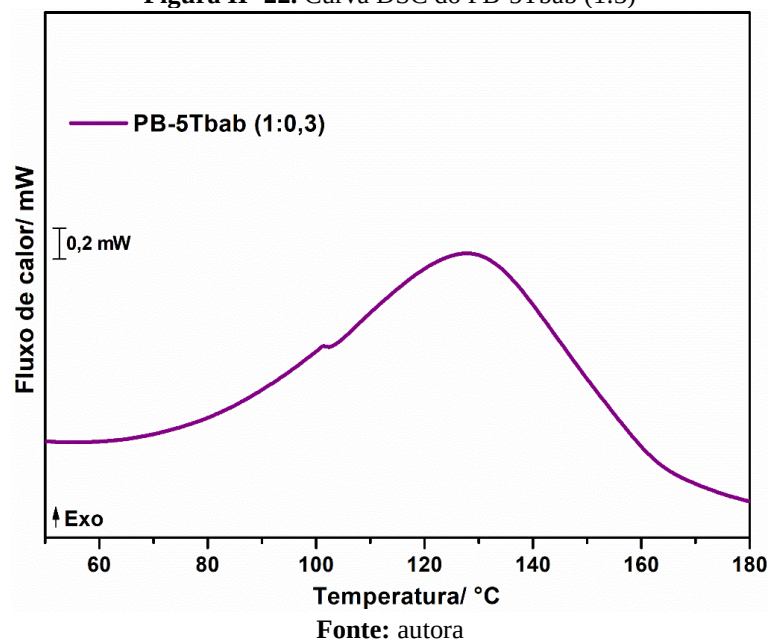
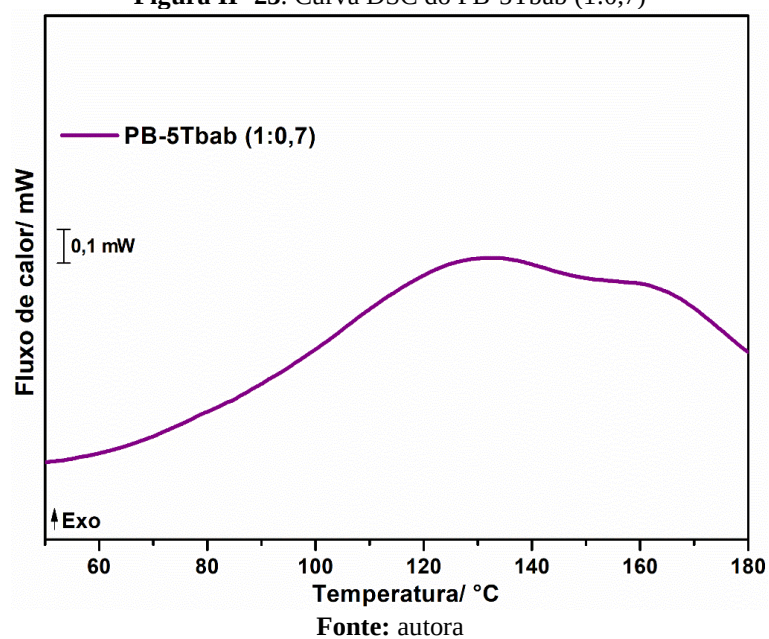


Figura II- 23. Curva DSC do PB-5Tbab (1:0,7)

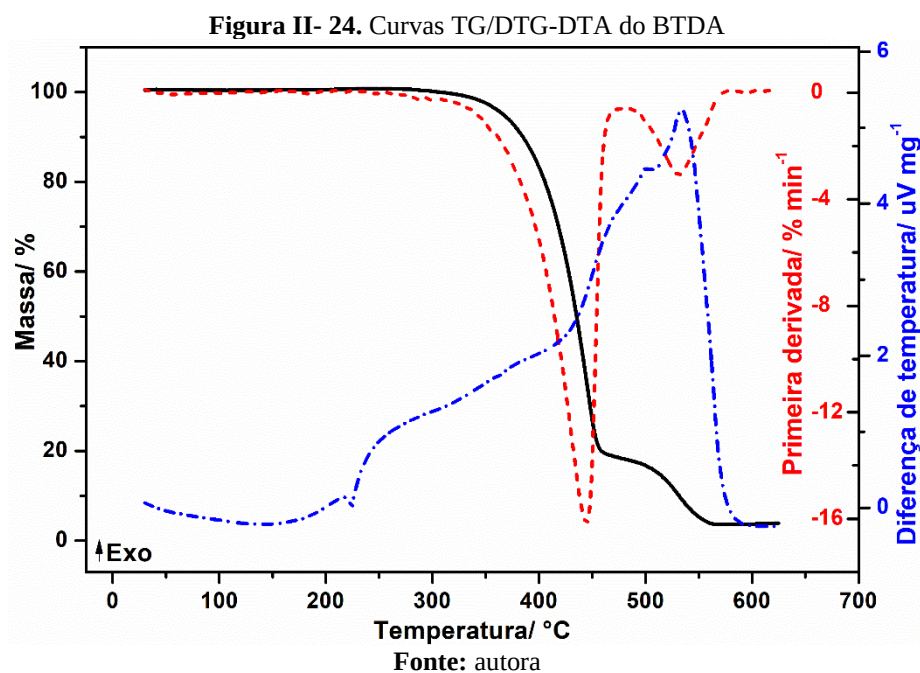


Neste sentido, a partir dos resultados obtidos por MIR e DSC, juntando ao fato de o Tbab e Tbai serem considerados catalisadores de transferência de fase verdes [49,50], os sistemas OPE : BTDA (1:0,5), contendo 5% de Tbab e Tbai, a 120 °C e 2 h de reação foram escolhidos como ideais devido a altas conversões dos grupos anidridos (99 e 97%) e menores quantidade de catalisador (5%) e temperatura de cura (120 °C). Por conseguinte, apenas os PPB-5Tbab e PPB-5Tbai foram objeto de estudo nas análises a seguir, além dos sistemas sem catalisador e diferentes proporções afim de comparar a estabilidade térmica e etapas de degradação dos polímeros por análise térmica (TG-DTA).

2.3.4 TG-DTA

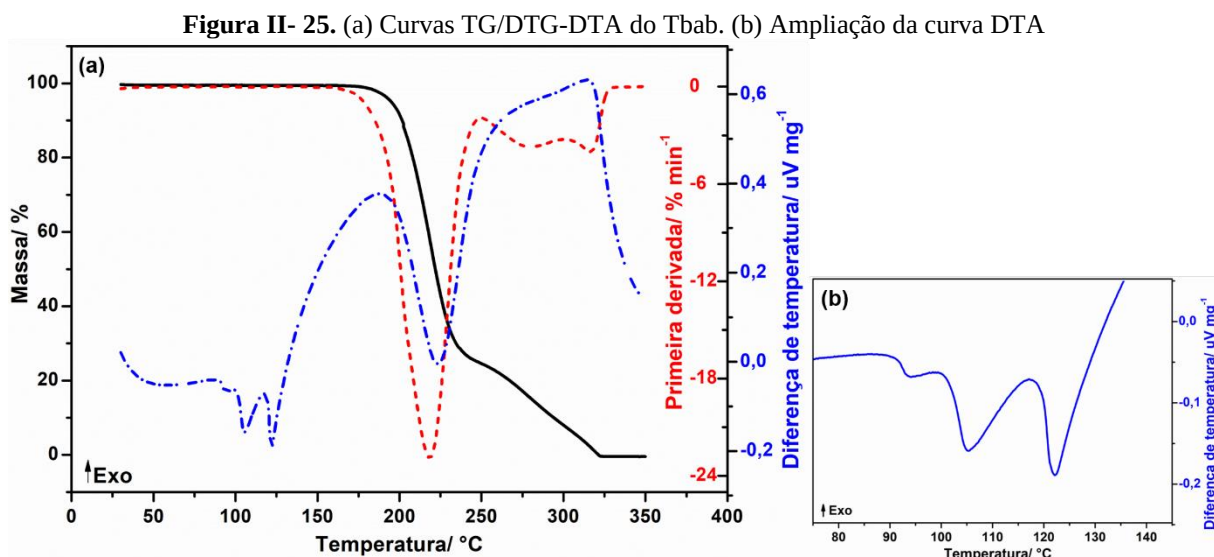
2.3.4.1 Precursores: BTDA e catalisadores

A Figura II-24 exhibe as curvas TG/DTG-DTA do dianidrido benzofenona (BTDA). Pelas curvas TG/DTG verificou-se que o BTDA é estável até 310 °C e possui duas etapas de decomposição. A primeira etapa ocorreu entre 310 °C e 470 °C ($\Delta m = 82,5\%$), com taxa de máxima de degradação (MDR) de $16,2\% \text{ min}^{-1}$ a 444 °C e a segunda etapa ocorreu entre 470 °C e 580 °C ($\Delta m = 17,4\%$) com MDR de $3,1\% \text{ min}^{-1}$ à 531 °C. Pela curva DTA observou-se um evento endotérmico em 224 °C associado a fusão, e dois eventos exotérmicos em 501 °C e 537 °C relacionados a oxidação e combustão do anidrido [51].



As curvas TG/DTG-DTA do Tbab (Figura II-25) e Tbai (Figura II-26) apresentaram um perfil de decomposição térmica similares devido que diferem apenas pelo contra íon (bromo e iodo, respectivamente). Pelas curvas TG/DTG verificou-se que o sal de brometo é estável até 165 °C enquanto que o sal de iodeto é estável até 175 °C, sendo que ambos apresentam duas etapas de decomposição.

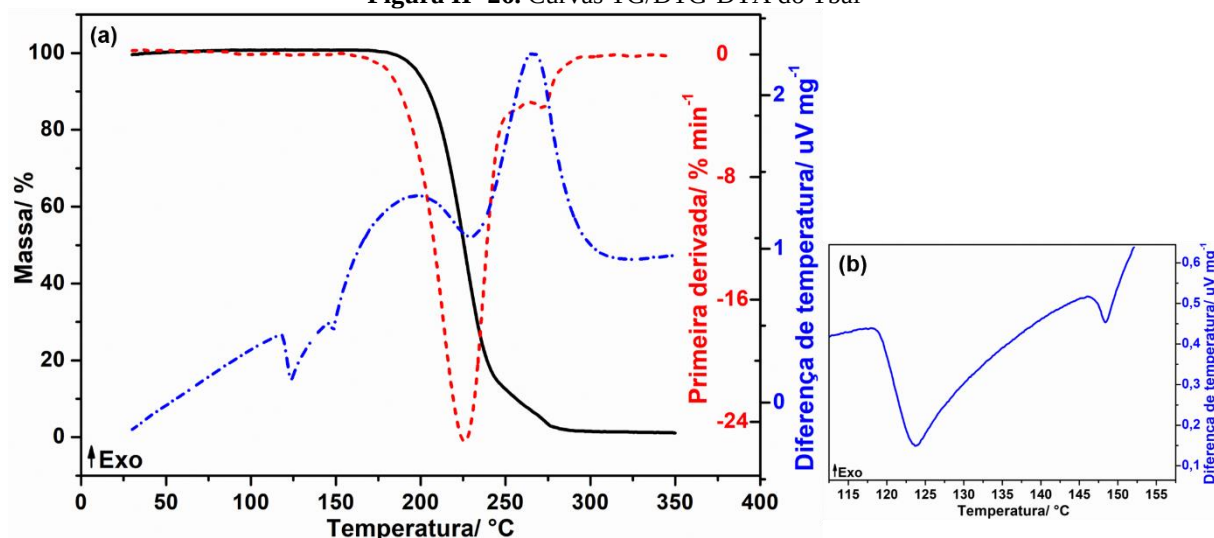
No Tbab, a primeira etapa de degradação ocorreu entre 165 °C e 250 °C ($\Delta m = 74,8\%$), com taxa de máxima de degradação (MDR) de $22,9\% \text{ min}^{-1}$ à 218,5 °C e foi associado ao evento endotérmico na curva DTA em 223 °C devido a evaporação. Já a segunda etapa ocorreu entre 250 °C e 330 °C ($\Delta m = 25,05\%$) com MDR de $4,0\% \text{ min}^{-1}$ à 316,5 °C, associado ao evento exotérmico em 314 °C devido a oxidação e decomposição final. Além disso, pela curva DTA observou-se três eventos endotérmicos em 94, 105 e 122 °C associado a fusão do sal [52].



Fonte: autora

No Tbai, verificou-se que a primeira etapa de perda de massa ocorreu entre 175 °C e 250 °C ($\Delta m = 88,9\%$), com taxa de máxima de degradação (MDR) de $24,9\% \text{ min}^{-1}$ a 225 °C e foi associado ao evento endotérmico na curva DTA em 230 °C devido a evaporação. Já a segunda etapa ocorreu entre 250 °C e 290 °C ($\Delta m = 10,9\%$) com MDR de $3,5\% \text{ min}^{-1}$ a 270 °C, associado ao evento exotérmico em 265 °C devido a oxidação e decomposição final do sal quaternário. Pela curva DTA observou-se dois eventos endotérmicos em 124 e 148 °C associados a fusão do composto [53].

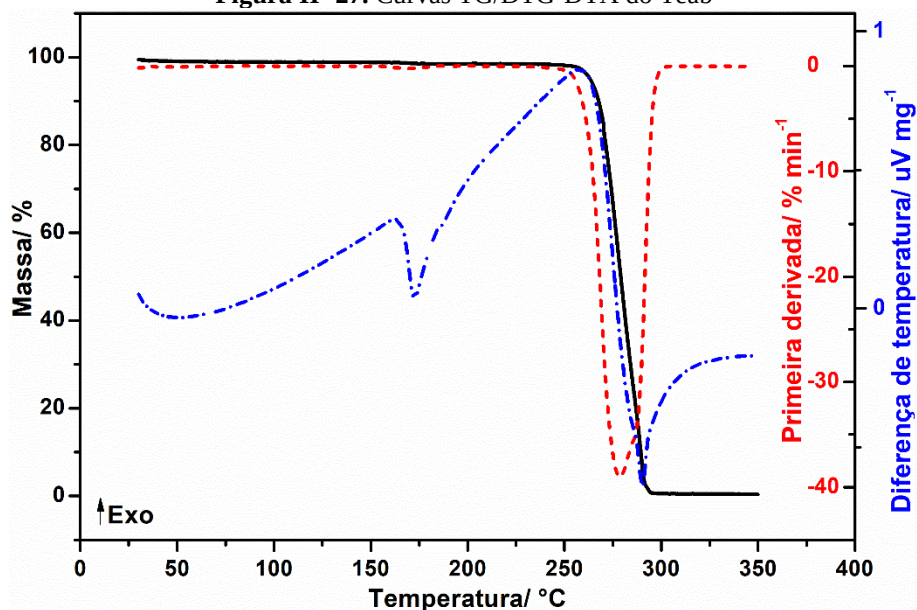
Figura II- 26. Curvas TG/DTG-DTA do Tbai



Fonte: autora

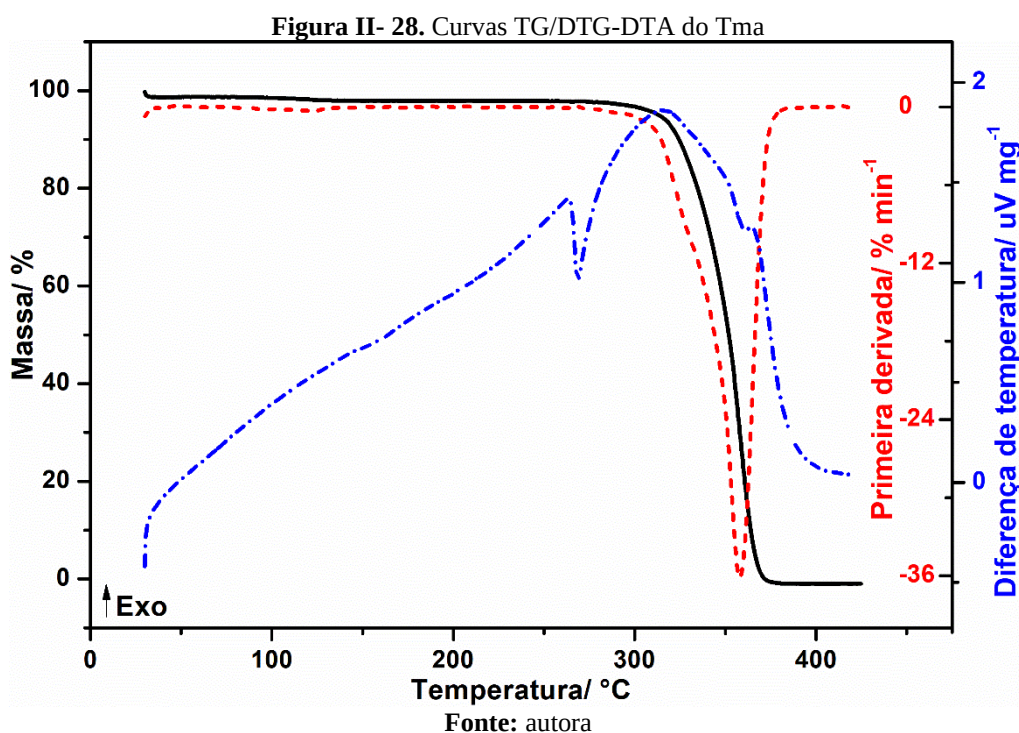
O Teab (Figura II-27) apresentou apenas uma etapa de decomposição entre 250 °C e 300 °C ($\Delta m = 99,9\%$), com taxa de máxima de degradação (MDR) de $39,0\% \text{ min}^{-1}$ a 278 °C e foi associado ao evento endotérmico na curva DTA em 290 °C devido a evaporação do composto. Além disso, pela curva DTA observou-se um evento endotérmico em 172 °C associado a fusão do Teab.

Figura II- 27. Curvas TG/DTG-DTA do Teab



Fonte: autora

Por fim, o Tma (Figura II-28) apresentou apenas uma etapa de decomposição entre 280 °C e 390 °C ($\Delta m = 99,9\%$), com taxa de máxima de degradação (MDR) de $35,2\% \text{ min}^{-1}$ a 278 °C e foi associado ao evento endotérmico na curva DTA em 360 °C devido a evaporação do composto. Além disso, pela curva DTA observou-se um evento endotérmico em 268 °C associado a fusão do Teab.



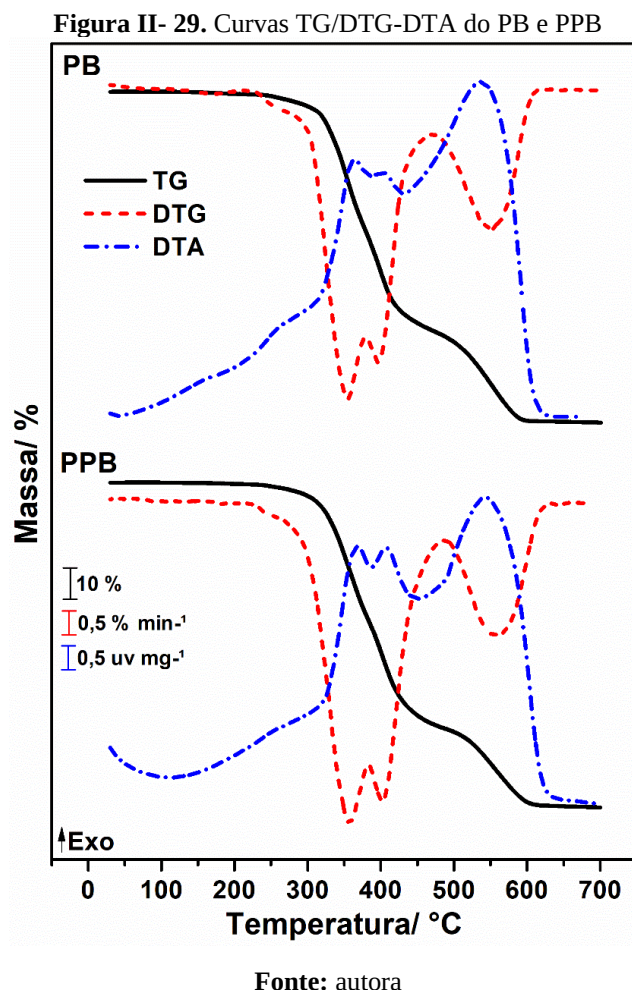
2.3.4.2 Pré-polímeros e polímeros

A estabilidade térmica e as etapas de decomposição dos pré-polímeros e polímeros foram analisadas por TG-DTA.

A Figura II-29 exhibe as curvas TG/DTG-DTA do PB e PPB. Observou-se que a adição de BTDA à mistura monomérica aumentou a estabilidade térmica do OPE isolado, devido ao o dianidrido ser estável até 310 °C.

O PB apresentou uma pequena perda de massa até sua temperatura de estabilidade (230 °C) devido à perda de voláteis. Foram observadas três etapas de decomposição associados aos eventos da curva DTA. A primeira etapa (230 a 290 °C, $\Delta m = 2,9\%$) ocorreu devido a degradação do óleo epoxidado residual ($T_P = \uparrow 260$ °C), seguida pela decomposição da matriz polimérica (290 a 472 °C, $\Delta m = 69,9\%$, $T_P = \uparrow 364$ °C e $\uparrow 402$ °C) e oxidação e decomposição da matéria carbonácea remanescente (472 a 615 °C, $\Delta m = 26,8\%$, $T_P = \uparrow 536$ °C).

O PPB apresentou a mesma temperatura de estabilidade térmica do seu pré-polímero, faixa de temperaturas de degradação, perda de massa e temperatura de pico similares ao PB. Essas temperaturas, além da taxa máxima de degradação são descritas na Tabela II-4.

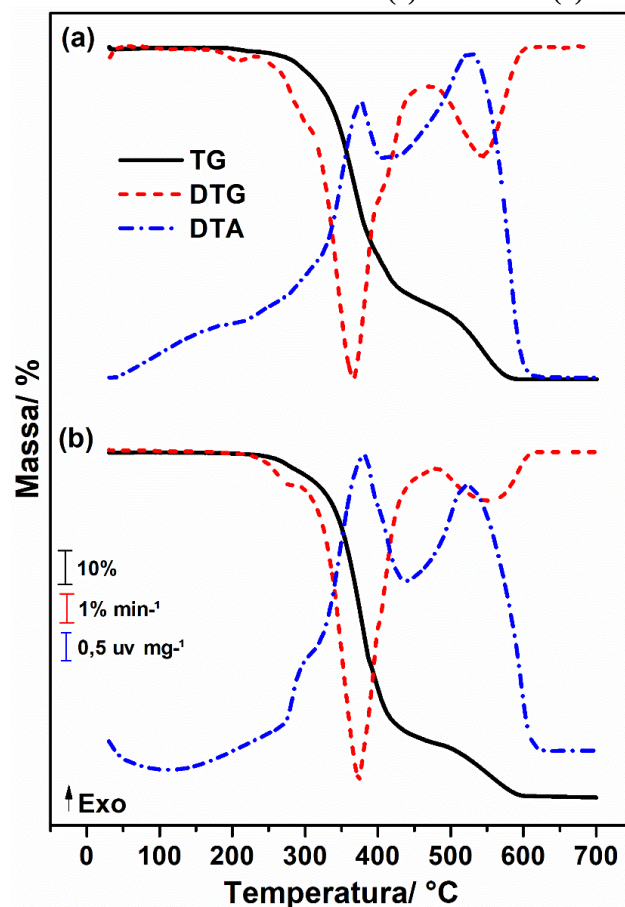


Para PB-5Tbai (Figura II-30a) e PB-5Tbab (Figura II-31a), também foram observadas três etapas de perda de massa. Porém, a adição de catalisadores diminuiu a estabilidade térmica do pré-polímero (200 °C e 186 °C, respectivamente), sugerindo que o processo de degradação começa com as cadeias butílicas dos sais de amônio antes da degradação da cadeia polimérica.

O perfil de degradação térmica dos polímeros (Figura II-30b e Figura II-31b) foi semelhante aos seus respectivos pré-polímeros, exceto pela estabilidade térmica. Pelas curvas TG/DTG verificou-se que os polímeros (PPB-5Tbai e PPB-5Tbab) apresentaram estabilidade térmica até 240 °C e 210 °C, respectivamente, e três etapas subsequentes de degradação. A primeira etapa foi associada à decomposição dos anéis epóxi residuais. Na segunda etapa,

observou-se na curva DTG a sobreposição de etapas consecutivas devido à decomposição complexa da matriz polimérica, o que foi confirmado por eventos exotérmicos na curva DTA. A curva DTG também mostrou que a taxa máxima de degradação (MDR) ocorreu nesta etapa, sendo de $11,4\% \text{ min}^{-1}$ a $373,8^\circ\text{C}$ (PPB-5Tbai) e $9,6\% \text{ min}^{-1}$ a $397,6^\circ\text{C}$ (PPB-5Tbab). Por conseguinte, a última etapa de perda de massa ocorreu na entre 480 e 630°C e foi relacionada à oxidação e degradação da matéria carbonácea remanescente dos polímeros.

Figura II- 30. Curvas TG/DTG-DTA do (a) PB-5Tbai e (b) PPB-5Tbai



Fonte: autora

Outra observação interessante foi quando as razões molares foram alteradas (OPE:BTDA). Uma quantidade menor de BTDA (PPB-5Tbab 1:0,3 – Figura II-31c) diminuiu a estabilidade térmica em 30°C , enquanto uma quantidade maior de BTDA (PPB-5Tbab 1:0,7 – Figura II-31d) apresentou um aumento de 10°C comparado a estabilidade térmica do PPB-5Tbab (1:0,5). A Tabela II-4 apresenta as faixas de temperatura, perdas de massa, temperatura de pico, além da temperatura e taxa máxima de degradação para todas as amostras.

Figura II- 31. Curvas TG/DTG-DTA do (a) PB-5Tbab e PPB-5Tbab (b) 1:0,5 (c) 1:0,3 e (d) 1:0,7

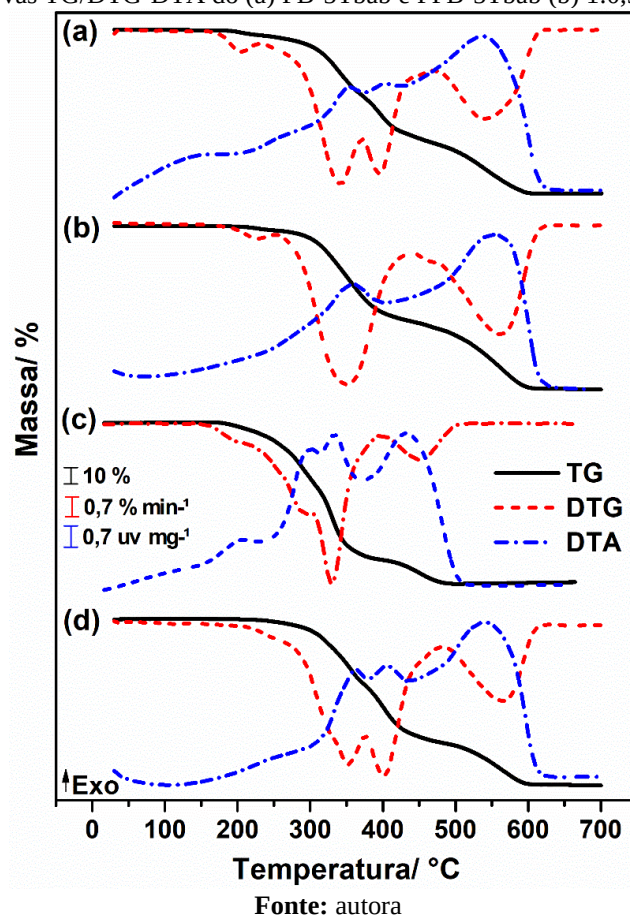


Tabela II- 4. Faixa de temperatura (θ), perda de massa experimental (Δm), Temperatura de piro (T_P), Temperatura máxima de degradação (MDT) e Taxa máxima de degradação (MDR) obtido pelas curvas TG/DTG-DTA para os pré-polímeros e polímeros.

Amostra	Etapa	$\theta / ^\circ\text{C}$	$\Delta m / \%$	$T_P / ^\circ\text{C}$	MDT/ $^\circ\text{C}$	MDR/% min^{-1}
PB	1 ^o	230,0 – 290,0	2,9	↑ 260,0	255,0	0,4
	2 ^o	290,0 – 472,0	69,9	↑ 364,0; ↑ 402,0	355,5	7,0
	3 ^o	472,0 – 615,0	26,8	↑ 536,5	554,0	3,2
PB-5Tbab	1 ^o	186,0 – 235,0	3,3	-	205,0	0,8
	2 ^o	235,0 – 470,0	65,6	↑ 357,5; ↑ 402,5	343,0	5,3
	3 ^o	470,0 – 625,0	30,7	↑ 538,0	540,5	3,1
PB-5Tbai	1 ^o	200,0 – 235,0	2,6	-	208,0	0,3
	2 ^o	235,0 – 465,0	74,4	↑ 377,5; ↑ 419,0	366,5	8,9
	3 ^o	465,0 – 610,0	22,5	↑ 526,0	544,0	2,9
PPB	1 ^o	230,0 – 280,0	1,9	↑ 254,5	251,0	0,4
	2 ^o	280,0 – 488,0	74,5	↑ 368,5; ↑ 407,0	357,0	6,7
	3 ^o	488,0 – 630,0	23,4	↑ 543,0	554,0	2,8
PPB-5Tbab	1 ^o	210,0 – 282,0	2,9	↑ 250,5	237,0	0,6
	2 ^o	282,0 – 476,0	81,3	↑ 370,0; ↑ 402,0	397,5	9,6
	3 ^o	476,0 – 600,0	15,4	↑ 515,0	537,5	2,1
PPB-5Tbab (1:0,3)	1 ^o	180,0 – 265,0	5,2	242,0	232,5	1,2
	2 ^o	265,0 – 452,0	55,5	364,5	361,0	5,5
	3 ^o	452,0 – 646,0	39,0	556,0	570,5	3,9
PPB-5Tbab (1:0,7)	1 ^o	220,0 – 270,0	2,5	↑ 244,5	245,0	0,5
	2 ^o	270,0 – 483,0	73,0	↑ 362,5; ↑ 405,5	401,0	6,0
	3 ^o	483,0 – 620,0	24,2	540,0	565,5	3,1
PPB-5Tbai	1 ^o	240,0 – 298,0	5,5	↑ 295,0	273,0	1,2
	2 ^o	298,0 – 480,0	80,0	↑ 381,0; ↑ 404,5	374,0	11,4
	3 ^o	480,0 – 615,0	14,5	↑ 522,0	553,5	1,7

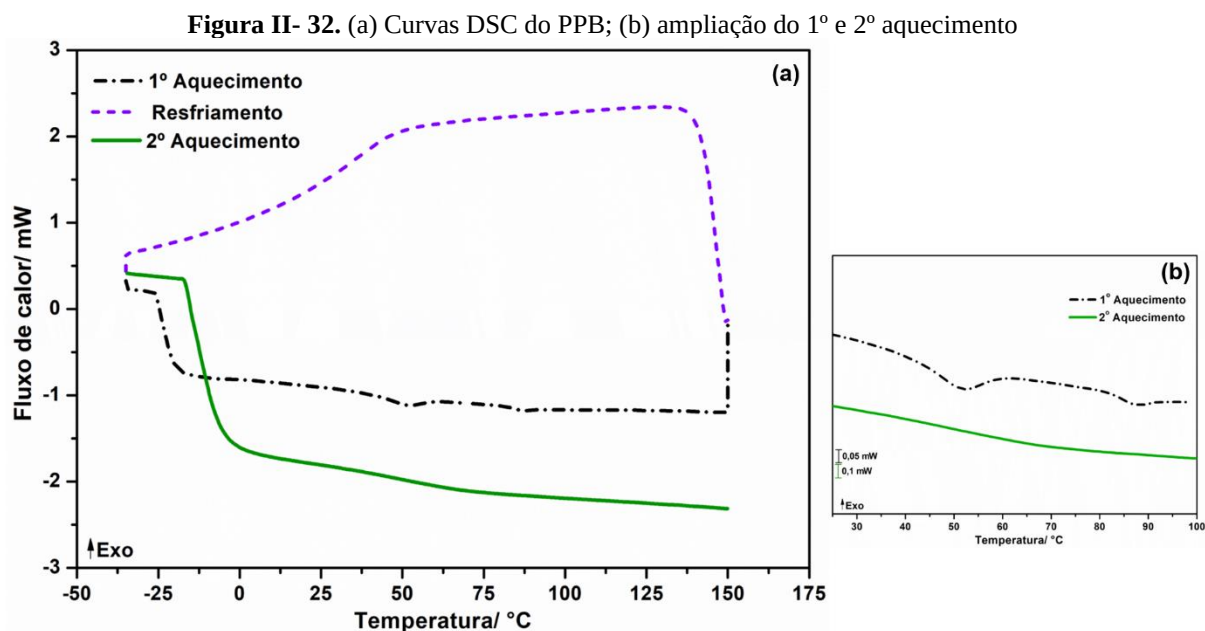
↑ evento exotérmico

2.3.5 DSC

As curvas DSC dos polímeros (Figuras II-32 a 35) foram semelhantes à curva DSC do OPE (Figura I-16) devido ao excesso de epóxido na mistura monomérica.

No primeiro aquecimento, o PPB (Figura II-32a) exibiu um evento endotérmico a 51,6 $^\circ\text{C}$ ($\Delta H = 1,5 \text{ J g}^{-1}$) associado à fusão do OPE, seguido por uma transição vítrea ($T_{onset} = 81,7 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_{endset} = 93,7 \text{ }^\circ\text{C}$ – ampliação na Figura II-32b). Durante o resfriamento, nenhum evento foi

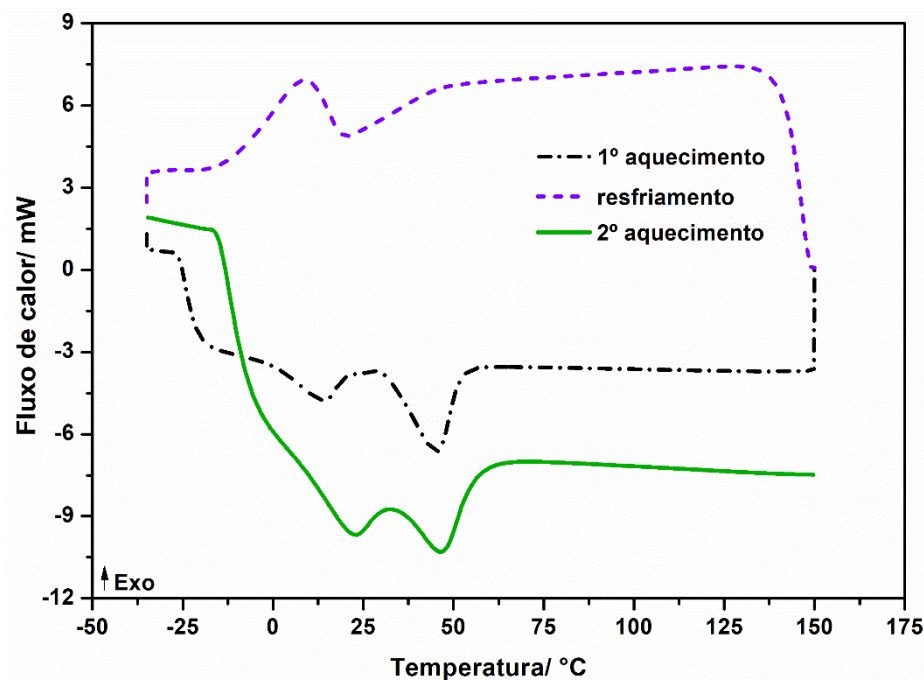
observado. Durante o segundo aquecimento, devido ao aumento da taxa de aquecimento ($20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$), os eventos observados no primeiro ciclo foram sobrepostos apresentando uma endotérma alargada ($T_{onset} = 39,7\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{endset} = 94,1\text{ }^{\circ}\text{C}$).



Fonte: autora

Por outro lado, o PPB-5Tbai (Figura II-33) apresentou dois eventos endotérmicos no primeiro aquecimento com temperatura de pico em $13,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\Delta H = 9,3\text{ J g}^{-1}$) e $45,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\Delta H = 20,3\text{ J g}^{-1}$), também observadas no segundo aquecimento em $21,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\Delta H = 6,3\text{ J g}^{-1}$) e $47,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\Delta H = 7,9\text{ J g}^{-1}$), além de um evento exotérmico no resfriamento com temperatura de pico em $8,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\Delta H = 11,9\text{ J g}^{-1}$), devido ao processo de cristalização do óleo epoxidado residual.

Figura II- 33. Curvas DSC do PPB-5Tbai



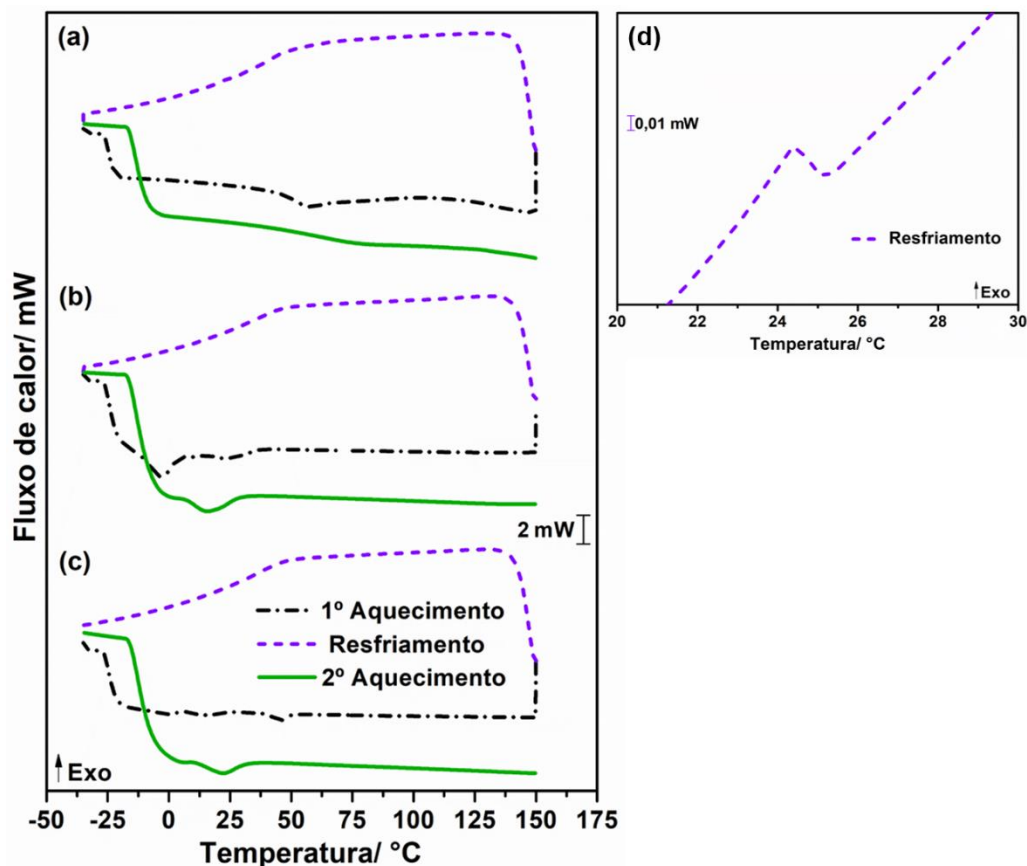
Fonte: autora

O PPB-5Tbab (Figura II-34b) também apresentou dois eventos endotérmicos consecutivos no primeiro aquecimento a $-3,5\text{ °C}$ ($\Delta H = 9,6\text{ J g}^{-1}$) e $23,9\text{ °C}$ ($\Delta H = 2,6\text{ J g}^{-1}$), devido à fusão do resíduo epoxidado óleo, que se repetiram no segundo aquecimento em $-3,8\text{ °C}$ ($\Delta H = 1,9\text{ J g}^{-1}$) e $15,8\text{ °C}$ ($\Delta H = 3,9\text{ J g}^{-1}$). Além disso, não foram observados eventos no resfriamento.

As curvas DSC do polímero na proporção 1:0,7 (Figura II-34c) foi similar ao polímero na proporção 1:0,5, exceto pelas temperaturas dos eventos endotérmicos. No primeiro aquecimento, observou-se dois eventos endotérmicos consecutivos em $15,7\text{ °C}$ ($\Delta H = 1,4\text{ J g}^{-1}$) e $44,9\text{ °C}$ ($\Delta H = 1,5\text{ J g}^{-1}$), devido à fusão do epoxidado residual. Devido ao aumento da razão de aquecimento, estes eventos se sobrepuseram no segundo ciclo com temperatura de pico em $22,1\text{ °C}$ ($\Delta H = 2,5\text{ J g}^{-1}$).

Em relação ao PPB-5Tbab na proporção 1:0,3 (Figura II-34a), foi observado apenas um evento endotérmico no primeiro ciclo do aquecimento em $57,3\text{ °C}$ ($\Delta H = 15,0\text{ J g}^{-1}$), que se repetiu no segundo aquecimento em $75,2\text{ °C}$ ($\Delta H = 1,7\text{ J g}^{-1}$). Além disso, observou-se um evento exotérmico no resfriamento em $24,4\text{ °C}$ ($\Delta H = 0,05\text{ J g}^{-1}$).

Figura II- 34. Curvas DSC do (a) PPB-5Tbab (1:0,3), (b) PPB-5Tbab e (c) PPB-5Tbab (1:0,7). (d) Ampliação do resfriamento do PPB-5Tbab (1:0,3)



Fonte: autora

Portanto, nenhuma das amostras apresentou resíduo de EPO-BTDA devido à ausência de evento exotérmico durante o aquecimento, nem catalisador residual, uma vez que a fusão dos sais de amônio ocorre abaixo de 150 °C.

2.3.6 DMA

As Figuras II-35 e II-36 exibem as curvas de relaxação dos polímeros (PPb-5Tbab e PPB-5Tbai, respectivamente). As temperaturas de transição vítrea (T_g) dos polímeros foram similares – PPB-5Tbab (0,5 °C) e PPB-5Tbai (-1,5 °C). Pin *et al.* [35] obteve uma T_g de 68 °C para o polímero a partir de óleo de linhaça comercial epoxidado com BTDA, utilizando 2-metilimidazol como catalisador. Essa diferença pode ser atribuída ao uso de outro tipo de óleo vegetal, pois o óleo de linhaça possui maior índice de iodo que o óleo de pataú e, consequentemente, um maior número de grupos epóxidos serão formados, contribuindo para um maior intercrossamento das cadeias, formando um polímero mais rígido [35, 40]. Além disso, as T_g não foram observadas nas curvas DSC dos polímeros, uma vez que a fusão do óleo epoxidado ocorre na mesma faixa de temperatura.

Figura II- 35. Módulo de Armazenamento (E') e curva Tan δ do PPB-5Tbab

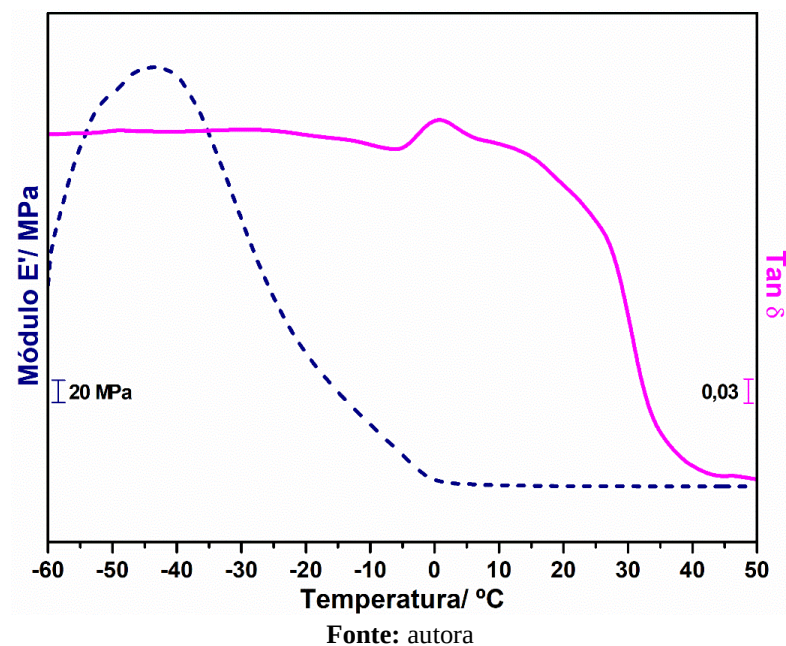
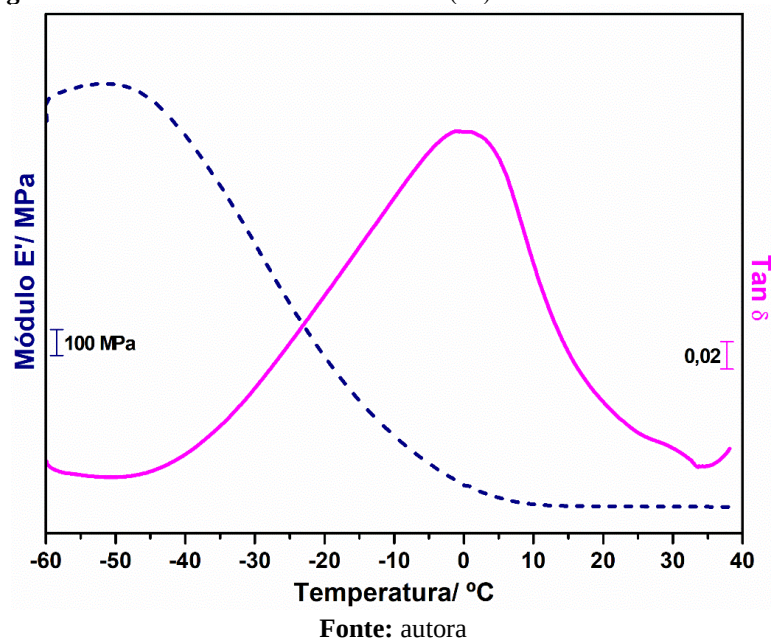


Figura II- 36. Módulo de Armazenamento (E') e curva $\text{Tan } \delta$ do PPB-5Tbai

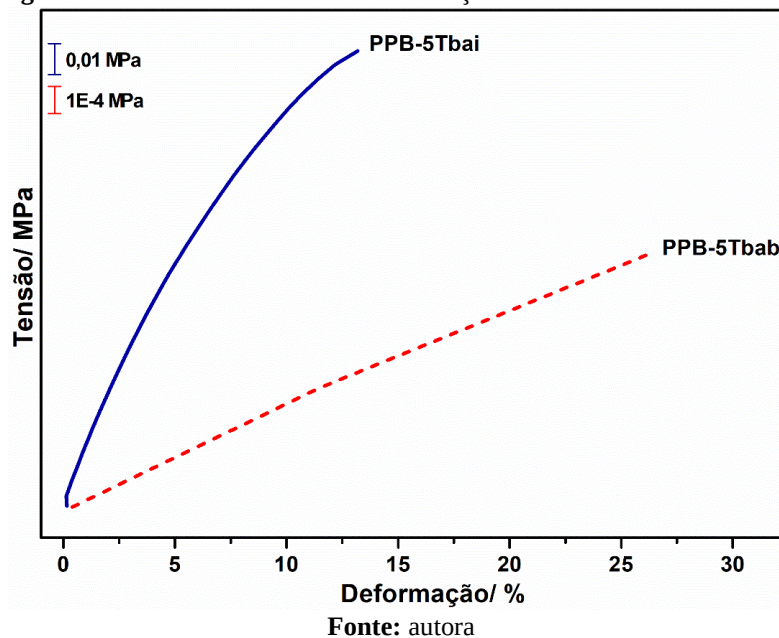


Apesar da semelhança entre os valores de T_g obtidos, a densidade de intercruzamento (ν) do PPB-5Tbai ($170,9 \text{ mol m}^{-3}$) foi aproximadamente 45 vezes maior que a do PPB-5Tbab ($3,8 \text{ mol m}^{-3}$). Isto pode estar associado ao haleto utilizado na reação. Além do iodeto ser uma base mais fraca que o brometo, seu maior tamanho ajuda a estabilizar a densidade de carga,

funcionando como um bom nucleófilo e, conseqüentemente, um bom grupo de saída devido ao seu maior comprimento de ligação e uma menor quantidade energia é necessária para quebrar a ligação [51]. Assim, a etapa de propagação é crucial neste processo, visto que os centros aniônicos (RO^-) formados a partir do óleo epoxidado ou anidrido podem atacar uma ligação epóxido, anidrido ou haleto, liberando-o, bem como formando grupos de ésteres e éteres. Além disso, as reações laterais podem formar cadeias menores e, como mostrado na Figura II-13, a eterificação é facilitada quando se utiliza Tbab como catalisador, fazendo com que o PPB-5Tbab tenha um menor grau de intercruzamento em comparação com o PPB-5Tbai.

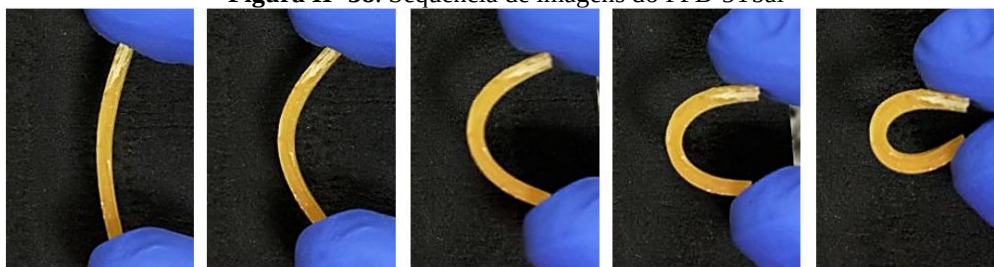
A partir da curva de tensão *versus* deformação (Figura II-37), o PPB-5Tbai resistiu a uma maior tensão até a ruptura (0,147 MPa) comparado ao PPB-5Tbab (0,005 MPa) e menor alongamento (13,2% e 26,8%, respectivamente). Além disso, o PPB-5Tbai apresentou maior módulo de Young e tenacidade (17,18 kPa e $2,03 \text{ kJ m}^{-3}$) do que o PPB-5Tbab (0,19 kPa e $0,03 \text{ kJ m}^{-3}$), o que também pode estar associado à maior reticulação do polímero catalisado com sal de iodeto.

Figura II- 37. Curva de tensão vs Deformação do PPB-5Tbab e PPB-5Tbai



A maior maleabilidade/flexibilidade do PPB-5Tbab foi confirmada visualmente (Figura II-19), podendo ser dobrado como uma folha sem quebrar. Contudo, conforme a Figura II-38 ilustra, o PPB-5Tbai também possui certa flexibilidade.

Figura II- 38. Sequência de imagens do PPB-5Tbai

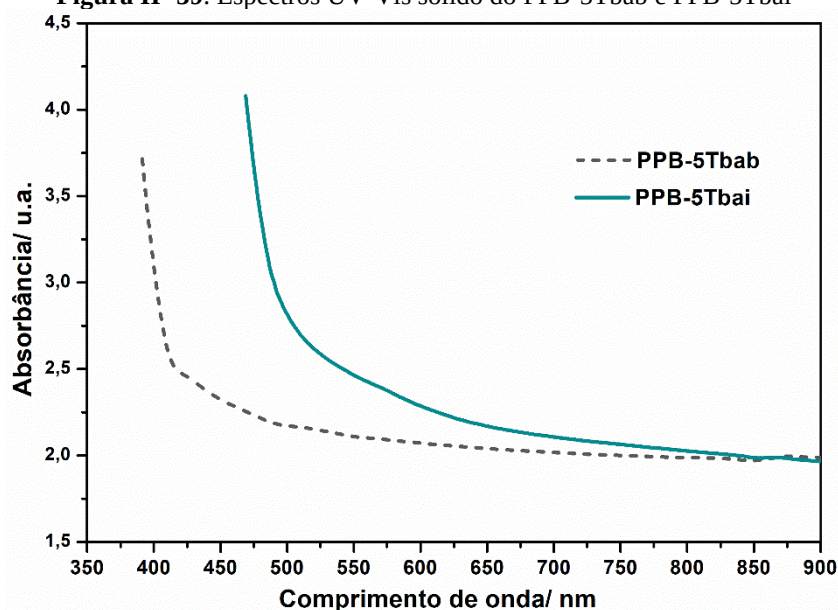


Fonte: autora

2.3.7 UV-Vis

Os espectros de absorção UV-Vis (no estado sólido) dos polímeros são ilustrados na Figura II-39. O PPB-5Tbab e PPB-5Tbai apresentaram espectros semelhantes, o que era esperado devido as cadeias poliméricas possuírem os mesmos grupos cromóforos, como carbonila (grupo cetona e éster) e ligações C = C (benzeno). Comparado ao espectro UV-Vis do óleo de patauá epoxidado (Figura I-12), ocorreu um deslocamento batocrômico devido à extensão da conjugação entre os grupos cromóforos [54]. O decaimento da linha de base na região visível (entre 400 e 500 nm) indica que os polímeros que absorveram abaixo desta região são luminescentes. Isto foi confirmado quando os polímeros foram expostos à luz ultravioleta (370 nm – Figura II-19). Além disso, o fato de os polímeros serem amarelos (PPB-5Tbab) e laranja (PPB-5Tbai) na luz visível (Figura II-19) justifica suas regiões de absorção em torno de 400 e 450 nm, respectivamente.

Figura II- 39. Espectros UV-Vis sólido do PPB-5Tbab e PPB-5Tbai



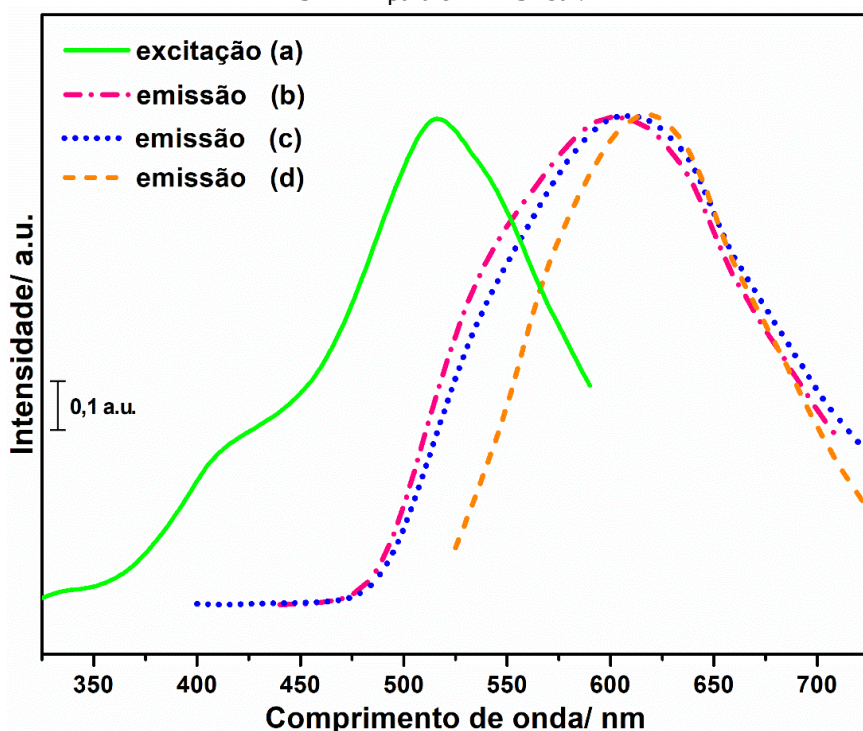
Fonte: autora

Outro ponto importante é que o PPB-5Tbai manteve sua aparência, enquanto o PPB-5Tbab tornou-se frágil após uma semana. Com base nas propriedades mecânicas, espectroscópicas e térmicas, sugere-se que o PPB-5Tbai possui melhores propriedades que o PPB-5Tbab. Por conseguinte, apenas o PPB-5Tbai foi utilizado nas próximas técnicas a serem discutidas.

2.3.8 Fluorescência

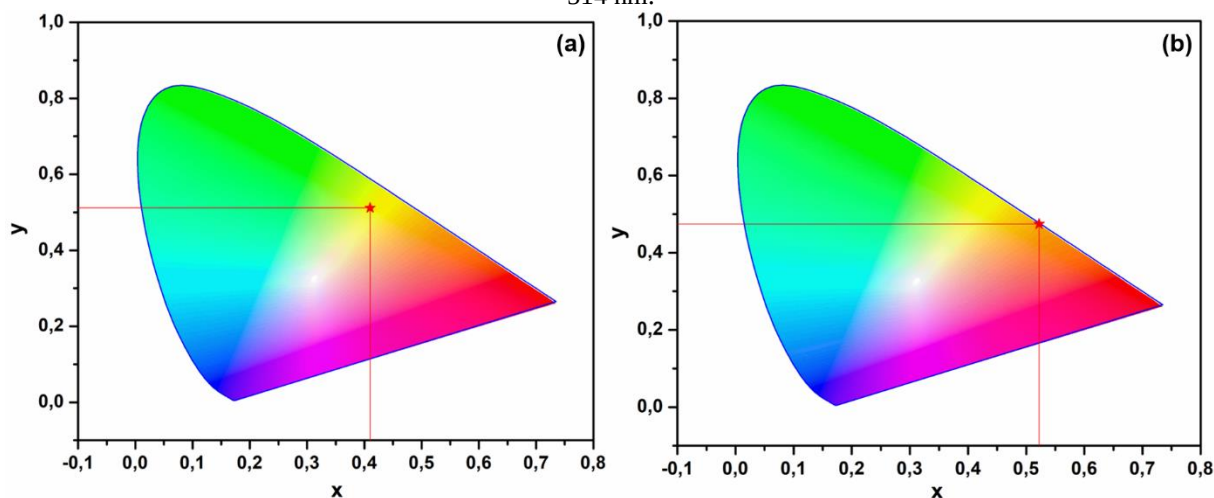
A Figura II-40 mostra os espectros de excitação ($\lambda_{\text{máx}} = 514 \text{ nm}$) e emissão ($\lambda_{\text{máx}} = 604 \text{ nm}$) do PPB-5Tbai com excitação em 370 nm (Figura II-40b), determinando um deslocamento de Stokes de 96 nm, comprovando a propriedade luminescente e, sugerindo sua aplicação em materiais luminescentes. Quando excitado em $\lambda_{\text{máx}} = 514 \text{ nm}$ e 420 nm (ombro observado nos espectros de excitação), duas bandas com $\lambda_{\text{máx}} = 618 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{máx}} = 608 \text{ nm}$ foram obtidas, respectivamente, nos espectros de emissão (Figura II-40c-d), indicando que o aumento no comprimento de onda de excitação provoca um deslocamento batocrômico, obtendo uma emissão máxima na região laranja [40]. Estes resultados estão em concordância com a coloração observada macroscopicamente no polímero (Figura II-19) e também com os diagramas de cromaticidade (Figura II-41). Além disso, obteve-se um rendimento quântico absoluto da amostra igual a $\Phi = 1\%$.

Figura II- 40. Espectros (a) excitação em 370 nm e de emissão com excitação em (b) 370 nm, (c) 420 nm e (d) 514 nm para o PPB-5Tbai.



Fonte: autora

Figura II- 41. Diagrama de cromaticidade obtidos para a amostra PPB-5Tbai com excitação em (c) 420 nm e (d) 514 nm.

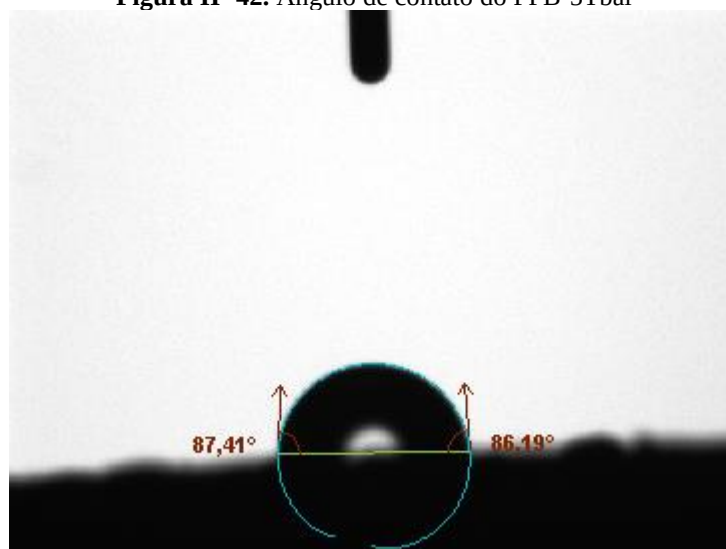


Fonte: autora

2.3.9 Ângulo de contato

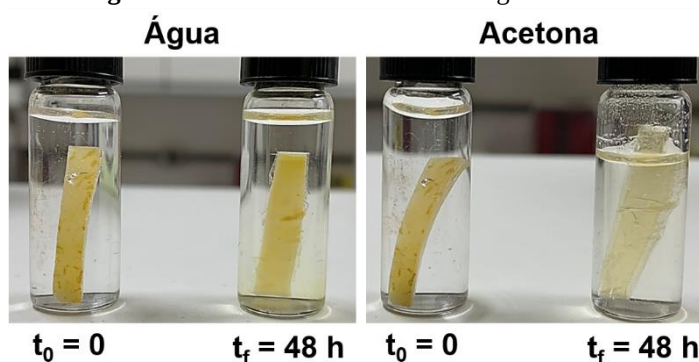
A Figura II-42 exibe a imagem obtida a partir da análise de tensiometria do PPB-5Tbai. O ângulo de contato médio resultante foi $(87,4 \pm 0,1)^\circ$, o mesmo do poliestireno, que apresenta absorção de água reduzida e menor resistência química à acetona [55,56]. Por esta razão, o PPB-5Tbai foi testado quanto à absorção de água e resistência química em acetona (Figura II-42). O polímero não absorveu nem se decompôs após 48 h imerso em água; entretanto, a acetona causou rupturas no polímero e dissolveu 47,5% do PPB-5Tbai após dois dias.

Figura II- 42. Ângulo de contato do PPB-5Tbai



Fonte: autora

Figura II- 43. Teste solubilidade em água e acetona



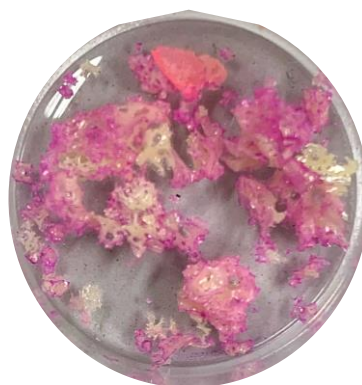
Fonte: autora

2.3.10 Aplicações Sugeridas

Nesse sentido, com base na análise de fluorescência e absorção/resistência a solventes, o PPB-5Tbai pode ser aplicado em células solares e dispositivos optoeletrônicos, além de ser utilizado em revestimentos e isolamentos. Além disso, esse biopolímero derivado da biomassa brasileira pode ser testado como vitrímero, que é um polímero termoendurecível que pode ser recuperado por processamento de ligação química; portanto, contribuindo para o desenvolvimento sustentável [54].

A fim de encontrar uma aplicação para os demais polímeros sintetizados, estes foram cortados em partículas menores e inseridos em uma solução de Rodamina 0,1 M. Observou-se que, após 24 h, os materiais haviam absorvido a coloração da solução aquosa, sugerindo que estes polímeros podem ser utilizados como removedores de tinta em soluções aquosas ou atuando como plásticos coloridos. Além disso, estes materiais apresentaram algumas propriedades similares ao polipropileno, indicando sua aplicação como substituto.

Figura II- 44. PPB-5Tbab em rodamina



Fonte: autora

2.4 CONCLUSÃO

A polimerização do óleo epoxidado com BTDA na ausência de catalisadores apresentou altas conversões de anidrido (92,8%) e epóxido (98,5%) após 2h de reação, contudo o material final ficou quebradiço. A adição de sais quaternários de amônio contribuiu para a ativação do epóxido, e posterior etapa de propagação, observando-se altas conversões em apenas 1 h de cura. Além disso, a cura com os sais Tbab e Tbai foram facilitadas devido que as cadeias butílicas contribuem no deslocamento dos grupos de saída comparado a cadeias menores (Teab e Tma), e observou-se que utilizando de 10% de catalisador maiores conversões de epóxido são alcançadas, indicando homopolimerização que foi confirmada por DSC.

Os resultados TG/DTG-DTA evidenciaram que a adição de anidrido à mistura monomérica aumentou a estabilidade térmica comparado ao óleo epoxidado isolado, sendo que polímeros com maior quantidade de anidrido (1:0,7) aumentam a estabilidade em 10°C e menor quantidade (1:0,3) diminuem em 30°C. Além disso, apesar da similaridade nas temperaturas de transição vítrea, o polímero catalisado com Tbai apresentou intercruzamento 45x maior comparado quando usado Tbab, devido que o iodo é melhor nucleófilo e grupo de saída.

O PPB-5Tbai é um polímero verde promissor para obtenção de novos materiais recicláveis e apresentou propriedades similares ao poliestireno. Além disso, sua propriedade fluorescente sugere sua aplicação em células solares e dispositivos optoeletrônicos, além de ser um material impermeável e lavável, indicando seu uso em isolamentos e acabamentos. Por conseguinte, o uso de matéria prima renovável e catalisadores verdes contribui para um desenvolvimento e produção mais sustentável de materiais com interesse tecnológico.

2.5 REFERÊNCIAS

- [1] ODIAN, G. G. **Principles of polymerization**. 4. ed. New York: Wiley, 2004.
- [2] OECD. **Global Plastics Outlook**. [s.l.] OECD, 2022.
- [3] JAGANMOHAN, M. **Plastic market size worldwide 2023-2033**. Disponível em: <<https://www.statista.com/statistics/1060583/global-market-value-of-plastic/#:~:text=In%202023%2C%20the%20global%20plastics>>. Acesso em: 16 jan. 2024.
- [4] FALCO, G.; SBIRRAZZUOLI, N.; MIJA, A. Biomass derived epoxy systems: From reactivity to final properties. **Materials Today Communications**, v. 21, p. 100683, dez. 2019.
- [5] MANGAL, M.; RAO, C. V.; BANERJEE, T. Bioplastic: An Eco-friendly Alternative of Non-Biodegradable Plastic. **Polymer International**, v. 72, n. 11, 29 jun. 2023.

- [6] ISHIMWE, S. **BIOPLASTICS MARKET DEVELOPMENT UPDATE 2023**. Disponível em: <<https://www.european-bioplastics.org/bioplastics-market-development-update-2023-2/>>. Acesso em: 5 jan. 2024.
- [7] NANDA, S. et al. Innovations in applications and prospects of bioplastics and biopolymers: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 20, n. 1, p. 379–395, 29 nov. 2021.
- [8] VAZQUEZ-MARTEL, C. et al. Vegetable Oils as Sustainable Inks for Additive Manufacturing: A Comparative Study. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 9, n. 49, p. 16840–16848, 29 nov. 2021.
- [9] MARRIAM, F. et al. Vegetable oils as bio-based precursors for epoxies. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 31, p. 100935–100935, 1 abr. 2023.
- [10] PARASKAR, P. M. et al. Vegetable oil based polyurethane coatings – A sustainable approach: A review. **Progress in Organic Coatings**, v. 156, p. 106267, jul. 2021.
- [11] DATA BRIDGE MARKET RESEARCH. **Global Soybean Oil Market – Industry Trends and Forecast to 2029**. Disponível em: <<https://www.databridgemarketresearch.com/reports/global-soybean-oil-market>>. Acesso em: 16 jan. 2024.
- [12] AMMAR, S. et al. Development of fully organic coating system modified with epoxidized soybean oil with superior corrosion protection performance. **Progress in Organic Coatings**, v. 140, p. 105523, mar. 2020.
- [13] GHOSAL, K.; BHATTACHARJEE, U.; SARKAR, K. Facile green synthesis of bioresorbable polyester from soybean oil and recycled plastic waste for osteochondral tissue regeneration. **European Polymer Journal**, v. 122, p. 109338–109338, 5 jan. 2020.
- [14] DAVE, R.; PATEL, R.; PATEL, M. Hybrid lipid-polymer nanoplatfrom: A systematic review for targeted colorectal cancer therapy. **European Polymer Journal**, v. 186, p. 111877, 15 mar. 2023.
- [15] DI MAURO, C. et al. Recyclable, Repairable, and Reshapable (3R) Thermoset Materials with Shape Memory Properties from Bio-Based Epoxidized Vegetable Oils. **ACS Applied Bio Materials**, v. 3, n. 11, p. 8094–8104, 3 nov. 2020.
- [16] GOFF, N. L. et al. Renewable Plant Oil-Based Molecularly Imprinted Polymers as Biopesticide Delivery Systems. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 8, n. 42, p. 15927–15935, 18 set. 2020.

- [17] YANG, X. et al. Highly transparent acrylate epoxidized soybean oil based UV-curable silicone-modified coatings with good thermal stability and flame retardancy. **Progress in Organic Coatings**, v. 165, p. 106769, abr. 2022.
- [18] HU, Y. et al. Hydrogen Bond-Enabled Bio-Based Random Copolymer/Carbon Nanotube Composites as Multifunctional Adhesives. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 11, n. 36, p. 13492–13501, 30 ago. 2023.
- [19] ZHU, G. et al. Universal approach for developing reprocessable and reprintable plant oil-based resins for digital light processing 3D printing. **Chemical Engineering Journal**, v. 475, p. 146080–146080, 1 nov. 2023.
- [20] COSTE, G. et al. Green Synthesis of Biobased Soft Foams by the Aza-Michael Reaction. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 10, n. 26, p. 8549–8558, 16 jun. 2022.
- [21] NGUYEN, H. T.; CHIEN, T.; CUONG, D. X. Polymer-Based Hydrogels Applied in Drug Delivery: An Overview. **Gels**, v. 9, n. 7, p. 523–523, 27 jun. 2023.
- [22] ASHFAQ, A. et al. Polymerization Reactions and Modifications of Polymers by Ionizing Radiation. **Polymers**, v. 12, n. 12, p. 2877, 30 nov. 2020.
- [23] BRAGAGLIA, M. et al. 3D printing of biodegradable and self-monitoring SWCNT-loaded biobased resin. **Composites Science and Technology**, v. 243, p. 110253, 20 out. 2023.
- [24] GUIT, J. et al. Photopolymer Resins with Biobased Methacrylates Based on Soybean Oil for Stereolithography. **ACS Applied Polymer Materials**, v. 2, n. 2, p. 949–957, 21 jan. 2020.
- [25] MENDES-FELIPE, C. et al. One-Step Method for Direct Acrylation of Vegetable Oils: A Biobased Material for 3D Printing. **Polymers**, v. 15, n. 14, p. 3136, 1 jan. 2023.
- [26] LI, J.; JU, B.; ZHANG, S. Catalyst-free, sustainable epoxy vitrimers from epoxidized soybean oil and natural sugar alcohols. **Industrial Crops and Products**, v. 205, p. 117466, 1 dez. 2023.
- [27] ZHAO, F. et al. Synthesis of epoxidized soybean oil-derived covalent adaptable networks through melt Schiff base condensation. **Industrial Crops and Products**, v. 187, p. 115499–115499, 1 nov. 2022.
- [28] LIU, B. et al. Facile preparation of epoxidized soybean oil-hexanediamine resin for fabrication of pressure-sensitive adhesives. **Progress in Organic Coatings**, v. 182, p. 107633–107633, 1 set. 2023.
- [29] CENTENO-PEDRAZO, A. et al. Bringing non-isocyanate polyurethanes closer to industrial implementation using carbonated soybean oil-based amino hardeners. **Progress in Organic Coatings**, v. 185, p. 107925, 1 dez. 2023.

- [30] BOGA, K. et al. Eco-Friendly Photoreversible Adhesives Derived from Coumarin-Functionalized Epoxy Soybean Oil. **ACS Applied Polymer Materials**, v. 5, n. 7, p. 4644–4653, 5 jun. 2023.
- [31] SHAN, S. et al. Self-Healing, Reprocessable, and Degradable Bio-Based Epoxy Elastomer Bearing Aromatic Disulfide Bonds and Its Application in Strain Sensors. **ACS Applied Polymer Materials**, v. 3, n. 10, p. 5115–5124, 7 set. 2021.
- [32] AFINJUOMO, F. et al. Synthesis and characterization of a novel inulin hydrogel crosslinked with pyromellitic dianhydride. **Reactive and Functional Polymers**, v. 134, p. 104–111, jan. 2019.
- [33] ANUSIC, A. et al. Anhydride Cured Bio-Based Epoxy Resin: Effect of Moisture on Thermal and Mechanical Properties. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 304, n. 7, p. 1900031, 25 abr. 2019.
- [34] WIJAYAPALA, R. et al. Synthesis and characterization of crosslinked polymers from cottonseed oil. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 24, p. 47655, 21 fev. 2019.
- [35] PIN, J.-M.; SBIRRAZZUOLI, N.; MIJA, A. From Epoxidized Linseed Oil to Bioresin: An Overall Approach of Epoxy/Anhydride Cross-Linking. **Chemsuschem**, v. 8, n. 7, p. 1232–1243, 13 abr. 2015.
- [36] YAN, Z. et al. Mechanism and kinetics of epoxide ring-opening with carboxylic acids catalyzed by the corresponding carboxylates. **Chemical Engineering Science**, v. 242, p. 116746–116746, 1 out. 2021.
- [37] YAN, Z. et al. Preparation of 2,3-Epoxypropyl Neodecanoate: Process Optimization and Mechanism Discussion. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 43, p. 19168–19176, 16 out. 2020.
- [38] BANIK, B. K. et al. Tetrabutylammonium Bromide (TBAB) Catalyzed Synthesis of Bioactive Heterocycles. **Molecules**, v. 25, n. 24, p. 5918, 14 dez. 2020.
- [39] NEOFOTISTOS, S. P.; TZANI, A.; DETSI, A. Ionic Liquids: Advances and Applications in Phase Transfer Catalysis. **Catalysts**, v. 13, n. 3, p. 474, 25 fev. 2023.
- [40] COUTURE, G. et al. Limonene-Based Epoxy: Anhydride Thermoset Reaction Study. **Molecules**, v. 23, n. 11, p. 2739–2739, 23 out. 2018.
- [41] GAGLIERI, C. **Utilização de triglicerídeos nas sínteses de monômeros e materiais poliméricos renováveis**. 2022. Tese (Doutorado). Programa de Pós Graduação de Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista (Unesp), Bauru, 2022.

- [42] MOSER, B. R. et al. A review of fatty epoxide ring opening reactions: Chemistry, recent advances, and applications. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 99, n. 10, p. 801–842, 14 jul. 2022.
- [43] PAVIA, D. L. et al. **Introdução à espectroscopia**. São Paulo: Cengage Learning, 2010.
- [44] STEINMANN, B. Investigations on the curing of epoxides with phthalic anhydride. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 39, n. 9, p. 2005–2026, 5 maio 1990.
- [45] SASSON, Y.; NEUMANN, R. (Eds.). **Handbook of Phase Transfer Catalysis**. Dordrecht: Springer Netherlands, 1997.
- [46] WANG, L. et al. An efficient metal- and solvent-free organocatalytic system for chemical fixation of CO₂ into cyclic carbonates under mild conditions. **Green Chemistry**, v. 18, n. 5, p. 1229–1233, 2016.
- [47] NISHIKUBO, T.; SAITA, S. New thermo-crosslinking reactions of copolymers of phenyl methacrylates by use of polyfunctional epoxy compounds. **Die Makromolekulare Chemie**, v. 188, n. 4, p. 799–809, abr. 1987.
- [48] NISHIKUBO, T.; TANAKA, K. A novel reaction of epoxy resins with polyfunctional active esters. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 33, n. 8, p. 2821–2831, jun. 1987.
- [49] RUBAB, L. et al. Green Chemistry in Organic Synthesis: Recent Update on Green Catalytic Approaches in Synthesis of 1,2,4-Thiadiazoles. **Catalysts**, v. 12, n. 11, p. 1329, 29 out. 2022.
- [50] NISHIKUBO, T. Chemical modification of polymers via phase transfer catalysis. **Handbook of Phase Transfer Catalysis**, p. 480–509, 1997.
- [51] HERZBERGER, J.; FREY, H. Epicyanohydrin: Polymerization by Monomer Activation Gives Access to Nitrile-, Amino-, and Carboxyl-Functional Poly(ethylene glycol). **Macromolecules**, v. 48, n. 22, p. 8144–8153, 5 nov. 2015.
- [52] MAGRI, R. et al. Eco-friendly polymers based on Baru vegetable oil and fumaric acid using photopolymerization. **Journal of Polymer Research**, v. 30, n. 6, p. 236, 2023.
- [53] SMIRNOVA, N. N. et al. Thermodynamic properties of tetrabutylammonium iodide and tetrabutylammonium tetraphenylborate. **Thermochimica Acta**, v. 483, n. 1, p. 15-20, 2009.
- [54] MAGRI, R. et al. From Patauá Oil to Sustainable Polymers: Investigation of Epoxy/Anhydride Crosslink in Different Proportions. **Journal of Polymers and the Environment**, 2023.
- [55] ACCU DYNE TEST. **Critical Surface Tension and Contact Angle with Water for Various Polymers (sort by contact angle)**. Disponível em:

<https://www.accudynetest.com/polytable_03.html?sortby=contact_angle>. Acesso em: 6 jan. 2024.

[56] SASTRI, V. R. Commodity Thermoplastics. **Plastics in Medical Devices**, p. 73–119, 2010.

CONCLUSÃO GERAL

O presente trabalho utilizou o óleo de pataúá para a produção de monômeros e materiais poliméricos que podem ser aplicados em distintos campos tecnológicos. O óleo de pataúá é extraído de sua semente e é rico em ácidos graxos oleico e linoleico, podendo ser quimicamente modificado. Além disso, ele é utilizado principalmente em pequenas comunidades indígenas, podendo ser um substituto ao óleo de soja na síntese de novos materiais. Neste sentido, rotas viáveis foram apresentadas a fim de agregar valor a biomassa brasileira.

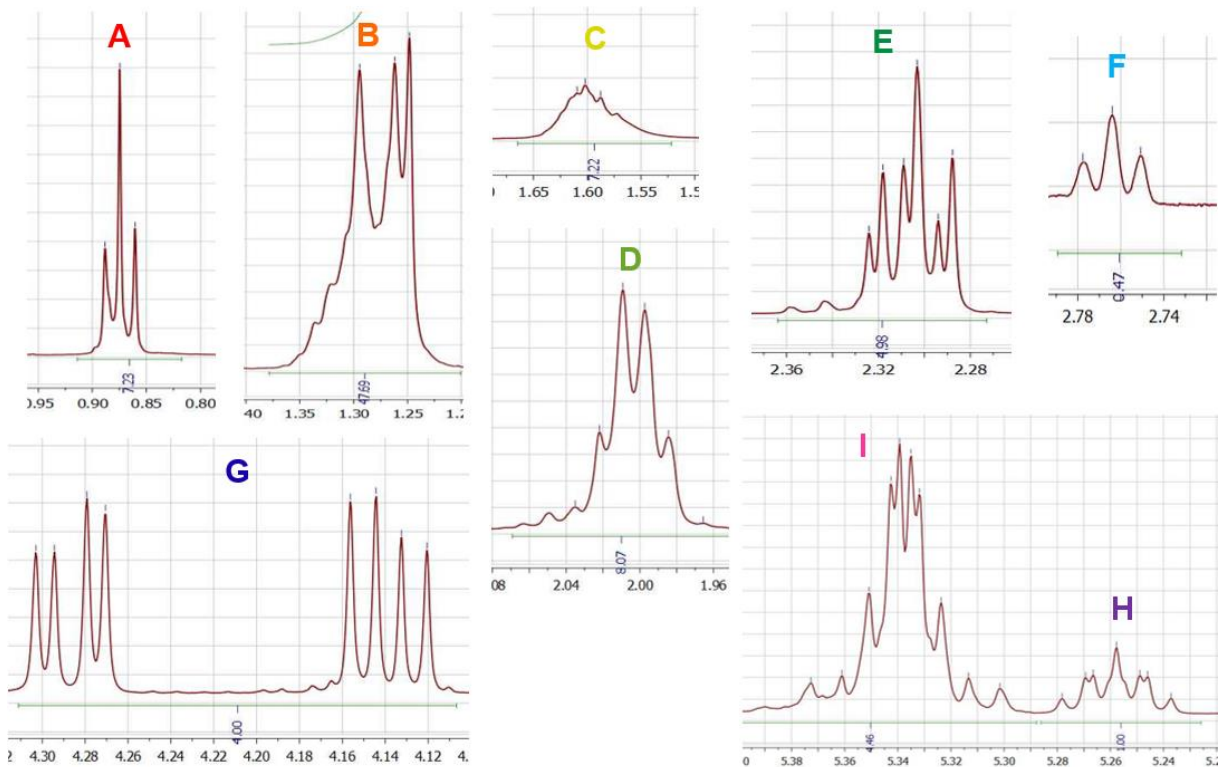
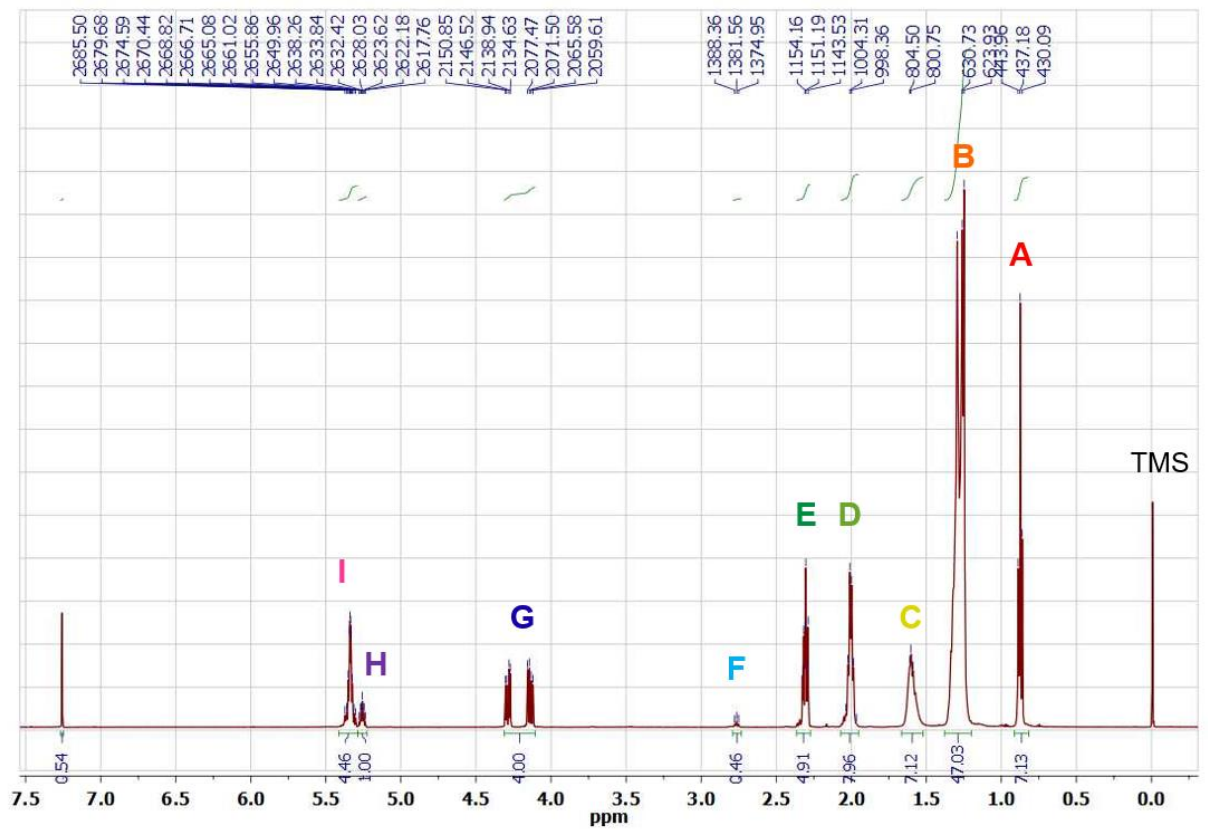
As rotas sintéticas empregadas na síntese dos monômeros e na produção dos polímeros demonstram vantagens em comparação às descritas anteriormente, uma vez que as etapas de síntese foram otimizadas para redução do tempo, consumo energético e quantidade e recuperação de reagentes. Adicionalmente, foram adotados métodos de síntese, purificação e utilização de reagentes que são acessíveis e apresentam custos relativamente baixos, visando uma abordagem mais sustentável e barata.

Os monômeros produzidos neste trabalho podem ser utilizados nas sínteses de outros materiais poliméricos, tais como inter cruzados com tióis, polióis, aminas, entre outros. O polímero final resultante apresentou propriedades luminescentes, hidrofóbicas, alta estabilidade térmica e transições vítrea. Ainda há a possibilidade de acrílar os monômeros a fim de aplicá-los em resinas para impressão 3D, para a produção de novos materiais renováveis a partir da fotopolimerização.

Por conseguinte, os resultados apresentados evidenciam que é possível produzir biopolímeros com propriedades equiparáveis às dos polímeros de origem fóssil, configurando-se como uma alternativa promissora aos materiais poliméricos não renováveis. Por fim, os objetivos desta pesquisa foram plenamente alcançados, culminando na obtenção de monômeros e polímeros inéditos, o que evidencia a viabilidade de harmonizar os princípios da Química Verde com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável ONU.

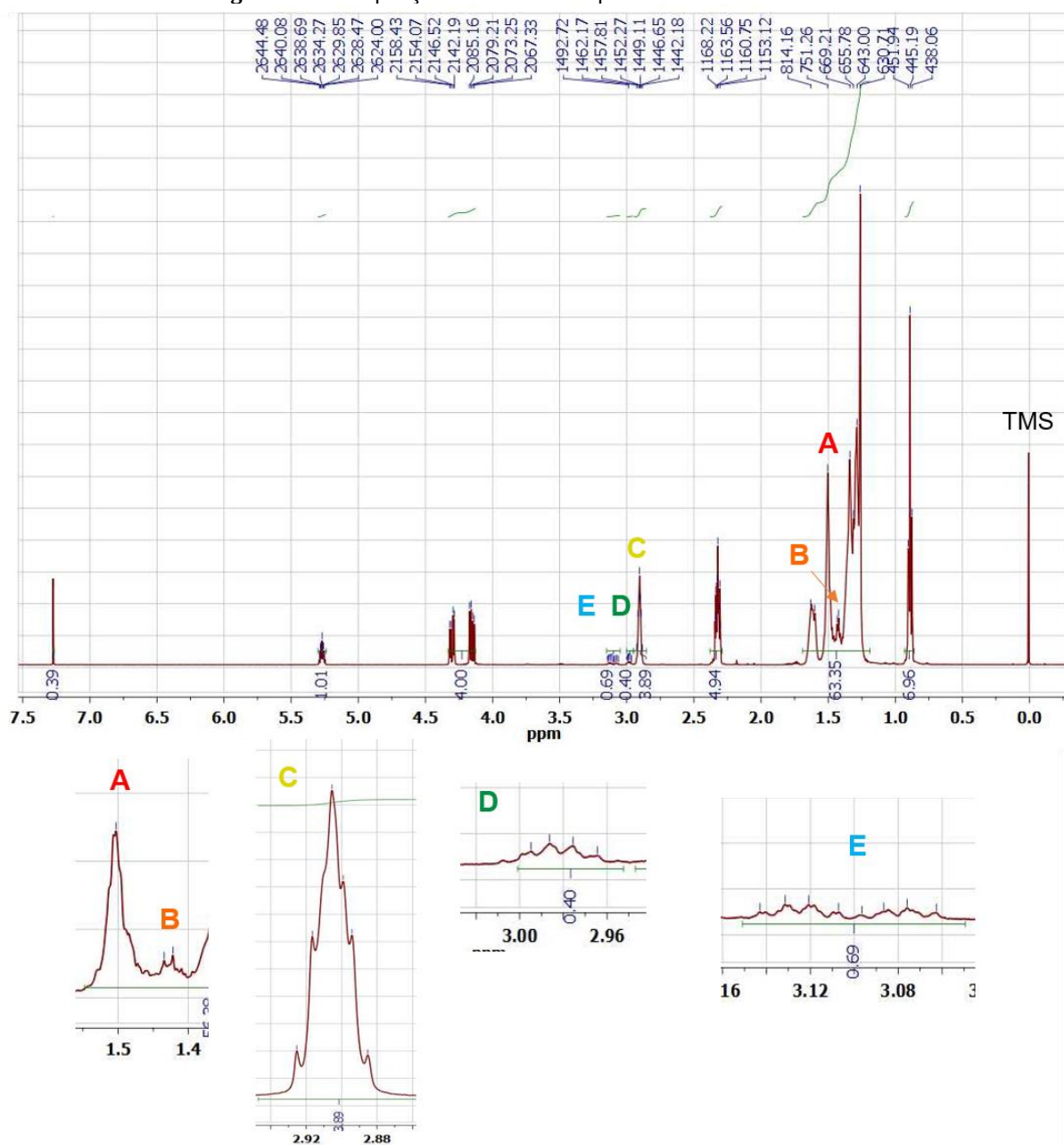
APÊNDICE

Figura A- 1. Ampliação dos sinais do espectro de RMN - ^1H do OP



Fonte: autora

Figura A- 2. Ampliação dos sinais do espectro de RMN - ^1H do OPE



Fonte: autora

ANEXO I: Características físico-químicas do óleo de patauá



CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS

INCI	<i>Oenocarpus batavaia</i> seed oil	
CAS	***	
Aparência	Líquido de baixa viscosidade.	
Cor	Levemente Amarelado a esverdeado	
Odor	Odor característico	
Índice de Acidez	Máximo 5%	1,54
Índice de Refração	1,459 - 1,469 (40°C)	***
Índice de Peróxido	Máx. 10 meqO ₂ /kg	0,0
Índice Saponificação	180 - 210 mg KOH/g	202,8
Índice de Iodo:	65 - 86 gI ₂ /100	85,31
Solubilidade:	Solúvel em solventes orgânicos, parcialmente solúvel em álcool 95% e insolúvel em água.	

PRINCIPAIS ÁCIDOS GRAXOS

Ácido Palmítico	10 - 18	12,63
Ácido Linoléico	2 - 7	3,23
Ácido Estearico	2,5 - 4,5	3,51
Ácido Oleico	85 - 85	78,28

Procedência:	Nacional
Lote:	2005785
Fabricação:	30/05/2022
Validade:	24 meses
Armazenagem:	Local fresco sem incidência solar
Quantidade:	1,000 L
Nota Fiscal:	00

OBS: O produto acima especificado apresenta suas características e propriedades conforme especificações técnicas e padrão de qualidade previamente estipulada. Certificado relativo ao produto após sua fabricação, devidamente identificado e lacrado, e não exime de responsabilidade do usuário em realizar sua própria análise a fim de verificar se as características do produto atendem a aplicação pretendida.
Os dados contidos nesta especificação são provenientes do fabricante, não nos responsabilizamos por perdas e danos decorrentes destes. Armazenar em local seco e fresco. Manter embalagem fechada.

(*) Nunca consuma insumos vegetais sem orientação e acompanhamento de profissional qualificado.

(cópia do original - dispensa assinatura)

ADIE GEM COMÉRCIO E DESENVOLVIMENTO LTDA
CNPJ 14.371.630/0001-20
CNPJ 07.679.155/001-03

OLSW S/A BLOCO B LQUA 46
SUDESTE - BRÁSILIA - DF
CEP 70.673-642

(61) 3028-1447 - LQUA
(61) 3032-5568 - ESCRITÓRIO
(61) 68400-8832 - APINALDO
DIRETOR COMERCIAL