



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE BAURU – FACULDADE DE CIÊNCIAS

CAROLINE GAGLIERI

**UTILIZAÇÃO DE TRIGLICERÍDEOS NAS SÍNTESES DE MONÔMEROS E
MATERIAIS POLIMÉRICOS RENOVÁVEIS**

Bauru
2022



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE BAURU – FACULDADE DE CIÊNCIAS



POSMAT
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

CAROLINE GAGLIERI

UTILIZAÇÃO DE TRIGLICERÍDEOS NAS SÍNTESES DE MONÔMEROS E
MATERIAIS POLIMÉRICOS RENOVÁVEIS

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

Bauru

2022

Caroline Gaglieri.

UTILIZAÇÃO DE TRIGLICERÍDEOS NAS SÍNTESES DE
MONÔMEROS E MATERIAIS POLIMÉRICOS RENOVÁVEIS/
Caroline Gaglieri, 2022. 161f.: il.

Orientador: Gilbert Bannach

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

1. Óleo de semente de uva 2. Óleos vegetais
modificados 3. Polímeros renováveis 4. catalisadores
imidazólicos.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

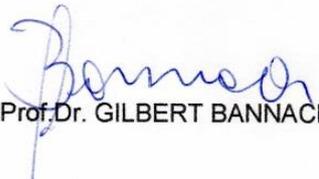
Câmpus de Bauru



ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE CAROLINE GAGLIERI, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU

Aos 19 dias do mês de agosto do ano de 2022, às 14:00 horas, no(a) no Anfiteatro do Departamento de Química da Faculdade de Ciências, realizou-se a defesa de TESE DE DOUTORADO de CAROLINE GAGLIERI intitulada UTILIZAÇÃO DE TRIGLICERÍDEOS NA SÍNTESE DE MONÔMEROS E MATERIAIS POLIMÉRICOS RENOVÁVEIS. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof.Dr. GILBERT BANNACH (Orientador(a) - Participação Presencial) do(a) Depto de Química / Faculdade de Ciências UNESP Campus de BauruSP, Prof. Dr. EGON SCHNITZLER (Participação Presencial) do(a) Departamento de Química / Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG - Ponta Grossa, Prof. Dr. JOSE MARQUES LUIZ (Participação Presencial) do(a) Departamento de Química e Energia / Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá - UNESP, Prof. Dr. RONI ANTÔNIO MENDES (Participação Presencial) do(a) Instituto de Ciência e Tecnologia da Universidade Federal de Alfenas / Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL - Alfenas, Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO (Participação Presencial) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de BauruUNESP. Após a exposição pela doutoranda e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, a discente recebeu o conceito final . Nada mais havendo, foi **APROVADO**.

lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. GILBERT BANNACH

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Marise e Gerson, que sempre me apoiaram e me auxiliaram ao decorrer da vida independente das escolhas realizadas. Cada vitória conquistada é também de vocês. Agradeço ao meu irmão, Marcos Vinícius, por todo suporte e parceria ao decorrer da nossa vida.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Gilbert Bannach, não apenas pela confiança, ensinamentos e amizade; mas por toda a sua compreensão humana em diferentes situações que envolveram mais do que a visão acadêmica. Ao Prof. Dr. Roni Antônio Mendes, que me aceitou como orientanda de iniciação científica e se tornou um grande amigo. Gilbert e Roni, obrigada por todas as oportunidades.

Agradeço ao Rafael Turra Alarcon, meu companheiro de todas as situações. Obrigada pelo seu apoio na pesquisa e fora dela.

Aos meus amigos, Aniele, Raquel e Gabriel, que no dia a dia do laboratório proporcionaram momentos de discussões científicas, mas também momentos de descontração quando necessário. Agradeço a todos os colegas de laboratório, do mesmo grupo de pesquisa ou de grupos parceiros por toda a ajuda e companhia.

Agradeço ao Prof. Dr. Massao Ionashiro por gentilmente abrir as portas do seu laboratório para realizarmos análises. Agradeço ao Prof. Dr. Luiz Carlos da Silva Filho, que sempre se dispôs a nos ajudar a resolver problemas de síntese e que durante a sua coordenação na POSMAT também nos auxiliava nas dúvidas burocráticas. Ao Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho e ao seu grupo de pesquisa que sempre estavam dispostos em nos ajudar, especialmente para obtenção dos espectros MIR. Ao Prof. Dr. Éder Tadeu Gomes Cavalheiro, que também manteve abertas as portas do seu laboratório para a utilização de equipamentos e por nos auxiliar na realização de análises dentro do IQSC. Ao Prof. Dr. Aroldo Geraldo Magdalena pelas discussões ao decorrer do doutorado. Agradeço a todos que direta ou indiretamente nos ajudaram a realizar medidas de RMN, Nivaldo, Juvenal, Renan, e aos Professores Éder e Luiz Carlos (e seus orientados). A todos os membros da POSMAT da seção de Bauru, que sempre nos auxiliaram prontamente durante o período do doutorado.

Agradeço aos órgãos de fomento CAPES, CNPq e FAPESP por terem financiado a minha bolsa e projetos de pesquisa ao decorrer do meu doutorado. A todos que participaram direta ou indiretamente da minha caminhada acadêmica, o meu muito obrigado.

Embora a resiliência seja importante, a
vida exige tenacidade.

RESUMO

O elevado consumo de materiais poliméricos oriundos de origem fóssil, associado aos seus baixos valores de reciclagem (5%) e de vida útil (1 ano), vêm demandando pesquisas em uma nova classe de polímeros, os biopolímeros. No entanto, ainda há a necessidade de aprimoramento/entendimento das propriedades mecânicas e térmicas para a expansão de suas aplicações. A partir desta necessidade, o presente trabalho mostra a utilização do óleo de uva, um subproduto da indústria alimentícia (de suco e de vinho) como precursor na síntese de dois monômeros. O primeiro foi sintetizado via reação de epoxidação, para obter-se o óleo de uva epoxidado; enquanto o segundo monômero foi obtido por reação de maleinização, para obtenção do óleo de uva maleinizado. Ambas as sínteses foram executadas de forma eficiente e consideradas limpas, sendo que os parâmetros de conversão, rendimento e seletividade na reação de epoxidação foram maiores do que aqueles reportados pela literatura para a epoxidação de outros óleos vegetais. Ambos monômeros foram caracterizados por técnicas espectroscópicas e térmicas todas as propriedades foram comparadas e relacionadas com as modificações realizadas na estrutura do triglicerídeo. O óleo de uva apresentou estabilidade térmica superior à de outros óleos vegetais com quantidades similares ou menores de insaturações. Tal propriedade pôde ser associada à presença de tocoferol na amostra, o qual foi sugerido por Análise Térmica. Embora a incorporação dos grupos epóxidos e anidridos à estrutura triglicéridica proporcionaram a diminuição da estabilidade térmica de ambos os monômeros obtidos em relação ao precursor; ambos foram termicamente estáveis acima de 200 °C. Os valores de densidade e viscosidade aumentaram após as reações de modificações. Após a caracterização, dos dois monômeros, realizou-se a polimerização entre os dois, produzindo-se polímeros completamente renováveis. Até o presente momento, não se encontrou na literatura nenhum trabalho demonstrando utilização de

apenas monômeros derivados de óleos vegetais na síntese de polímeros, caracterizando-se como um material inédito. A temperatura e o tempo de polimerização foram determinados pelos resultados das técnicas Calorimetria Exploratória Diferencial e Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho Médio, respectivamente. Embora a polimerização tenha ocorrido de forma eficiente a 170 °C por 3 h, a utilização da molécula 1-metilimidazol como catalisador proporcionou maiores valores de conversões monoméricas em menores temperaturas. Este catalisador também foi mais seletivo que os outros catalisadores imidazólicos (imidazol e 2-metilimidazol) testados. Foi demonstrado que o aumento do 1-metilimidazol na polimerização proporcionou o favorecimento da reação de esterificação, diminuindo a extensão da reação de eterificação, considerada uma reação paralela neste sistema. Além disso, os polímeros obtidos na presença deste catalisador apresentaram valores superiores de densidade de inter cruzamento (aproximadamente 10x maior). Consequentemente, estes polímeros apresentaram melhores propriedades térmicas e mecânicas em relação ao polímero obtido sem catalisador. A partir da combinação dos resultados das caracterizações dos polímeros renováveis, foram avaliadas possíveis aplicações. Dentre elas, como revestimento de superfícies, considerando que o polímero renovável apresentou propriedades hidrofóbicas interessantes e também evitou a oxidação de superfícies metálicas em testes qualitativos.

Palavras-chave: Óleo de semente de uva, Óleos vegetais modificados, Polímeros renováveis, Catalisadores imidazólicos

ABSTRACT

The elevated consumption of polymeric materials from non-renewable sources, associated with their low recycling (5%) and life cycle (1 year), have demanded the research for a new polymer class, the biopolymers. However, it is necessary the improvement/comprehension of their thermal and mechanical properties to expand their application. Thus, this work showed the utilization of grapeseed oil, a byproduct of the food industry (juice and wine) as raw material for two monomers. The first one, epoxidized grapeseed oil, was obtained by epoxidation reaction; while the other, maleinized grapeseed oil, was obtained by maleinization reaction. Both syntheses were considered more efficient and cleaner compared with those reported in the literature for other vegetable oils. In addition, the epoxidation reaction was performed using a heterogeneous catalyst and achieved higher values of conversion, yield, and selectivity than those in the literature. Both monomers were characterized by spectroscopic and thermal techniques. The results obtained for each monomer were compared and they were associated with each modification performed on triglyceride structure. Grapeseed oil presented higher thermal stability compared to other vegetable oils that have similar or lower unsaturation degree. This result can be associated with the presence of tocopherol in the sample, which was also identified by Thermal Analysis. Although the incorporation of epoxides and anhydrides provided the decrease of thermal stability compared to grapeseed oil, both monomers exhibited thermal stability higher than 200 °C, which can be considered as a good result. In addition, the values of density and viscosity increased after the chemical modifications of triglyceride structure. After monomers characterization, they were mixed and heated to provide renewable polymers. Until the moment, any paper reporting the synthesis of a polymer using all monomers derivatives

from vegetable oils was found in the literature. Thus, the materials obtained in the present work can be considered unprecedented materials. The synthetic parameters time and temperature were respectively determined by Differential Scanning Calorimetry and Middle-infrared Analysis. Although the polymerization occurred in a good way at 170 °C for 3 h, using 1-methylimidazole as a catalyst provided higher monomers conversion in lower values of time and temperature. This catalyst was also more selective than imidazole and 2-methylimidazole, which were also tested as catalysts for the polymerization reaction. Moreover, increasing the 1-methylimidazole amount in polymerization, the esterification reaction was favored over the etherification reaction, which is considered a parallel reaction. The crosslink density of polymers obtained using the catalyst was near to 10x higher than that obtained from the polymer without a catalyst. As a result, they presented higher thermal and mechanical properties; however, the polymers obtained using catalyst did not present significant changes in these properties among them. Thereafter, possible applications for these renewable polymers were evaluated, such as using them as coating materials. This was based on the hydrophobic properties exhibited by the polymer, as well as the non-oxidation of a metallic surface that was covered with it.

Keywords: Grapeseed oil, Modified vegetable oils, Renewable polymers, Imidazole catalysts

Lista de Figuras

MOTIVAÇÃO, OBJETIVOS E ESTRUTURA DA TESE

Figura 1- Produção global de polímeros entre 1950- 2020.	1
Figura 2- Esquema representativo dos possíveis métodos de recuperação de polímeros de origem fóssil, como a nova geração de polímeros pode ser produzida e as vantagens e desvantagens associadas a cada uma delas.	3
Figura 3- Dados relacionados a produção industrial global de biopolímeros a) nos anos de 2019 e 2020 e projeções até 2025, b) principais biopolímeros renováveis produzidos em 2020 a c) principais biopolímeros biodegradáveis produzidos em 2020.	4

Capítulo 1

Figura 1.1- Número de trabalhos científicos publicados nos últimos 10 anos encontrados na base de dados SciFinder® utilizando o termo “biomass polymer synthesis”.....	8
Figura 1. 2- Estruturas dos biopolímeros naturais a) celulose e b) amido (composto por amilose e amilopectina).	9
Figura 1.3- Representação das estruturas a) dos óleos vegetais (triglicerídeos) b) óleos essenciais (terpenos e terpenóides) e c) componentes minoritários e comuns encontrados nos óleos vegetais.	12
Figura 1.4- a) Classificação dos óleos vegetais a partir do IV (índice de iodo) e da fonte de extração e c) diferentes óleos vegetais expostos a luz visível e luz UV.	13
Figura 1.5- Esquemas das reações de a) modificação direta da estrutura do óleo vegetal (triglicerídeo) para a obtenção de monômeros, b) utilização do óleo vegetal maleinizado para a síntese de monômeros acrilados e c) utilização do óleo vegetal epoxidado como precursor na síntese de diferentes monômeros.	15
Figura 1.6- Esquema representativo das diferenças entre polímeros termofixos convencionais e vitrímeros, bem como dos mecanismos dissociativos e associativos que os vitrímeros podem apresentar de acordo com os grupos funcionais presentes na cadeia polimérica.	18
Figura 1.7- Fluxogramas simplificados dos processos industriais para a) a produção de	

vinho a partir da uva vermelha, e b) produção do suco concentrado	19
---	----

Capítulo 2

Figura 2.1- a) Reator de Teflon®, b) sistema experimental utilizado para as reações assistidas por irradiação de micro-ondas no presente capítulo.....	33
Figura 2.2- a) Óleo de uva (GSO) e os respectivos produtos obtidos após as reações (independentes) de modificação: óleo de uva epoxidados (EGSO) e óleo de uva maleinizado (MGO).....	38
Figura 2.3- Espectros MIR obtidos para o a) GSO e b) EGSO.....	39
Figura 2.4- Esquema geral da reação de epoxidação de uma cadeia triglicéridica	40
Figura 2.5- a) Variação da temperatura do sistema reacional ao decorrer do tempo para a reação de epoxidação e b) espectros MIR obtidos para os produtos da reação a cada hora.	41
Figura 2.6- Valores de conversão (X%), seletividade (S%) e rendimento (Y%) obtidos após cinco ciclos de reutilização do catalisador Amberlite-IR120 sem purificação, e o primeiro após a sua recuperação.....	44
Figura 2.7- Controle das temperaturas real e programada do sistema reacional ao decorrer do tempo para a reação de maleinização.	45
Figura 2.8- Possíveis tipos de incorporação do anidrido maleico à cadeia triglicéridica (representada pela cadeia do ácido linoleico): (I) reação “ene”; (II) adição radicalar; (III) adição por desprotonação radicalar; (IV) adição de Diels-Alder; (V) intercruzamento.	46
Figura 2.9- Espectros MIR entre 4000-450 cm^{-1} para a) GSO e b) MGSO e c), d) suas respectivas ampliações entre 3500 e 2500 cm^{-1} e) AM	47
Figura 2.10- a) amostras de GSO, EGSO e MGSO expostos à luz UV (370 nm) e os respectivos espectros UV-Vis.	48
Figura 2.11- Espectro ^1H -RMN do GSO em CDCl_3 com uma estrutura genérica triglicéridica com as cadeias derivadas dos ácidos linolênico, linoleico e oleico.	50
Figura 2.12- Espectro ^1H -RMN do EGSO em CDCl_3	51
Figura 2.13- a) Espectro ^1H -RMN do MGSO em CDCl_3 e ampliação das regiões b) 3,55-1,80 ppm e c) 6,65-5,00 ppm.....	52
Figura 2.14- Espectros ^{13}C -RNM obtidos em CDCl_3 para as amostras a) GSO, b) EGSO e c) MGSO.....	54
Figura 2.15- Curvas TG/DTG-DTA a) do GSO em atmosfera de ar seco utilizando-se:	

razão de aquecimento igual à $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ entre $30\text{-}700\text{ }^{\circ}\text{C}$; b) ampliação da região entre $375\text{-}390\text{ }^{\circ}\text{C}$; e razão de aquecimento igual à $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ c) $30\text{-}700\text{ }^{\circ}\text{C}$ e d) ampliação $355\text{-}375\text{ }^{\circ}\text{C}$; e) tocoferol; f) ampliação entre $375\text{-}420\text{ }^{\circ}\text{C}$.	56
Figura 2.16- Curvas TG/DTG-DTA das amostras a) EGSO e b) MGSO em atmosfera de ar seco.	59
Figura 2.17- Curvas TG/DTG-DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio das amostras a) GSO, b) EGSO e c) MGSO.	62
Figura 2.18- a) Curva DSC do GSO e ampliações das regiões de cristalização b) primeiro resfriamento e c) segundo resfriamento.	64
Figura 2.19- a) Curva DSC do EGSO e ampliações das regiões de cristalização b) 1° resfriamento e c) 2° resfriamento.	65
Figura 2.20- a) Curva DSC do MGSO e ampliações das regiões de transições de segunda ordem b) primeiro aquecimento e c) segundo aquecimento.	66
Figura 2.21- Tensão cisalhante (σ) vs taxa de cisalhamento (γ) das amostras a) GSO, b) EGSO e c) MGSO em diferentes temperaturas.	68
Figura 2.22- Dependência dos valores de viscosidades (η) sob o aumento da temperatura das amostras GSO, EGSO e MGSO.	70

Capítulo 3

Figura 3.1- Esquema das etapas utilizadas neste capítulo para produção dos polímeros derivados do óleo de uva.	79
Figura 3.2- a) Curva DSC obtida para a mistura monomérica EGSO/MGSO e b) foto da mistura monomérica e do polímero resultante da polimerização sem catalisador.	86
Figura 3.3- a) Espectros MIR ($2000\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ e $980\text{-}750\text{ cm}^{-1}$) obtidos da mistura monomérica (tempo = 0 h) e dos produtos obtidos pelo aquecimento a $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ por diferentes tempos. b) Valores de conversão para epóxidos (CE%) e anidridos (CA%) calculados.	87
Figura 3.4- Curvas TG/DTG-DTA dos catalisadores a) Im, b) 1Im e c) 2Im.	89
Figura 3.5- Curva DSC da mistura monomérica EGSO/MGSO-1Im-1.	91
Figura 3.6- a) Espectros MIR ($2000\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ e $980\text{-}750\text{ cm}^{-1}$) obtidos para os sistemas com 1 % de catalisadores da mistura monomérica (tempo = 0 h) e dos produtos obtidos pelo aquecimento a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ por diferentes tempos. b) Valores de conversão para epóxidos (CE%) e anidridos (CA%) calculados. c) fotos das misturas monoméricas e dos	

respectivos polímeros.	92
Figura 3.7- Gotas de <i>a)</i> MGSO, <i>b)</i> MGSO com EGSO no centro, <i>c)</i> EGSO. Após 1 minuto da adição de 1Im: <i>d)</i> MGSO, <i>e)</i> MGSO com EGSO no centro, <i>f)</i> EGSO sob luz visível (primeira coluna) e sob luz UV (370 nm, segunda coluna). <i>g)</i> curvas DSC obtidas para cada monômero na presença de 1Im.....	94
Figura 3.8- a) Espectros MIR obtidos in situ do monômero EGSO e após a adição de 1Im (coletados a cada 1 minuto) b) ampliação da região entre 900 e 750 cm ⁻¹	95
Figura 3.9- Espectros MIR obtidos in situ do monômero MGSO e após a adição de 1Im (coletados a cada 1 minuto) b) ampliação da região entre 1820 e 1720 cm ⁻¹	95
Figura 3.10- a) Curvas DSC da mistura EGSO/MGSO-1Im com diferentes quantidades de catalisador. b) Valores de teor de gel (GC%), conversão de epóxido (CE%) e conversão de anidrido (CA%) calculados para cada polímero.	97
Figura 3.11- Mecanismo sugerido para a reação entre EGSO e MGSO catalisada pelo 1Im.....	99
Figura 3.12- Mecanismo sugerido para a reação entre EGSO e MGSO sem catalisador.	100
Figura 3.13- Curvas TG/DTG-DTA dos polímeros a) PGSO-SC, b) PGSO-1Im-1 e c) PGSO-1Im-5.....	102
Figura 3.14- Curvas a) DSC e b) Módulo de Perda e tanδ obtidos para os polímeros selecionados.....	104
Figura 3.15- a) Densidade de intercruzamento (ν) e b) curvas de tensão vs deformação obtidos para os diferentes polímeros.	105
Figura 3.16- Imagens da amostra PGSO-1Im-1 sob as luzes visível e UV, bem como os espectros resultantes de absorção (UV-Vis sólido), excitação e emissão.....	107
Figura 3.17- a) Mapa de contorno de fotoluminescência 2D e b) diagrama de cromaticidade obtidos para a amostra PGSO-1Im-1.	108
Figura 3.18- a) Micrografia de MEV da superfície do polímero PGSO-1Im-1. b) imagem de uma das medidas de ângulo de contato da água com a superfície do polímero PGSO-1Im-1.	108
Figura 3.19- Testes qualitativos para a aplicação do polímero PGSO-1Im-1 como revestimento para superfícies metálicas imersas em diferentes condições: <i>a)</i> recoberta com o polímero em solução ácida (pH =3,0), <i>b)</i> não recoberta em solução ácida (pH =3,0), <i>c)</i> recoberta com o polímero em solução neutra (pH = 6,5) e <i>d)</i> não recoberta em solução	

neutra (pH = 6,5).	109
Figura 3.20- Superfícies metálicas recobertas com o polímero PGSO-1Im-1 e sem recobrimento imersas em água por 20 dias e expostas a luz UV (370 nm).....	110

Lista de Tabelas

Capítulo 2

Tabela 2.1 Valores de índice de iodo (IV), índice de peróxido (PV) e índice de acidez (FFA) obtidos por titulação para o óleo de uva (GSO).....	37
Tabela 2.2 -Condições experimentais e valores obtidos de conversão (X%), rendimento (Y%) e seletividade (S%) neste trabalho comparados a outras rotas de epoxidação para óleos vegetais.....	43
Tabela 2.3 - Valores teóricos do índice de iodo ($IV_{teor.}$) obtidos se a incorporação de anidrido tivesse ocorrido por apenas uma das reações: I- “ene”; II- adição radicalar; III- adição radicalar por abstração de hidrogênio; IV- Diels-Alder.	46
Tabela 2.4 -Relação de sinais dos prótons observados no espectro 1H -RMN do GSO ..	50
Tabela 2.5 - Intervalos de temperaturas (θ), perdas de massas (Δm) and temperaturas de pico (T_p) observadas em cada etapa de perda de massa nas curvas TG/DTG-DTA das amostras GSO, EGSO e MGSO.	58
Tabela 2.6 - Valores de temperatura de pico (T_p), entalpia (ΔH) associados aos eventos de cristalização (crist) e fusão (fus).	65
Tabela 2.7 - Valores de viscosidades (η) obtidos para as amostras GSO, EGSO e MGSO em diferentes temperaturas.	67

Capítulo 3

Tabela 3. 1 - Acrônimos utilizados para cada mistura monomérica e polímeros, bem como as respectivas composições, descritos neste capítulo	81
Tabela 3.2 - Variação de massa (Δm), intervalos de temperaturas (θ) e temperaturas de pico (T_p) associados às curvas TG/DTG-DTA das amostras Im, 1Im e 2Im.	90
Tabela 3.3 - Dependência dos valores de temperatura de pico (T_p) e entalpia (ΔH) em função da quantidade de catalisador (1Im) adicionado à mistura monomérica.	97
Tabela 3.4 - Etapas de perda de massa (Δm), intervalos de temperatura (θ), e temperaturas de pico (T_p) associadas a cada etapa de decomposição nas curvas TG/DTG-DTA dos polímeros selecionados.....	103
Tabela 3.5 - Valores de Módulo de Young, Tensão de ruptura, alongamento de ruptura e Tenacidade obtidos para cada polímero selecionado.....	105

LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS**Capítulo II**

- AA-** Ácido acético
- AM-** Anidrido maleico
- $\dot{\gamma}$ - Taxa de cisalhamento
- $\chi\%$ - conversão de duplas ligações à anéis oxiranos
- Δm - Variação de massa
- ΔH_{cris} – Variação de entalpia associada à cristalização
- ΔH_{fus} – Variação de entalpia associada à fusão
- DTG-** 1ª derivada da curva termogravimétrica
- E%**- Porcentagem em peso de epóxidos
- GSO-** Óleo de uva
- EGSO-** Óleo de uva epoxidados
- FFA-** Índice de acidez
- η - Viscosidade absoluta
- ¹H-RMN-** Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio
- ¹³C-RMN-** Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono
- IV-** Índice de iodo
- IV_{teor.}**- Índice de iodo teórico
- MGSO-** Óleo de uva maleinizado
- MIR-** Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho Médio
- O%** - porcentagem em peso de oxigênio
- PV-** Índice de peróxido
- ρ - Densidade absoluta
- σ - Tensão de cisalhamento
- S%**- seletividade
- t₀**- tempo inicial de reação
- TG-** Curva termogravimétrica
- T_p** – Temperatura de pico
- T_{p crist}** – Temperatura de pico associada à cristalização

T_{p fus} – Temperatura de pico associada à fusão
T_{TME} – Temperatura de taxa máxima de evaporação
TMD- Taxa máxima de degradação
X%- Conversão
Y%- Rendimento

Capítulo III

1Im- 1-metilimidazol

2-Im- 2-metilimidazol

CE%- Conversão porcentual dos grupos epóxidos

CA%- Conversão porcentual dos grupos anidridos

ΔH- Entalpia

Δm- Variação de massa

DMA- Análise Dinâmico Mecânica

DSC- Calorimetria Exploratória Diferencial

DTG- 1ª derivada da curva termogravimétrica

E'- Módulo de Perda

EGSO- Óleo de uva epoxidado

EGSO/MGSO-Im-1- Mistura monomérica equimolar (epóxido: anidrido) entre óleo de uva epoxidados e óleo de uva maleinizado na presença imidazol (1,0 mol% dos sítios reacionais).

EGSO/MGSO-1Im-1- Mistura monomérica equimolar (epóxido: anidrido) entre óleo de uva epoxidados e óleo de uva maleinizado na presença de 1-metilimidazol (1,0 mol% dos sítios reacionais).

EGSO/MGSO-2Im-1- Mistura monomérica equimolar (epóxido: anidrido) entre óleo de uva epoxidados e óleo de uva maleinizado na presença de 2-metilimidazol (1,0 mol% dos sítios reacionais).

EGSO/MGSO-1Im-0.5- Mistura monomérica equimolar (epóxido: anidrido) entre óleo de uva epoxidados e óleo de uva maleinizado na presença de 1-metilimidazol (0,5 mol% dos sítios reacionais).

EGSO/MGSO-1Im-2- Mistura monomérica equimolar (epóxido: anidrido) entre óleo de uva epoxidados e óleo de uva maleinizado na presença de 1-metilimidazol (2,0 mol% dos sítios reacionais).

EGSO/MGSO-1Im-5- Mistura monomérica equimolar (epóxido: anidrido) entre óleo de uva epoxidados e óleo de uva maleinizado na presença de 1-metilimidazol (5,0 mol% dos sítios reacionais).

EGSO/MGSO-1Im-10- Mistura monomérica equimolar (epóxido: anidrido) entre óleo de uva epoxidados e óleo de uva maleinizado na presença de 1-metilimidazol (10,0 mol% dos sítios reacionais).

EGSO/MGSO-SC- Mistura monomérica equimolar (epóxido: anidrido) entre óleo de uva epoxidados e óleo de uva maleinizado

GC%- Teor de gel

GSO- Óleo de uva

Im- Imidazol

MGSO- Óleo de uva maleinizado

MIR- Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho Médio

PGSO-Im-1- Polímero obtido a partir da mistura monomérica equimolar (epóxido: anidrido) entre óleo de uva epoxidados e óleo de uva maleinizado na presença de imizadol (1,0 mol% dos sítios reacionais).

PGSO-1Im-1- Polímero obtido a partir da mistura monomérica equimolar (epóxido: anidrido) entre óleo de uva epoxidados e óleo de uva maleinizado na presença de 1-metilimidazol (1,0 mol% dos sítios reacionais).

PGSO-2Im-1- Polímero obtido a partir da mistura monomérica equimolar (epóxido: anidrido) entre óleo de uva epoxidados e óleo de uva maleinizado na presença de 2-metilimidazol (1,0 mol% dos sítios reacionais).

PGSO-1Im-5- Polímero obtido a partir da mistura monomérica equimolar (epóxido: anidrido) entre óleo de uva epoxidados e óleo de uva maleinizado na presença de 1-metilimidazol (5,0 mol% dos sítios reacionais).

PGSO-SC- Polímero obtido a partir da mistura monomérica equimolar (epóxido: anidrido) entre óleo de uva epoxidados e óleo de uva maleinizado na ausência de qualquer catalisador.

TG-DTA- Termogravimetria-Análise Térmica Diferencial Simultâneas

T_g – Temperatura de transição vítrea

T_{onset} – Temperatura onset

T_p – Temperatura de pico

T_{TME} – Temperatura de taxa máxima de evaporação

T_{TMD} – Temperatura de taxa máxima de degradação

TME- Taxa máxima de evaporação

TMD- Taxa máxima de degradação

v – Densidade de intercruzamento da cadeia polimérica

Φ- Rendimento quântico

SUMÁRIO

PRODUÇÃO CIENTÍFICA	xxiii
MOTIVAÇÃO, OBJETIVOS E ESTRUTURA DA TESE	1
Capítulo I- Introdução	7
1.1. Química Verde e Engenharia Verde	7
1.2. Biomassa na produção de monômeros e polímeros	7
1.2.1. Sacarídeos e polissacarídeos.....	8
1.2.2. CO ₂	10
1.2.3. Lipídeos	11
1.3. Óleo de uva	19
1.4. Catalisadores	21
1.5. Referências.....	21
Capítulo II- Modificações químicas do óleo de uva: rotas verdes e eficientes para a síntese de monômeros renováveis	29
2.1. Introdução	29
2.2. Materiais e métodos	31
2.2.1 Materiais	31
2.2.2 Sínteses dos monômeros.....	31
2.2.3 Caracterização	34
2.3. Resultados e Discussão	36
2.3.1 Titulações e densidade.....	36
2.3.2 MIR.....	38
2.3.3 UV-Vis.....	48
2.3.4 RMN	49
2.3.5 TG/DTG-DTA	55

2.3.6 DSC	63
2.3.7 Viscosidade.....	67
2.4. Conclusão.....	70
2.5. Referências.....	71
Capítulo III- Desenvolvimento de polímeros renováveis utilizando-se dois monômeros derivados do óleo de uva	78
3.1. Introdução	78
3.2. Materiais e métodos	80
3.2.1 Materiais	80
3.2.2 Síntese dos Polímeros.....	80
3.2.3 Caracterização dos polímeros.....	81
3.2.4 Testes para aplicação como recobrimentos de superfícies	85
3.3. Resultados e Discussão	85
3.3.1 Determinação da melhor temperatura de polimerização sem a utilização de um catalisador.....	86
3.3.2 Efeito da utilização de um catalisador	88
3.3.3 Qual o efeito da presença do catalisador na iniciação da reação entre EGSO e MGSO?.....	93
3.3.4 Efeito da quantidade de Im na polimerização	96
3.3.5 Comparação das propriedades finais dos polímeros.....	101
3.4. Conclusão.....	110
3.5. Referências.....	111
Conclusão Geral	116
Apêndice I- Titulações.....	117
Determinação do índice de iodo (IV).....	117
Determinação do índice de peróxido (PV).....	118
Determinação do índice de acidez (FFA)	119

Determinação da quantidade de epóxido na amostra de óleo epoxidado	119
Determinação da quantidade de anidrido na amostra de óleo maleinizado	122
Apêndice II- referente ao Capítulo 2	124
Apêndice III- referente ao Capítulo 3.....	127

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

ARTIGOS E PATENTES PUBLICADOS NO PERÍODO DO DOUTORADO (2018-08/2022)

Artigos

1. **GAGLIERI, C.**; ALARCON, R. T.; MAGRI, R.; MICHAEL NORTH; BANNACH, G. Development of renewable thermosetting polymers based on grape seed oil derivatives. **Journal of Applied Polymer and Science**, v. online, p. online- 2022. <https://doi.org/10.1002/app.52990>;
2. **GAGLIERI, C.**; de MOURA, A.; ALARCON, R. T.; MAGRI, R.; BANNACH, G. Thermal behavior of some cyclic anhydrides: an important characterization for synthesis in the polymer field. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 147, p. 9095-9106, 2022. <https://doi.org/10.1007/s10973-022-11213-x>;
3. ALARCON, R. T.; **GAGLIERI, C.**; SANTOS, G. C.; ROLDAO, J. C.; MAGDALENA, A. G.; SILVA -FILHO, L. C.; BANNACH, G. A deep investigation into the thermal degradation of Urethane Dimethacrylate polymer. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 147, p. 3083-3097, 2022. <https://doi.org/10.1007/s10973-021-10610-y>;
4. MAGRI, R.; **GAGLIERI, C.**; ALARCON, R. T.; DE SOUZA, A. R.; BANNACH, G. Microlearning as a tool for scientific dissemination: thermal analysis of the portuguese good luck rooster. **Química Nova**, v. 45, p. 245-248, 2022. <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170836>;
5. FERREIRA, B. B.; HOLANDA, B. B. DA C.; LACERDA, L. G.; SCHNITZLER, E.; VIEIRA, R. L.D.; **GAGLIERI, C.**; BANNACH, G. A compatibility study between rice starch and some non-steroidal anti-inflammatories. **Thermochimica Acta**, v. 698, p.178888 - 2021. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2021.178888>;

6. ALARCON, R. T.; **GAGLIERI, C.**; SANTOS, G. C.; A.; MORALLES, A. C.; MORGON, N. H.; DE SOUZA, A. R.; BANNACH, G. AIE effect by oxygen clustering in vegetable oil-based polymers. **ChemistrySelect**, v. 6, p. 7838-7844, 2021. <https://doi.org/10.1002/slct.202100889>;
7. MAGRI, R.; **GAGLIERI, C.**; ALARCON, R. T.; BANNACH, G. Epoxidation reaction in promising Brazilian biomass: decreased time and catalyst loading to produce renewable monomers. **Journal of Polymer Research**, v. 28, p. 343, 2021. <https://doi.org/10.1007/s10965-021-02706-8>;
8. VIEIRA, R. L. D.; **GAGLIERI, C.**; de OLIVEIRA, C. S.; FERREIRA, L. T.; SCHNITZLER, E.; BANNACH, G. Effect of the milling process on the thermal behavior and crystallinity of buckwheat starch. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 144, p. 689-697, 2021. <https://doi.org/10.1007/s10973-020-09498-x>;
9. de MOURA, A.; **GAGLIERI, C.**; ALARCON, R. T.; FERREIRA, L. T.; VECCHI, R.; SANCHES, M. L. R.; DE OLIVEIRA, R. C.; VENTURINI, J.; DA SILVA-FILHO, L. C.; CAIRES, F. J. A New Curcuminoids-Coumarin Derivative: Mechanochemical Synthesis, Characterization and Evaluation of Its In Vitro Cytotoxicity and Antimicrobial Properties. **ChemistrySelect**, v. 6, p. 11352-11362, 2021. <https://doi.org/10.1002/slct.202103359>;
10. **GAGLIERI, C.**; ALARCON, R. T.; DE MOURA, A.; MAGRI, R.; DA SILVA-FILHO, L. C.; BANNACH, G. Green modification of grape seed oil to synthesize renewable monomers. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 32, p. 2120-2131; <https://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20210104>;
11. ALARCON, R. T.; **GAGLIERI, C.**; LAMB, K. J.; CAVALHEIRO, E. T. G.; NORTH, M.; BANNACH, G. A new acrylated monomer from macaw vegetable oil that polymerizes without external photoinitiators. **Journal of Polymer Research**, v. 28, p. 425-438, 2021. <https://doi.org/10.1007/s10965-021-02787-5>;
12. de MOURA, A.; **GAGLIERI, C.**; DA SILVA-FILHO, L. C.; CAIRES, F. J.

Mechanochemical synthesis, characterization and thermoanalytical study of a new curcumin derivative. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 146, p. 587 - 594, 2021. <https://doi.org/10.1002/slct.202103359>;

13. GAGLIERI, C.; ALARCON, R. T.; de MOURA, A. CAIRES, F. J. Nickel selenate: a deep and efficient characterization. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 139, p.1707 - 1715, 2021. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08623-9>;

14. MACHADO, R. G.; GAGLIERI, C.; ALARCON, R. T.; de MOURA, A.; DE ALMEIDA, A. C.; CAIRES, F. J.; IONASHIRO, M. Cobalt selenate pentahydrate: Thermal decomposition intermediates and their properties dependence on temperature changes. **Thermochimica Acta**, v. 689, p.178615 - 2020. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178615>;

15. ALARCON, R. T.; GAGLIERI, C.; LAMB, K J.; NORTH, M.; BANNACH, G. Spectroscopic characterization and thermal behavior of baru nut and macaw palm vegetable oils and their epoxidized derivatives. **Industrial Crops and Products**, v. 154, p.112585, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112585>;

16. BENITES, A. B.; ALARCON, R. T.; GAGLIERI, C.; LAMB, K. J.; BANNACH, G. Effect of metal oxide fillers in urethane dimethacrylate polymer with glycerol obtained by photopolymerization synthesis. **Journal of Polymer Research**, v. 27, p.311 - 2020. <https://doi.org/10.1007/s10965-020-02292-1>;

17. ALARCON, R. T.; GAGLIERI, C.; DE SOUZA, O. A.; RINALDO, D.; BANNACH, G. Microwave-Assisted Syntheses of Vegetable Oil-Based Monomer: A Cleaner, Faster, and More Energy Efficient Route. **Journal of Polymers and The Environment**, v. 28, p.1265 - 1278, 2020. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01680-4>;

18. BIM-JÚNIOR, O; GAGLIERI, C.; BEDRAN-RUSSO, A. K; BUENO-SILVA, B; BANNACH, G.; FREM, R.; XIMENES, V. F.; LISBOA-FILHO, P. N. MOF-Based Erodible System for On-Demand Release of Bioactive Flavonoid at the Polymer-Tissue Interface. **ACS Biomaterials Science & Engineering**, v. 6, p. 4539-4550, 2020.

<https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.0c00564>;

19. BENINCA, C.; OLIVEIRA, C. S.; BET, C. D.; BISINELLA, R. Z. B.; **GAGLIERI, C.**; SCHNITZLER, E. Effect of Ball Milling Treatment on Thermal, Structural, and Morphological Properties of Phosphated Starches from Corn and Pinhão. **Starch-Starke**, v. 72, p.1900233 - 2020.

20. da SILVA, I. M. B; COSTA, M. L. D., TESSAROLLI, B. O.; ALARCON, R. T.; **GAGLIERI, C.**; BANNACH, G; MAGDALENA, A. G. Estudo do comportamento térmico das nanopartículas de Fe₃O₄@Quitosana e Fe₃O₄-EDTA. **Brazilian Journal of Thermal Analysis**, v. online, p. online, 2019.

21. da SILVA, J. E. E.; ALARCON, R. T.; **GAGLIERI, C.**; BANNACH, G. Thermal analysis screening used to improve the MDF mechanical resistance with urea-formaldehyde and melamine-formaldehyde. **Brazilian Journal of Thermal Analysis**, v. 8, p.online, 2019.

22. **GAGLIERI, C.**; ALARCON, R. T.; DE MOURA, A.; MENDES, R. A.; CAIRES, F. J. Is Thermogravimetry an efficient alternative to gas chromatography in degree of biodiesel conversion?. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 135, p.2591 - 2597, 2019. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7364-y>;

23. HOLANDA, B. B. C.; ALARCON, R. T.; **GAGLIERI, C.**; DE SOUZA, A. R.; CASTRO, R. A. E.; ROSA, P. C. P.; TANGERINO, D. J. A.; BANNACH, G. Thermal studies, degradation kinetic, equilibrium solubility, DFT, MIR, and XRPD analyses of a new cocrystal of gemfibrozil and isonicotinamide. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 136, p. 2049-2062, 2019. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7873-8>;

24. de MOURA, A; **GAGLIERI, C.**; ALARCON, R. T.; OSÓRIO F. P.; MAGDALENA, A. G.; BANNACH, G. Non-isothermal kinetic study of andiroba and babassu oils. **Brazilian Journal of Thermal Analysis**, v. 8, p. online - online, 2019.

25. ALARCON, R. T.; **GAGLIERI, C.**; BANNACH, G. Dimethacrylate polymers with

different glycerol content. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 132, p.1579 - 1591, 2018. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7055-8>;

26. da SILVA, J. E. E.; ALARCON, R. T.; **GAGLIERI, C.**; MAGDALENA, A. G.; DA SILVA-FILHO, L. C.; BANNACH, G. New thermal study of polymerization and degradation kinetics of methylene diphenyl diisocyanate. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 133, p.1455 - 1462, 2018. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7211-1>;

27. PIRES, O. A. B.; ALARCON, R. T.; **GAGLIERI, C.**; SILVA-FILHO, L.C.; BANNACH, G. Synthesis and characterization of a biopolymer of glycerol and macadamia oil. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 137, p.161 - 170, 2018. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7922-3>;

28. ALARCON, R. T.; **GAGLIERI, C.**; DE OLIVEIRA, A. R.; BANNACH, G. Use of DSC in degree of conversion of dimethacrylate polymers: easier and faster than MIR technique. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 132, p.1423 - 1427, 2018. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-6988-2>;

29. NUNES, W. D. G.; DO NASCIMENTO, A. L. C. S.; DE MOURA, A.; **GAGLIERI, C.**; VALLIM, G. B; NASCIMENTO, L. C.; MENDES, R. A.; IONASHIRO, M; CAIRES, F. J. Thermal, spectroscopic and antimicrobial activity characterization of some norfloxacin complexes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 132, p.1077 - 1088, 2018.

Patentes

1. Magri, R.; **Gaglieri, C.**; Alarcon, R.T.; Bannach, G.;

Biopolímero luminescente e processo de síntese do biopolímero. 2021, Brasil.

Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020210199237. Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 05/10/2021

2. **Gaglieri, C.**; Alarcon, R.T.; Bannach, G.;

Método de obtenção de polímeros fotocuráveis caracterizado por conter acetato de

celulose, polímeros fotocuráveis caracterizados por conter acetato de celulose assim obtidos e uso dos mesmos, 2019. Categoria: Produto e Processo. Instituição onde foi depositada: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. País: Brasil. Natureza: Patente de Invenção. Número do registro: BR1020190249099. Data de depósito: 26/11/2019. Depositante/Titular: Gilbert Bannach, **Caroline Gaglieri**, Rafael Turra Alarcon. Depositante/Titular: Universidade Estadual Júlio de Mesquita Filho, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo.

3. Gaglieri, C.; Alarcon, R.T.; Bannach, G.;

Método de obtenção de um hidrogel a partir do extrato do tabaco, hidrogel e uso do hidrogel, 2019. Categoria: Processo. Instituição onde foi depositada: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. País: Brasil. Natureza: Patente de Invenção. Número do registro: BR1020190249056. Data de depósito: 26/11/2019. Depositante/Titular: Gilbert Bannach, **Caroline Gaglieri**, Rafael Turra Alarcon. Depositante/Titular: Universidade Estadual Júlio de Mesquita Filho, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo.

ARTIGOS E PATENTES PUBLICADOS NO PERÍODO DO MESTRADO (2016-2017)

1. ALARCON, R. T.; **GAGLIERI, C.**; DA SILVA, B. H. S. T.; DA SILVA-FILHO, L. C.; BANNACH, G. New fluorescein dye derivatives and their use as an efficient photoinitiator using blue light LED. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 343, p.112 - 118, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.04.027>;
2. DO NASCIMENTO, A. L. C. S.; TEIXEIRA, J. A.; NUNES, W. D. G.; GOMES, D. J. C.; **GAGLIERI, C.**; TREU-FILHO, O.; PIVATTO, M.; CAIRES, F. J.; IONASHIRO, M. Thermal behavior of glycolic acid, sodium glycolate and its compounds with some bivalent transition metal ions in the solid state. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 130, p.1463 - 1472, 2017. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6161-3>;
3. **GAGLIERI, C.**; ALARCON, R. T.; MACHADO, R. G.; PADOVINI, D. S. S.; PONTES, F. M. L.; CAIRES, F. J. Thermal study of ZrO₂ nanoparticles: Effect of heating and cooling cycles on solid-solid transition. **Thermochimica Acta**. v. 653, p.59 - 61,

2017. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2017.04.002>;

4. CAIRES, F. J; NUNES, W. D. G.; **GAGLIERI, C.**; NASCIMENTO, A. L. C. S.; TEIXEIRA, J. A.; ZANGARO, G. A. C.; TREU-FILHO, O.; IONASHIRO, M. Thermoanalytical, Spectroscopic and DFT Studies of Heavy Trivalent Lanthanides and Yttrium(III) with Oxamate as Ligand. **Materials Research-Ibero-American Journal of Materials**, v.20, p.937 - 944, 2017.

5. ALARCON, R. T.; **GAGLIERI, C.**; CAIRES, F. J; MAGDALENA, A. G.; DE CASTRO, R. A. E; BANNACH, G. Thermoanalytical study of sweetener myo -inositol: α and β polymorphs. **Food Chemistry**, v. 237, p.1149 - 1154, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.06.072>;

6. ALARCON, R. T.; HOLANDA, B.B.C.; **GAGLIERI, C.**; DE ALMEIDA, M.V.; BANNACH, G. Recristalização do inositol pelo método por saturação de vapor com diferentes solventes: Estudo térmico, cristalográfico e morfológico. **Brazilian Journal of Thermal Analysis**, v. 6, p.1 - 7, 2017;

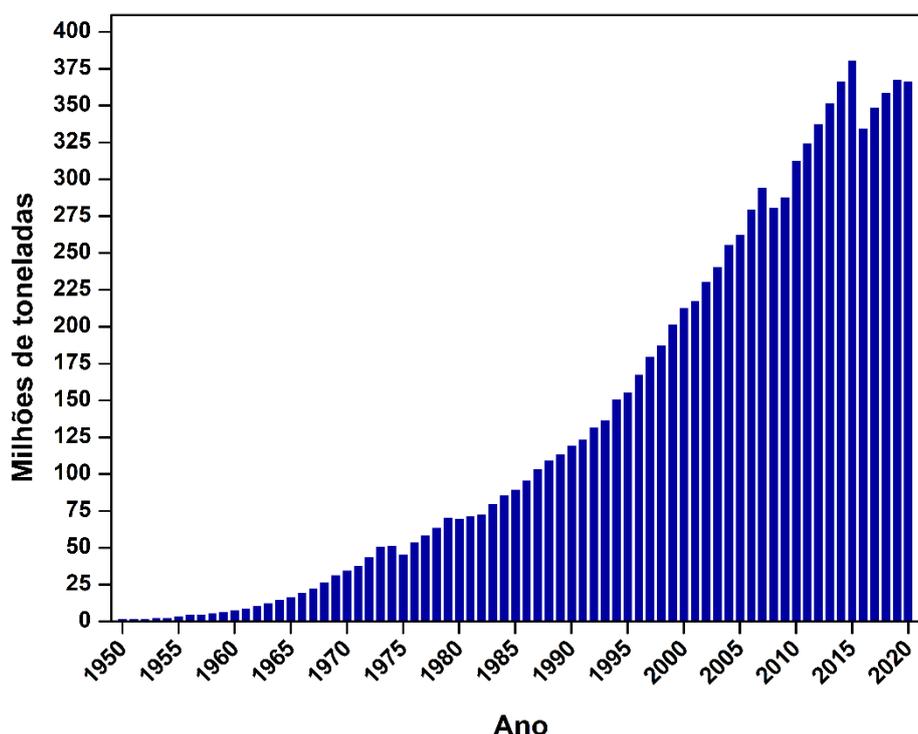
7. MACHADO, R. G.; FERREIRA, P. O.; **GAGLIERI, C.**; CAIRES, F. J. Synthesis, Characterization and Thermoanalytical Studies of Neodymium Norfloxacinatate. **Brazilian Journal of Thermal Analysis**, v. 6, p. online, 2017.

8. **GAGLIERI, C.**; CAIRES, F. J; J. PAMPLONA DA SILVA, D.; BERTHOLDO, R.; MENDES, R.A. Synthesis, Thermal Behaviour and Catalytic Study of Ni-Chitosan in Transesterification Reaction Using Soybean Oil. **Brazilian Journal of Thermal Analysis**, v. 6, p.1 - 6, 2017.

MOTIVAÇÃO, OBJETIVOS E ESTRUTURA DA TESE

Após a síntese da baquelite, o primeiro polímero sintético por Leo Baekeland em 1907 [1], e a sua comercialização após 1909 [2] a utilização de materiais poliméricos na sociedade aumentou exponencialmente até 2015 (Figura 1). E por isto, o século XX também é chamado de “A Era dos Plásticos” [1,3]. A produção global de polímeros entre 2016 e 2020 (Figura 1) também foi elevada (os valores menores em relação a 2015 podem ser justificados por não ter sido considerada a produção de PET (politereftalato de etileno), PA (poliamidas) e fibras derivadas de Poliacrilamidas) no levantamento.

Figura 1- Produção global de polímeros entre 1950- 2020.



Fonte de dados: até 2015 *Our World in Data* [4]; entre 2016-2020 *Plastic Europe* [5]

A maior parte destes materiais poliméricos são derivados do petróleo, e de outras fontes fósseis como carvão mineral e gás natural [6-8]. No entanto, a maior parte destes apresentam vida útil em torno de um ano e muitos demandam mais de um século para se decomporem na natureza [6,9]. Além disso, a maior parte destes materiais é descartada (79 %) ou incinerada (12 %) e apenas 5 % é reciclada [6,10]. Tais dados associados às estimativas que sejam produzidas mais de 400 milhões de toneladas de polímeros até

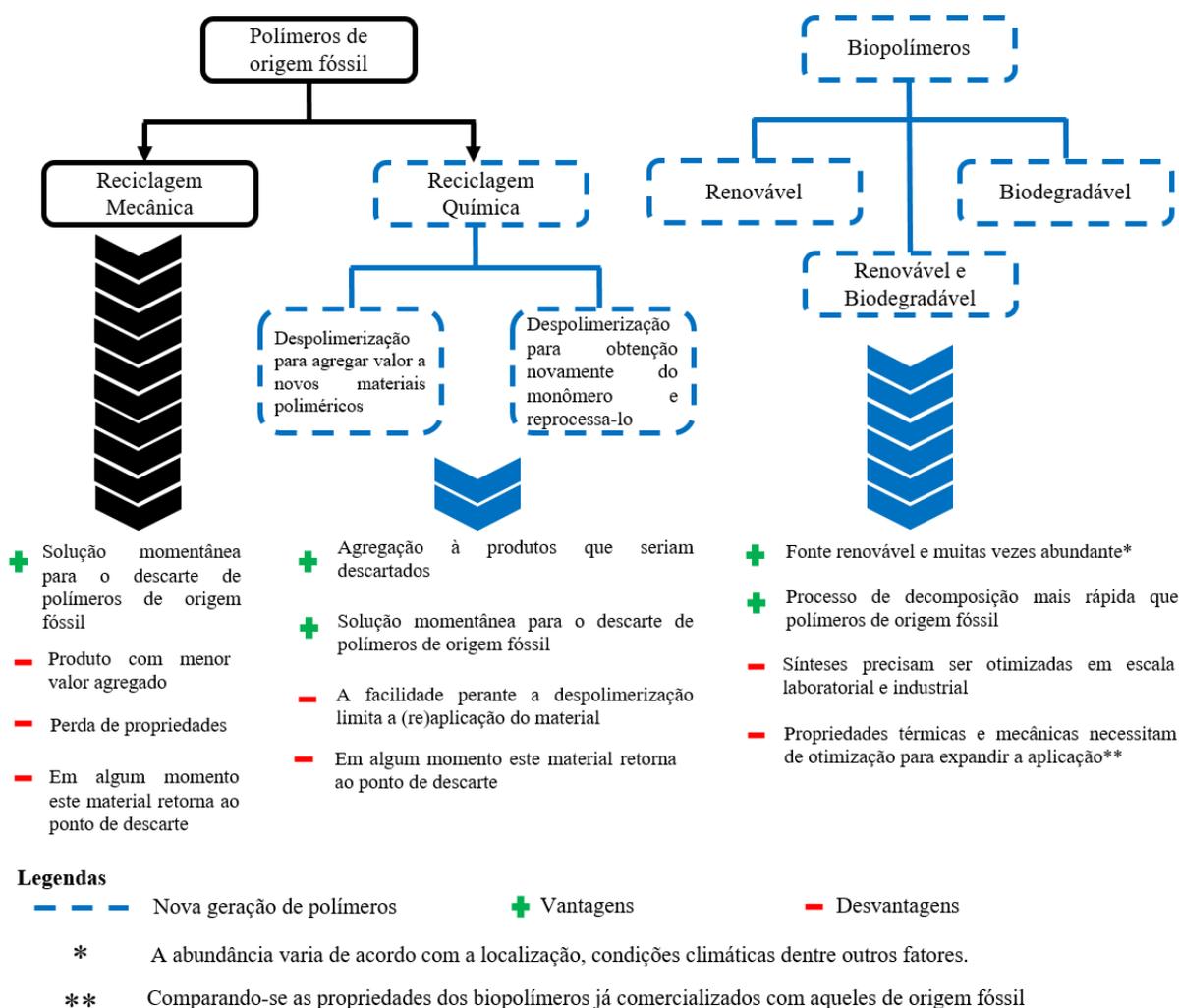
2030 e que até em 2050 a produção supere 500 milhões de toneladas [6,11] faz com que se aumente a necessidade de uma nova geração de polímeros.

Uma das formas de obtenção desta nova geração é por meio da reciclagem química de polímeros de origem fósseis, o qual pode ocorrer de duas formas conforme evidenciado na Figura 1. Ambos os processos consistem na despolimerização destes polímeros para a obtenção de monômeros; os quais podem ser os mesmos aplicados originalmente ou podem ser distintos. Como exemplo do segundo processo, pode-se citar a despolimerização do PET (politereftalato de etileno) via aminólise, em que se obtém monômeros distintos dos originais, e que podem vir a ser utilizados para a produção de tereftalamidas [12].

Os polímeros produzidos utilizando-se fontes renováveis pertencem a classe dos biopolímeros, comumente chamados de bioplásticos, e também são considerados pertencentes à nova classe de polímeros (Figura 2). Polímeros biodegradáveis e os polímeros que apresentam ambas propriedades (de origem renovável e biodegradabilidade) também pertencem à classe de biopolímeros [9, 13]. Assim como todo material, cada classe polimérica, bem como o processamento utilizado apresentam vantagens e desvantagens. Para aqueles oriundos de fontes fósseis as desvantagens estão relacionadas principalmente ao fato deles serem uma fonte finita e resultarem em polímeros que demandam tempos relativamente altos para se decomporem (Figura 2). Enquanto que os biopolímeros demandam maiores estudos de síntese e melhoramento das propriedades mecânicas e térmicas para então se expandir os seus campos de aplicação.

Os biopolímeros já são produzidos em escala industrial (biodegradáveis ou não), atingindo mais de 2 milhões de toneladas em 2020 e estima-se que este valor aumente 35 % nos próximos 4 anos (Figura 3-a). A Braskem®, uma das maiores indústrias químicas do mundo, está entre estas empresas, produzindo etileno a partir do etanol extraído da cana de açúcar brasileira. O polímero resultante, o polietileno (PE, "*I'm green™ polyethylene*") é de origem renovável e apresenta propriedades similares ao PE obtido convencionalmente (derivado do petróleo) [14]. Atualmente, a produção de PE verde pela empresa corresponde a 5% da sua capacidade global; no entanto, apenas em 2021 a Braskem® investiu US\$ 61 milhões para expandir o processo de produção dos biopolímeros [15]. Além do PE verde, os biopolímeros listados a seguir também vem sendo produzidos em escala industrial e então comercializados [13,16].

Figura 2- Esquema representativo dos possíveis métodos de recuperação de polímeros de origem fóssil, como a nova geração de polímeros pode ser produzida e as vantagens e desvantagens associadas a cada uma delas.



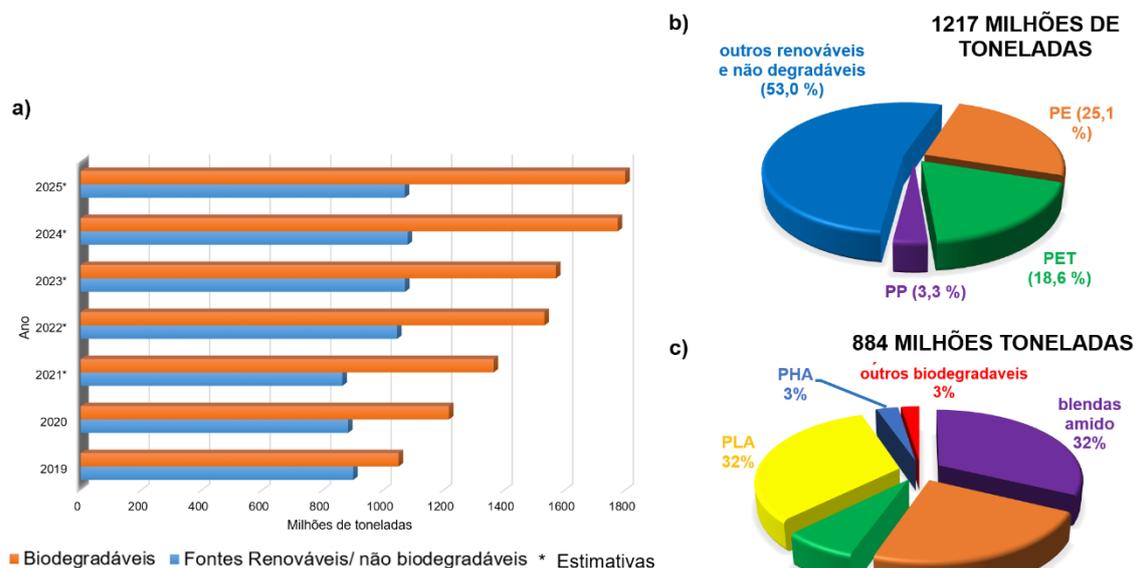
Fonte: da autora

A porcentagem de biopolímeros renováveis/ não biodegradáveis e biodegradáveis produzidas em 2020 podem ser visualizadas nas Figuras 3b e 3c, respetivamente.

- Succinato de polibutileno (PBS);
- Ácido polilático (PLA);
- Polibutirato (PBAT)
- Politereftalato de trimetileno (PTT);
- Polihidroxicanoato (PHA);
- Celulose diacetato;
- Poliuretanas (a base de óleo de mamona);
- Blendas a base de amido;

- Poliamidas (ex Bio-PA 11, que tem como um dos precursores o óleo de mamona);
- Polipropileno verde (PP);
- Politereftalato de etileno (PET)

Figura 3- Dados relacionados a produção industrial global de biopolímeros *a)* nos anos de 2019 e 2020 e projeções até 2025, *b)* principais biopolímeros renováveis produzidos em 2020 a *c)* principais biopolímeros biodegradáveis produzidos em 2020.



Fonte de dados: *European Bioplastics* [13].

Este aumento na produção industrial e a demanda pelo desenvolvimento de biopolímeros com propriedades mecânicas e térmicas aprimoradas, faz com que este campo tecnológico esteja em ascensão. Portanto, a pesquisa em escala laboratorial envolvendo a síntese de monômeros e polímeros sustentáveis, otimizando as etapas e caracterizando o produto final torna-se indispensável.

Neste trabalho serão abordados distintos monômeros, alguns métodos de sínteses monoméricas e poliméricas, bem como a caracterização de todos os materiais produzidos sempre utilizando os Princípios da Química Verde bem como os Princípios da Engenharia Verde.

Para atingir tais objetivos a tese está estruturada da seguinte forma:

No **Capítulo I** é mostrada uma breve revisão da literatura, com algumas definições importantes que serão utilizadas ao decorrer do trabalho. No **Capítulo II** dois monômeros verdes foram sintetizados a partir de um resíduo da indústria de alimentos, o óleo de uva. As sínteses foram bem definidas e as propriedades dos monômeros, com reatividade

distintas, foram analisadas e comparadas. Isto auxilia na escolha das aplicações e também em possíveis transposição de escala das sínteses (utilizando as condições aqui citadas). No **Capítulo III** ambos monômeros foram utilizados para sintetizar polímeros completamente renováveis e com grandes possibilidades de serem biodegradáveis. Ressalta-se que até o presente momento não foi encontrado nenhum polímero descrito na literatura feito exclusivamente de monômeros derivados de óleo vegetal. Após a definição de melhor temperatura, tempo de síntese e quantidade de catalisador, as propriedades finais dos polímeros foram comparadas. Ademais, aquele que proporcionou o melhor custo benefício foi melhor caracterizado para futuras aplicações. O polímero apresentou propriedades luminescentes e hidrofóbicas, podendo ser aplicado como revestimento para superfícies metálicas ou madeiras.

Referências

- [1] RASMUSSEN, S. C. From parkesine to celluloid: the birth of organic plastics. **Angewandte Chemie**, v. 133, n. 15, p. 8090–8094, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ange.202015095>
- [2] HOGERVOST, J. C.; MILIJIC, U.; PUSKAS, V. The chemical industry. *In: Chemical Process Technology*. 2 ed. Chichester: John Wiley & Sons, Ltda, 2013. p. 7-40.
- [3] GANDINI, A.; BELGACEM, M. N. The state of art. *In: Monomer, Polymer, and Composites from Renewable Sources*. Elsevier, 2018. p. 1-16.[4] Our Word in Data. **Plastic Pollution**. Disponível em: <https://ourworldindata.org/plastic-pollution>. Acesso em: 03 set. 2021.
- [5] PLASTIC EUROPE. **Plastic the Facts 2021**. Disponível em: <https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2021/12/Plastics-the-Facts-2021-web-final.pdf>. Acesso em: 18 jun. 2022.
- [6] SARDON, H.; DOVE, P.A. Plastics recycling with a difference: A novel plastic with useful properties can easily be recycled again and again. **Science**, v. 360, p. 380–381, 2018. Disponível em: <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.aat4997>
- [7] KUHLBORN, J.; BROB, J.; OPATZ, T. Making natural products from renewable feedstocks: back to the roots?. **Natural Product Reports**, v. 37, p. 380–424, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C9NP00040B>
- [8] WILLIAMS, C. K; GREGORY, G. L. Closing the loop on recycling bioplastics: The role and rule. **Nature**, v. 590, n. 18 Feb, p. 391–392, 2021.
- [9] JONES, F. A promessa dos bioplásticos. **Revista FAPESP**, v. 290, 2020. Disponível em: <https://revistapesquisa.fapesp.br/a-promessa-dos-bioplásticos/>. Acesso 04 set. 2021.
- [10] GEYER, R.; JAMBECK, J. R.; LAW, K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made. **Science Advances**, v. 3, n. 7, p. 3–8, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>

- [11] SCHYNS, Z. O. G.; SHAVER, M. P. Mechanical Recycling of Packaging Plastics: A Review. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 42, n. 3, p. 1–27, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/marc.202000415>
- [12] BACKSTROM, E.; ODELIUS, K.; HAKKARAINEN, M. Ultrafast microwave assisted recycling of PET to a family of functional precursors and materials. **European Polymer Journal**, v. 151, p. 110441, 2021.
- [13] EUROPEAN BIOPLASTICS. **Bioplastics market development update 2020**. Disponível em: https://docs.european-bioplastics.org/conference/Report_Bioplastics_Market_Data_2020_short_version.pdf. Acesso 04 set 2021.
- [14] BRASKEM. **I'm green™ polyethylene: innovation and differentiation for your product**. Disponível em: https://www.braskem.com.br/Portal/Principal/Arquivos/ModuloHTML/Documentos/846/AF_Catalogo_PE%20Verde_2014_ING_site.pdf. Acesso 04 set. 2021.
- [15] BRASKEM. **Braskem investe US\$ 61 milhões na expansão da produção de biopolímeros**. Disponível em: <https://www.braskem.com.br/imgreen/novidades-detalle/braskem-investe-us-61-milhoes-na-expansao-da-producao-de-biopolimeros>. Acesso 08 dez. 2021.
- [16] BIOPOLYMERS FACTS AND STATISTICS. **2020 productions capacities, processing routes, feedstock, land, and water use**. Disponível em: https://www.ifbb-hannover.de/files/IfBB/downloads/faltblaetter_broschueren/f+s/Biopolymers-Facts-Statistics-2020.pdf. Acesso 04 set. 2021.

Capítulo I- Introdução

1.1. Química Verde e Engenharia Verde

A Química Verde pode ser definida como o “desenvolvimento de produtos químicos e seus processos com redução, eliminação, não uso e/ou geração de substâncias perigosas” [1]. A Engenharia Verde busca em como desenvolver a ciência e a tecnologia associada as sínteses com sustentabilidade [2]. Logo, ambas as filosofias caminham juntas no desenvolvimento de novos materiais.

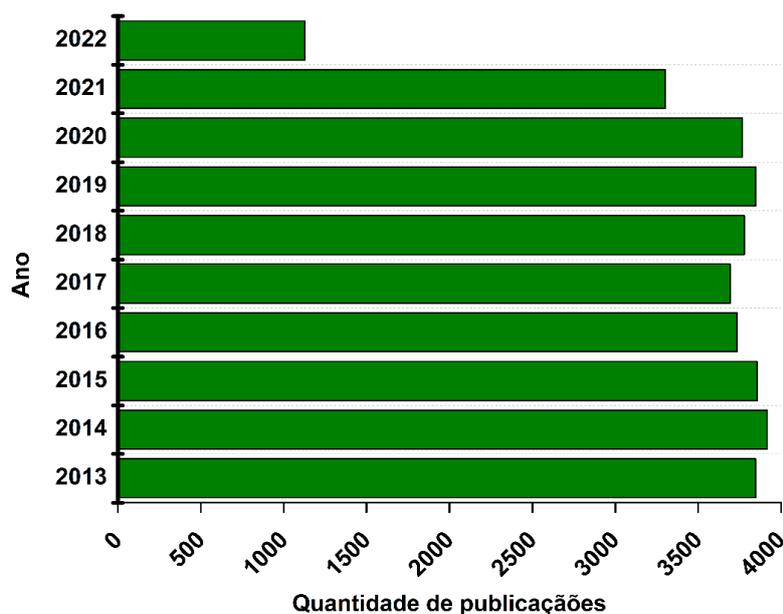
Há 12 Princípios associados a cada uma delas, sendo estes complementares entre si e podem ser encontrados detalhadamente nos textos publicados por Anastas e colaboradores [2,3]. Ressalta-se que embora existam 12 Princípios associados a Química Verde e outros 12 associados a Engenharia Verde, as sínteses e os processos relacionados não seguem todos eles; mas sempre que possível, deve-se seguir a maioria deles [1,4]. Os procedimentos utilizados ao decorrer deste trabalho seguiram, sempre que possível, estes princípios. E sempre que necessário, eles serão citados ao decorrer dos Capítulos.

1.2. Biomassa na produção de monômeros e polímeros

Como mencionado na seção anterior a produção de biopolímeros em escala industrial vem crescendo cada vez mais. Embora exista algumas rotas verdes para a produção de monômeros amplamente conhecidos, como a síntese do etileno pela desidratação do álcool (Polietileno Verde) [5], a sua produção comparada com a síntese dos mesmos monômeros a partir de fontes fósseis é ainda pequena. Logo, a pesquisa envolvendo biomassas na produção de biopolímeros vem cada vez ganhando mais atenção nos últimos 10 anos, como pode ser visualizado na Figura 1.1.

O termo biomassa refere-se a moléculas orgânicas encontradas na natureza de forma abundante, que podem ser extraídas a baixo custo. Estas podem ser renováveis ou biodegradáveis e são provenientes de plantas, animais, ou micro-organismos [6]. Há diversas classes de biomassas, tais como sacarídeos e polissacarídeos, lipídeos, flavonoides e taninos que vem sendo utilizados para a síntese de polímeros renováveis que possam atuar como alternativas para os derivados petroquímicos [7]. Para contextualização, algumas destas classes serão brevemente discutidas abaixo.

Figura 1.1- Número de trabalhos científicos publicados nos últimos 10 anos encontrados na base de dados SciFinder® utilizando o termo “biomass polymer synthesis”.



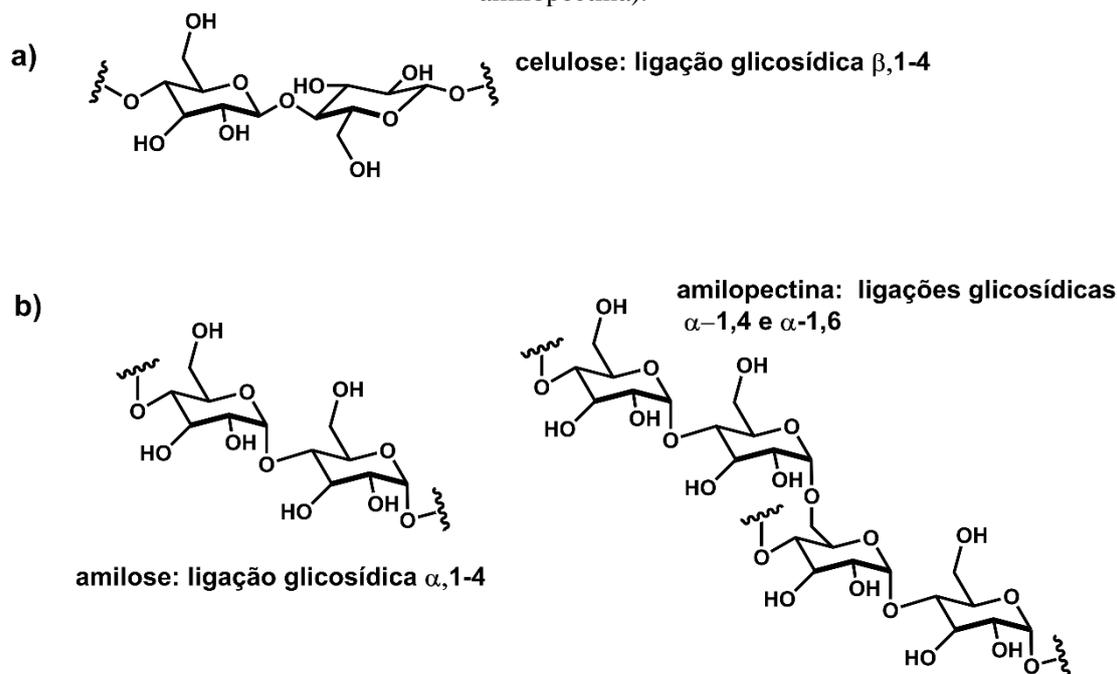
Pesquisa realizada 01/07/22. Fonte: Base de dados SciFinder [8].

1.2.1. Sacarídeos e polissacarídeos

A classe de carboidratos, provavelmente, é a que apresenta uma maior quantidade e variedade de moléculas orgânicas disponíveis na natureza [6]. Este fato associado às suas propriedades de biocompatibilidade e biodegradabilidade faz com que os biopolímeros resultantes sejam amplamente aplicados, especialmente nas áreas de biomedicina e farmacêutica [9]. Alguns carboidratos são encontrados na natureza na forma de polissacarídeos, e consistem em biopolímeros naturais. Por exemplo a celulose, e o amido (composto por amilopectina e amilose). A estrutura química destes biopolímeros podem ser visualizadas na Figura 1.2.

A celulose é proveniente das polpas das árvores, mas também é amplamente encontrada em subprodutos de diversos processos industriais, tal como da indústria sucroalcooleira (proveniente do bagaço de cana) [10,11] e de diversas atividades agrícolas [12,13]. Consequentemente, a busca por aplicações tecnológicas para a celulose vem aumentando cada vez mais. Filmes a base de nanocelulose tem apresentado aplicações em diversos campos, tais como proteção de alimentos, pele artificial, fotodetectores [14,15].

Figura 1. 2- Estruturas dos biopolímeros naturais *a)* celulose e *b)* amido (composto por amilose e amilopectina).



Fonte: da autora

Os principais constituintes do amido são os polissacarídeos amilose e amilopectina (Figura 1.2) e a variação proporcional entre eles afeta propriedades como cristalinidade, distância intergranular e tamanho de grão [16]. Conseqüentemente, o amido extraído de diferentes fontes, irá apresentar propriedades um pouco distintas entre si [17-19]. Assim como a celulose, o amido também pode ser convertido em nanopartículas para produzir materiais de alta tecnologia [20], tal como para ser utilizado na indústria de alimento [21] e embalagens [22]. Além disso a funcionalização química do amido tem proporcionado novas aplicações para o polímero. Por exemplo, Czarneka e coautores descreveram a modificação do amido com ácido acrílico para produzir um material superabsorvente a ser empregado na agricultura [23]. A produção de copos descartáveis e sacolas a partir de amido só é possível após a sua modificação química com agentes plasticizantes, tais como glicerol, óleo de mamona, óleos vegetais modificados, e PLA [24-27]. Todas estas modificações são necessárias devido à quantidade de interações intra e intermoleculares entre as cadeias de amilose e amilopectina (Figura 1.2) [28]. Com a utilização de agentes plasticizantes a temperatura de transição vítrea (T_g) do amido diminui, e o material polimérico pode ser melhor processado (por extrusão).

1.2.2. CO₂

O gás carbônico (CO₂) é uma molécula de ocorrência natural, mas que do início da Revolução Industrial até 2020 teve sua concentração na atmosfera aumentada em aproximadamente 50% [29]. Diversas medidas, acordos e metas têm sido estipulados para que a emissão de CO₂ diminua nos próximos anos, envolvendo países e empresas. Por exemplo, desde janeiro de 2022 duas plantas da Braskem utilizam apenas fontes renováveis para a geração de energia elétrica [30], e a meta da empresa para 2030 é reduzir em 15% a emissão comparada a 2019 (10,8 milhões). A Klabin, maior produtora e exportadora de papéis de embalagens no país, também tem investido na produção energética em suas plantas. A empresa investiu R\$ 8,5 bilhões de reais para a construção da Unidade Puma, que produz energia (para consumo próprio e venda) a partir dos resíduos de madeira e do licor negro [31]. A unidade está em operação desde 2016 e a empresa anunciou o investimento de R\$ 2,75 bilhões de reais no projeto para a construção da planta integrada de ácido sulfúrico (1^a no Brasil) gerado em suas outras plantas industriais [32]. Associado à estas medidas, em maio de 2022, o Governo Federal anunciou a regulamentação do mercado de carbono no Brasil, que pode incentivar o compromisso das empresas brasileiras com a redução de emissão de CO₂ [33,34].

Dentre as soluções viáveis para a diminuição da emissão de CO₂ na atmosfera, há também a captura e armazenamento de carbono (CCS, *carbono capture and storage*) e a captura e utilização do carbono (CCU, *carbono capture and utilization*) [29,35]. A primeira alternativa consiste na engenharia relacionada a captura, purificação, pressurização e então armazenamento do CO₂ (em poços subterrâneos ou parcialmente subterrâneos). Nesta abordagem, o carbono é considerado como um resíduo, e o processo apresenta um custo relativamente alto (já que não há um retorno financeiro do investimento nas etapas utilizadas este existe, a geração de CO₂ pelos processos subsequentes pode ser relativamente maior).

Já na abordagem CCU o CO₂ é visto como uma matéria-prima de valor, podendo ser utilizado na síntese de novos bens (acabados ou não). Por exemplo, a sua reação com amônia, que atualmente é o método mais utilizado em escala industrial para a produção da ureia [29,36]. Nesta abordagem, o CO₂ é utilizado como insumo para as reações químicas, tais como a produção de poliuretanas livres de isocianatos.

1.2.3. Lipídeos

Os lipídeos são uma classe de moléculas naturais que são insolúveis em água e geralmente são solúveis em solventes não polares [37,38]. Por conta desta definição, há diferentes subclasses de lipídeos, agrupados de acordo com as suas estruturas químicas. Duas das subclasses mais utilizadas na produção de materiais, são os terpenos e terpenóides e os triglicerídeos ou triacilgliceróis, também muitas vezes chamados de óleos essenciais e óleos vegetais, respectivamente.

1.2.3.1. Terpenos e terpenóides

Os terpenos são moléculas derivadas do isopreno; o qual, por reações de condensação cabeça-cauda dá origem a diferentes estruturas, contendo apenas carbono e hidrogênio, tais como limoneno, mirceno e α -pineno [39]. Os terpenóides também são derivados do isopreno, mas apresentam heteroátomos em suas estruturas, tais como o mentol, eucaliptol, eugenol, ácido abiético. Os terpenos e terpenóides são metabólitos secundários das plantas, e são utilizados no sistema de defesa delas. Tais compostos têm sido amplamente pesquisados para a produção de polímeros [40].

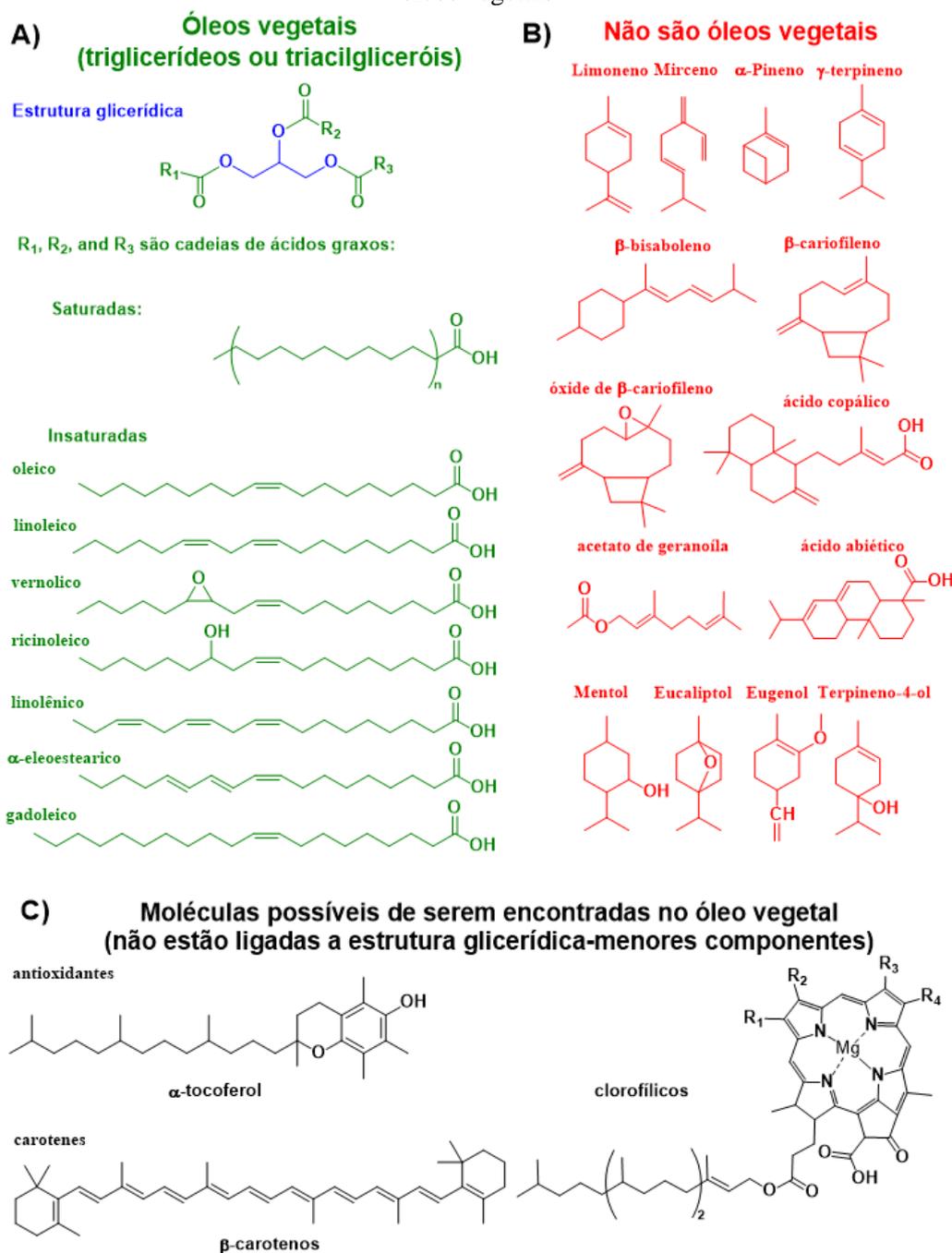
Um dos terpenos que mais vem recebendo atenção para a produção de materiais renováveis é o limoneno, pois ele além de ser uma fonte renovável, é relativamente abundante. Este é um dos subprodutos do processo de produção do suco de laranja. Sem nenhuma modificação prévia o limoneno foi submetido à fotopolimerização testando dois fotoiniciadores (benzofenona e tioxantona) na presença de co-iniciadores bromados [41]. Os poli-limonenos obtidos apresentaram estabilidade térmica relativamente baixa (menor do que 100 °C) e as conversões monoméricas foram próximas a 10%. Resultados melhores de conversão foram obtidos quando o limoneno foi primeiramente modificado por reações de epoxidação. Breloy e coautores atingiram valores superiores a 40%, utilizando luz azul como fonte de excitação, e β -caroteno como iniciador na presença de sais de iodônio. O polímero final foi aplicado em recobrimentos bactericidas [42]. Conversões monoméricas superiores (~99%) foram alcançadas quando o limoneno epoxidado foi reagido com anidridos [43].

Ressalta-se que os terpenos e terpenóides são moléculas pequenas e voláteis, não apresentando a estrutura triglicerídica como os óleos vegetais. (Figura 1.3b)

1.2.3.2. Óleos vegetais (triglicerídeos ou triacilgliceróis)

Os óleos vegetais são ésteres derivados de ácidos graxos e glicerol (Figura 1.3a) e como o nome sugere eles são extraídos das plantas e atuam como fonte energética no processo de germinação [44]. Eles podem apresentar diferentes perfis (quantidades) de ácidos graxos (Figura 1.3a).

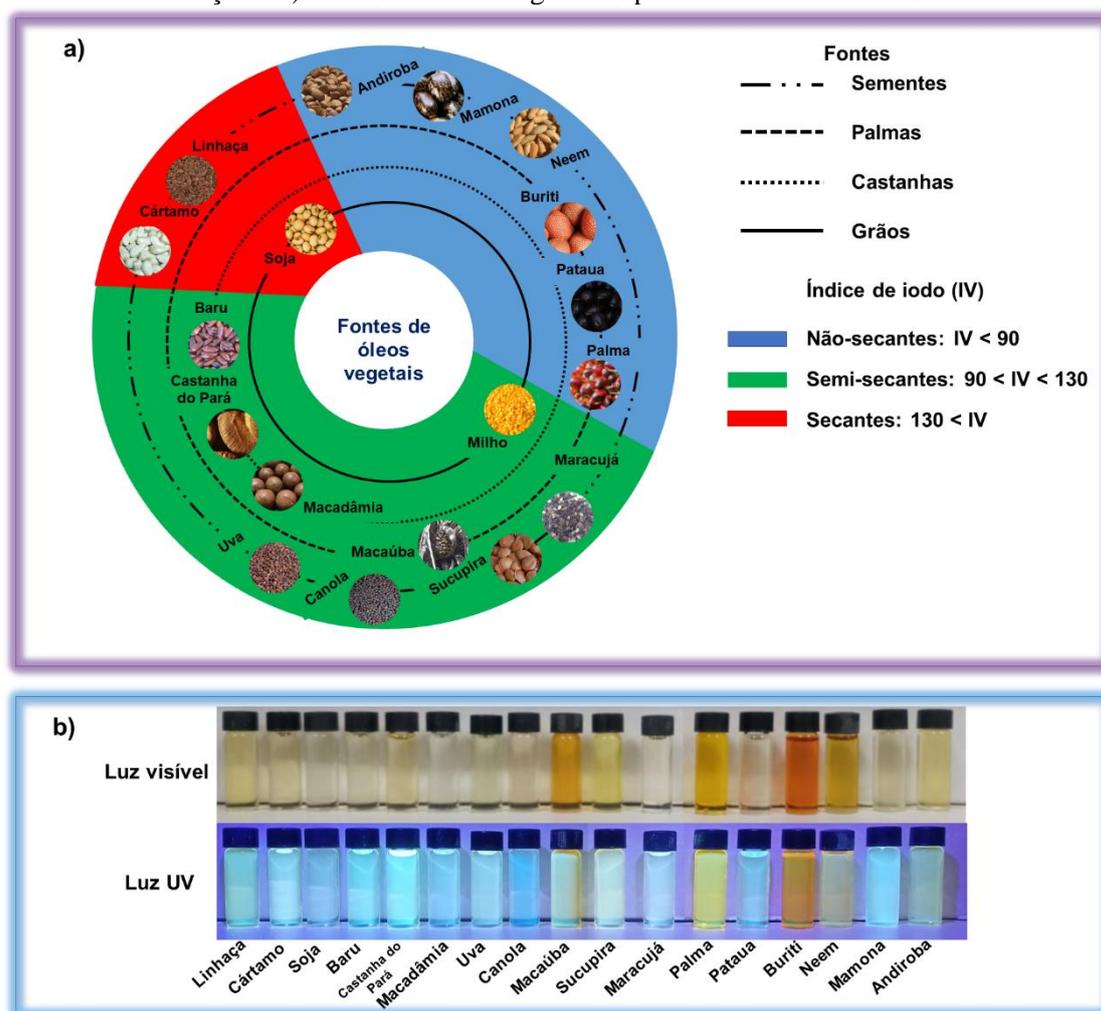
Figura 1.3- Representação das estruturas *a)* dos óleos vegetais (triglicerídeos) *b)* óleos essenciais (terpenos e terpenóides) e *c)* componentes minoritários e comuns encontrados nos óleos vegetais.



Fonte: da autora.

Um dos parâmetros que influencia este perfil é o método extrativo; este também pode afetar a quantidade de menores componentes encontrados nos óleos vegetais. Estes componentes podem ser antioxidantes, terpenos, terpenóides e pigmentos clorofílicos [45] (Figura 1.3c). Mesmo em concentrações relativamente baixas, estes componentes podem interferir no odor e na coloração dos óleos vegetais [46,47], como observado na Figura 1.4.

Figura 1.4- a) Classificação dos óleos vegetais a partir do IV (índice de iodo) e da fonte de extração e c) diferentes óleos vegetais expostos a luz visível e luz UV.



Fonte: da autora.

Baseando-se no tipo da fonte, os óleos vegetais podem ser agrupados em oriundos de sementes, grãos, castanhas e palma (Figura 1.4a). O óleo de uva, de girassol, linhaça e mamona são exemplos de óleos extraídos das sementes; enquanto os óleos mais consumidos- soja e milho- são extraídos dos grãos. Exemplos de óleos vegetais extraídos das castanhas são baru e macadâmia. O Brasil apresenta uma grande variedade de

palmeiras, que, por conseguinte apresentam uma variedade de óleos (Figura 1.4a); nesta classe encontra-se a macaúba, que recebeu o incentivo de produção (a priori direcionado para a produção de biodiesel) por não ser um óleo destinado a indústria alimentícia e apresentar uma produtividade superior a soja.

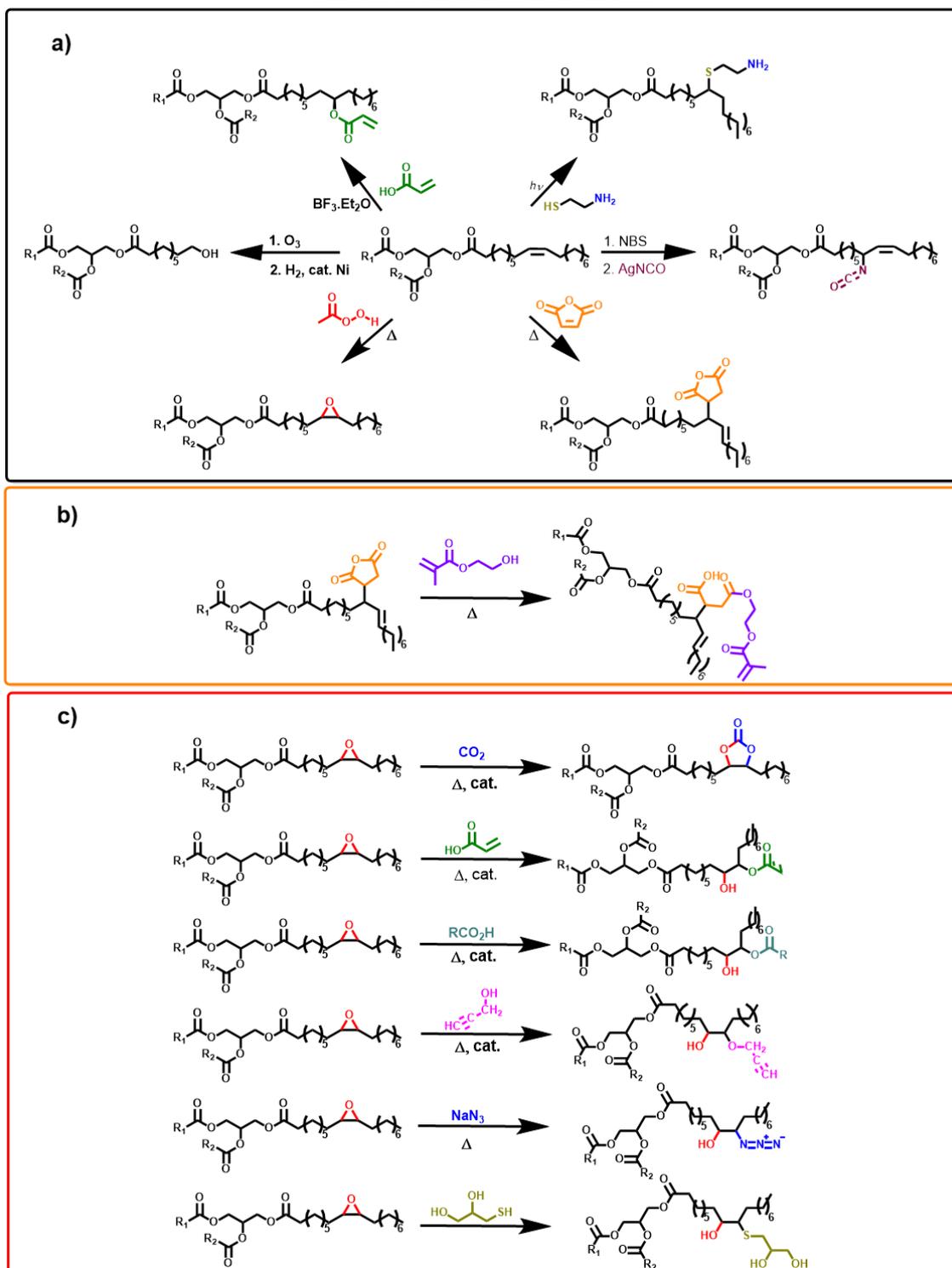
Independente da fonte, os óleos vegetais apresentam estruturas de ácidos graxos ligados a cadeia glicerídica (Figura 1.3a). No entanto, cada óleo vegetal apresentará uma quantidade de insaturações- resultantes principalmente da presença das cadeias dos ácidos oleico, linoleico e linolênico (Figura 1.3a). O parâmetro utilizado para quantificação destas insaturações a cada 100 g de amostra é o índice de iodo (IV); o qual pode ser determinado por meio de titulação ou por espectroscopia de ressonância magnética nuclear ($^1\text{H-RMN}$). A unidade deste parâmetro é expressa em g de I_2 a cada 100 g de amostra, e de acordo com o valor encontrado o óleo pode ser classificado como secante ($\text{IV} > 130$), semi-secante ($90 < \text{IV} < 130$) ou não-secante ($\text{IV} < 90$) [48]. A Figura 1.4a exhibe a classificação de alguns óleos perante ao IV.

O IV é um parâmetro que pode ser influenciado pelo processo de extração, pela idade da planta e clima. Logo, pequenas variações são esperadas, proporcionando que um óleo seja classificado como não-secante em um trabalho e como semi-secante em outro quando o seu IV é próximo aos limites previamente estipulados. Além disso, o processo de extração também pode interferir na fração das moléculas encontradas em menor quantidade no óleo vegetal (Figura 1.3c) e conseqüentemente na coloração apresentada pelo óleo. Como consequência, os óleos vegetais podem apresentar distintas colorações visuais a luz visível, bem como emitir em distintos comprimentos de onda quando expostos à alguma fonte de excitação. Tal fenômeno é evidenciado na Figura 1.4b

Os óleos vegetais que contêm as cadeias dos ácidos vernólico ou ricinoleico (Figura 1.3a), apresentam uma reatividade maior do que os demais (influenciada pela quantidade destes). Como exemplo, pode-se citar o óleo de mamona que é amplamente utilizado na síntese de poliuretanas [49,50].

A Figura 1.5 apresenta um esquema das reações de modificação do óleo vegetal, para formação de monômeros e em alguns casos polímeros (o triglicerídeo é reagido com alguma molécula que proporciona o inter cruzamento entre as cadeias).

Figura 1.5- Esquemas das reações de a) modificação direta da estrutura do óleo vegetal (triglicerídeo) para a obtenção de monômeros, b) utilização do óleo vegetal maleinizado para a síntese de monômeros acrilados e c) utilização do óleo vegetal epoxidado como precursor na síntese de diferentes monômeros.



Fonte: da autora.

Em sua forma natural, sem a modificação estrutural, os óleos vegetais podem ser reagidos com compostos polifuncionais para a produção de polímeros [51-53]. A síntese ocorre

pela reação equimolar e em uma única etapa entre as duplas ligações do triglicerídeo e os tióis (similares aos polióis mas apresentam um enxofre ao invés de um oxigênio). Geralmente esta reação proporciona elevados rendimentos na presença de um iniciador, e é chamada de *Click Chemistry*. Por ser executada sob luz UV, esta reação vem chamando a atenção para ser utilizada em impressoras 3D, para a produção de polímeros com propriedades luminescentes e efeito memória [54,55].

Reações como maleinização, epoxidação, e até mesma àquelas pertencentes a *Click Chemistry* (mas que não se obtém o intercrossamento das cadeias) são comumente utilizadas para a obtenção de monômeros renováveis (Figura 1.5a). Pela reação de maleinização, que será discutida no Capítulo II, o anidrido maleico é incorporado a cadeia triglicéridica. E o produto resultante pode atuar como monômero em reações de polimerização; ou como precursor na síntese de outros monômeros, como por exemplo, monômeros acrilados (Figura 1.5b).

A reação de epoxidação de óleos vegetais é uma das mais utilizadas, visto que a partir do óleo vegetal epoxidado é possível sintetizar outros monômeros renováveis, tais como acrilados e carbonatados (Figura 1.5c). Além disso, é possível reagir os óleos epoxidados com distintas classes de agentes intercrossantes para a produção de polímeros com diferentes propriedades e destinados à diversas aplicações, tais como retardantes de chamas [56-58]. Uma das razões para a síntese de monômeros renováveis epoxidados está associada à busca por polímeros com propriedades similares aos polímeros que utilizam o DGEBA (diglicidil éter de bisfenol-A, um monômero derivado do petróleo). O qual está presente em muitos dos polímeros consumidos atualmente [59].

Os monômeros acrilados derivados de óleos vegetais são uma alternativa aos monômeros derivados do ácido acrílico, o qual apresenta irritabilidade, reatividade (se autopolimerizar com facilidade e a reação pode ocorrer até de forma violenta) e volatilidade elevadas. Como consequência, a sua aplicação isolada é limitada, não podendo por exemplo, ser utilizado em impressora 3D ou como materiais de revestimento. Em um trabalho recentemente publicado pelo nosso grupo de pesquisa, foi mostrado que o óleo de macaúba acrilado polimeriza-se sob luz UV ou sob luz azul (370 nm) não demandando aquecimento externo), sem a utilização de iniciadores, apenas utilizando-se uma amina terciária como co-iniciador ao sistema [60]. Logo, os óleos vegetais acrilados apresentam elevado potencial para aplicação em revestimentos e serem utilizados como resinas para impressoras 3D.

Os óleos vegetais carbonatados também utilizam os óleos vegetais epoxidados como precursores reagindo-os com o CO₂ (Figura 1.5c), sem a geração de subprodutos [61]. Esta reação, além de estar de acordo com os Princípios da Química Verde, se enquadra na abordagem CCU, uma solução para a diminuição da quantidade de CO₂ lançado na atmosfera em que este é considerado como uma matéria-prima de valor agregado e não apenas como um resíduo. O monômero obtido (óleo vegetal carbonatado) pode então ser reagido com poliaminas, para a formação de polihidroxiuretanas, as quais são livres de isocianatos e considerados mais verdes do que as poliuretanas convencionais [62].

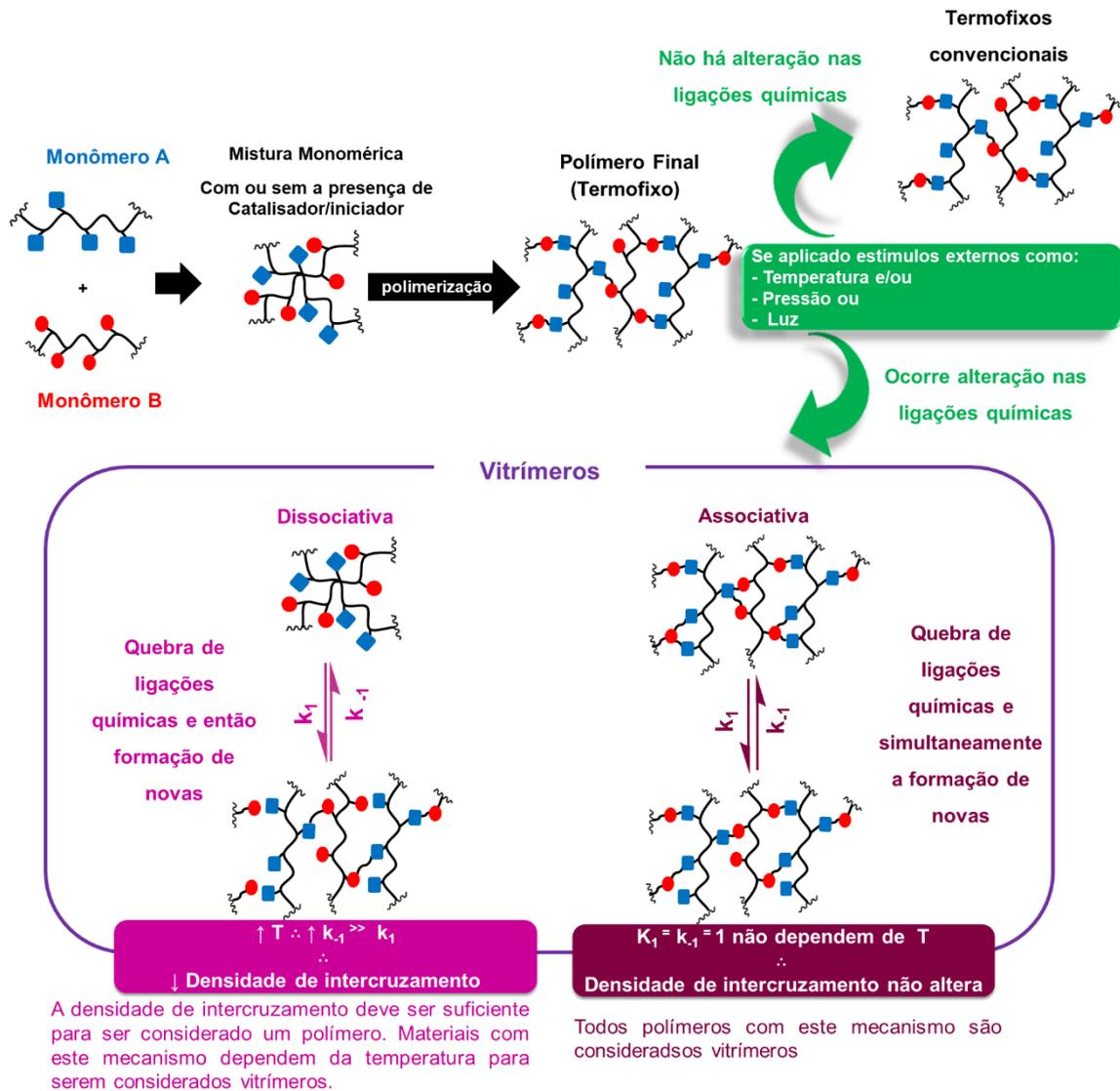
Além disso, polímeros derivados de óleos vegetais vêm sendo sintetizados por diferentes métodos para a obtenção de vitrímeros. Estes são polímeros que apresentam a estrutura de um termofixo (não remoldável, geralmente insolúveis na maioria dos solventes convencionais, com propriedades térmicas e mecânicas relativamente elevadas e com capacidade de inchamento), mas que sob aquecimento, pressão ou luz é possível remoldá-lo (característica similar aos termoplásticos) [63-65]. No entanto, ao invés da dependência da diminuição das interações físicas para o reprocessamento do material polimérico (como nos termoplásticos convencionais), as mudanças em escala macroscópica nos vitrímeros ocorrem devido às modificações químicas na estrutura polimérica. Logo, os vitrímeros tendem a apresentar a estrutura inter cruzada de um termofixo (e as propriedades resultantes), bem como a capacidade de reprocessamento observada nos termoplásticos. Estes materiais também são chamados de CAN (*Covalent Adaptable Network*).

As mudanças nas ligações químicas dos vitrímeros podem ocorrer por duas formas. Na primeira (Associativa), é a mais comumente observada em vitrímeros derivados de óleos vegetais, as ligações são rompidas e novas são formadas de forma simultânea, rápida e nas mesmas velocidades; logo a densidade de inter cruzamento do polímero não é afetada. Já na segunda maneira (Dissociativa) ocorre a quebra da ligação química e então a reconstrução de uma nova. Logo, para ser considerado um vitrímero, é necessário que a taxa de velocidade das ligações rompidas seja menor do que àquela das ligações formadas para não ocorrer a diminuição da densidade de inter cruzamento do polímero [66]

Como consequência, os materiais poliméricos considerados como vitrímeros podem ter seus formatos alterados, bem como é possível recuperá-lo após o seu

rompimento utilizando-se luz, aquecimento e/ou pressão. A Figura 1.6 sumariza estas ideias.

Figura 1.6- Esquema representativo das diferenças entre polímeros termofixos convencionais e vitrimeros, bem como dos mecanismos dissociativos e associativos que os vitrimeros podem apresentar de acordo com os grupos funcionais presentes na cadeia polimérica.



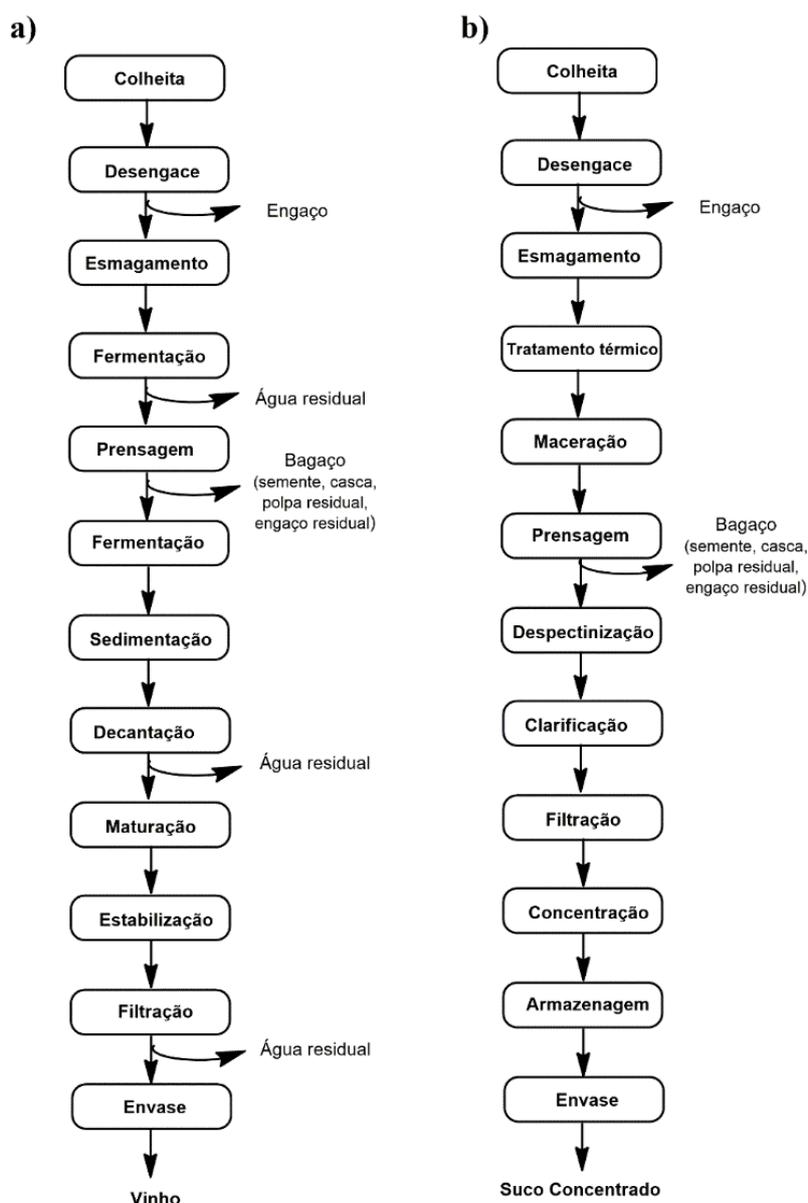
Fonte: da autora.

A partir disto, é justificável a ascensão de pesquisas sobre a produção de monômeros e polímeros derivados de óleos vegetais, bem como o potencial de aplicação dos materiais resultantes.

1.3. Óleo de uva

A uva é uma das frutas mais consumidas no mundo, principalmente na forma de suco e vinho [67]. No entanto, em ambos processos industriais gera-se o bagaço como subproduto após a etapa de prensagem, o qual contém a semente de uva- fonte do óleo de uva (Figura 1.7) [68,69].

Figura 1.7- Fluxogramas simplificados dos processos industriais para *a)* a produção de vinho a partir da uva vermelha, e *b)* produção do suco concentrado



Fonte: Fluxograma *a)* adaptado de [77] e fluxograma *b)* adaptado de [68].

O Brasil está entre os 15 maiores produtores mundiais de vinho [67,70]. Apenas no ano de 2019 foram produzidas aproximadamente 1,5 milhões de toneladas de uva no país.

Em escala global, este valor atingiu em torno de 80 milhões de toneladas [70-73], dos quais 46 milhões foram destinadas a produção de vinho e suco de uva, que resultou em aproximadamente 9,1 milhões toneladas de resíduo (20% do valor de entrada) [72,74]. A cada 100 kg de resíduo, 25 kg são apenas sementes, a qual contém entre 14% e 20% de óleo vegetal [75,76]. Portanto, apenas no ano de 2019, as indústrias de suco e vinho geraram em torno de 460 mil toneladas de óleo de uva em escala global.

O bagaço, também chamado de *grape pomace*, apresenta alto teor de umidade, e sólidos relacionados a engaços (resíduos), casca, semente e polpa residual. Uma das suas aplicações é ser utilizado como fertilizante ou como alimentação de animais [77,78]. No entanto, além de proteínas, fibras e minerais, no bagaço também se encontra carboidratos, compostos fenólicos e lipídeos [78-82]. E devido a esta quantidade de produtos que podem ter seus valores agregados aumentados, o bagaço tem recebido grande atenção para aplicações biológicas, na indústria alimentícia e cosmética [67].

A maior parte destas aplicações é devido aos resultados positivos em estudos que envolvam atividades antioxidante, anti-inflamatória, anticâncer, antibacteriana e anti-hipertensiva que são proporcionados principalmente pela presença de compostos fenólicos, tais como quercetina, ácido gálico, galato de epicatequina, (+)-epicatequina e (+)-catequina. No entanto, o bagaço apresenta um alto teor de sementes, da qual pode-se extrair o óleo por diferentes processos [80-82].

Sabe-se de longa data que o GSO apresenta propriedades medicinais, sendo até mesmo chamado em algum momento da história como “óleo real” ou “óleo do trono” [82]. Atualmente, ele vem sendo aplicado para atividades com fins antioxidantes, anti-inflamatórios, antitumorais e dietéticas [82], por conter muitas moléculas de interesse, tais como o tocoferol, que pode variar a quantidade de acordo com o método extrativo [67,80,81]. Além disso, o GSO apresenta grande quantidade de insaturações, proveniente dos ácidos graxos oleico (C18:1) e linoleico (C18:2). A quantidade encontrada deste último varia entre 72-76 %, sendo maior do que os óleos de girassol (60-62%), cártamo (70-72%) milho (52 %) e o de soja (55 %) [76].

Conseqüentemente, o GSO é considerado uma fonte renovável (em acordo com o 7º Princípio da Química Verde e com o 1º Princípio da Engenharia Verde), em que sua utilização agregará valor econômico a um subproduto da indústria alimentícia. Alguns trabalhos já demonstram a sua utilização para a produção de biodiesel [83,84], mas uma outra aplicação com alto potencial alternativo àquelas fontes de origem fóssil é utilizá-lo

como precursor na síntese de monômeros e posteriormente na síntese de polímeros. Esta abordagem proporciona a obtenção de novos materiais renováveis, que poderão apresentar potencial de aplicação em áreas de interesses além da produção de biodiesel (visto que a transesterificação não demanda a presença de duplas ligações na cadeia triglicéridica); tais como revestimentos, encapsulamento de alimentos e fármacos e aplicações que demandem luminescência. Logo, no presente trabalho foi realizada esta abordagem, e a partir dos resultados das caracterizações dos materiais, algumas aplicações foram investigadas.

1.4.Catalisadores

Os catalisadores são moléculas orgânicas ou inorgânicas que proporcionam a diminuição da velocidade de uma reação química e que são regenerados ao final da reação. Portanto, os catalisadores alteram a cinética da reação, sem alterar a termodinâmica da mesma; já que a utilização destes não altera o equilíbrio químico, nem a espontaneidade de uma reação química [85,86].

Logo, moléculas que iniciam uma reação química, por exemplo pela geração de radicais, e/ou não são regeneradas ao final da reação, não podem ser consideradas catalisadores, e sim iniciadores da reação.

Um catalisador pode ser homogêneo ou heterogêneo ao meio reacional. Sendo que o catalisador heterogêneo é mais fácil de separar do meio reacional, e reutilizá-lo. No entanto, geralmente os sistemas homogêneos proporcionam maiores valores de conversão, ou demandam menores tempos de reação devido o maior contato com os reagentes [86,87]. Logo, a escolha do catalisador deve levar em consideração o custo associado, a eficiência catalítica no processo, como é realizado a recuperação do catalisador, e quantas vezes o catalisador pode ser reutilizado quando desejado. Todos estes parâmetros estão interligados às propriedades físico-químicas dos catalisadores, especialmente aos heterogêneos; tais como acidez/basicidade e área superficial [86].

Atualmente, o estudo da catálise das reações na síntese de novos materiais, ou definir novos catalisadores para reações já conhecidas, é uma das grandes áreas da ciência de materiais poliméricos [29,88,89].

1.5.Referências

[1] SHELDON, R. A.; ARENDS, I.; HANEFELD, U. **Green chemistry and catalysis**. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2007.

- [2] ANASTAS, P. T.; ZIMMERMAN, J. B. Design through the 12 principles of green engineering. **IEEE Engineering Management Review**, v. 35, no. 3, p. 16, 2007. <https://doi.org/10.1109/EMR.2007.4296421>
- [3] ANASTAS, P.; EGHBALI, N. Green Chemistry: Principles and Practice. **Chemical Society Reviews**, v. 39, no. 1, p. 301–312, 2010. <https://doi.org/10.1039/b918763b>.
- [4] CORRÊA, A. G.; ZUIN, V. G. **Química verde: fundamentos e aplicações**. 1a. ed., Editora da Universidade Federal de São Carlos: São Carlos, 2012.
- [5] BRASKEM. **I'm greentm polyethylene: innovation and differentiation for your product**. Disponível em: https://www.braskem.com.br/Portal/Principal/Arquivos/ModuloHTML/Documentos/846/AF_Catalogo_PE%20Verde_2014_ING_site.pdf. Acesso 04 set. 2021.
- [6] LIU, J.; *et al.* Advances in sustainable thermosetting resins: From renewable feedstock to high performance and recyclability. **Progress in Polymer Science**, v. 113, p. 101353, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2020.101353>
- [7] AL-NAJI, M.; SCHLAAD, H.; ANTONIETTI, M. New (and Old) Monomers from Biorefineries to Make Polymer Chemistry More Sustainable. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 42, no. 3, p. 1–11, 2021. <https://doi.org/10.1002/marc.202000485>.
- [8] SCIFINDER. Disponível em: <https://scifinder-n.cas.org/?referrer=scifinder.cas.org>. Acesso 01 jul. 2022.
- [9] GALBIS, J. A.; GARCIA-MARTIN, M. G. Sugars as monomers. *In*: BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. **Monomers, polymers and composites from renewable resources**. Oxford: Elsevier, 2008. p. 89–114. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-045316-3.00005-3>
- [10] ALARCON, R. T.; *et al.* Opportunities for the Use of Brazilian Biomass to Produce Renewable Chemicals and Materials. **ChemSusChem**, v. 14, n. 1, p. 169–188, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/cssc.202001726>
- [11] ZHONG, Tuhua *et al.* Nanocellulose from recycled indigo-dyed denim fabric and its application in composite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 240, p. 116283, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116283>
- [12] NASCIMENTO, R. E. A.; *et al.* Rendering banana plant residues into a potentially commercial byproduct by doping cellulose films with phenolic compounds. **Polymers**, v. 13, n. 5, p. 1–15, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym13050843>
- [13] PENNELLS, J.; *et al.* Trends in the production of cellulose nanofibers from non-wood sources. **Cellulose**, v. 27, n. 2, p. 575–593, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02828-9>
- [14] SUKYAI, P. *et al.* Effect of cellulose nanocrystals from sugarcane bagasse on whey protein isolate-based films. **Food Research International**, v. 107, p. 528–535, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.02.052>
- [15] FANG, Z.; *et al.* Nanocellulose-based films and their emerging applications. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 23, n. 4, p. 100764, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2019.07.003>
- [16] BERTOFT, E. Understanding starch structure: Recent progress. **Agronomy**, v. 7, n. 3, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/agronomy7030056>

- [17] de OLIVEIRA, C. S.; *et al.* Heat-moisture treatment (HMT) on blends from potato starch (PS) and sweet potato starch (SPS). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 133, n. 3, p. 1491–1498, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7196-9>
- [18] BET, C. D.; *et al.* Aqueous extraction of organic amaranth starch and their by-products: Characterisation before and after degreasing. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 138, n. 4, p. 2733–2749, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08374-7>
- [19] BENINCA, C.; *et al.* Effect of aqueous and ethanolic extracts from pinhão coats on the properties of corn and pinhão starches. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 140, n. 2, p. 743–753, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08811-7>
- [20] JIANG, T.; *et al.* Starch-based biodegradable materials: Challenges and opportunities. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, v. 3, n. 1, p. 8–18, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2019.11.003>
- [21] KUMARI, S.; YADAV, B. S.; YADAV, R. B. Synthesis and modification approaches for starch nanoparticles for their emerging food industrial applications: A review. **Food Research International**, v. 128, n. May 2019, p. 108765, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2019.108765>
- [22] OJOGBO, E.; JARDIN, J.; MEKONNEN, T. H. Robust and sustainable starch ester nanocomposite films for packaging applications. **Industrial Crops and Products**, v. 160, n. November 2020, p. 113153, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.113153>
- [23] CZARNECKA, E.; NOWACZYK, J. Semi-Natural superabsorbents based on Starch-g-poly(acrylic acid): Modification, synthesis and application. **Polymers**, v. 12, n. 8, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym12081794>
- [24] TRINH, B. M.; CHANG, C. C.; MEKONNEN, T. H. Facile fabrication of thermoplastic starch/poly (lactic acid) multilayer films with superior gas and moisture barrier properties. **Polymer**, v. 223, p. 123679, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.123679>
- [25] ORTEGA-TORO, R.; LÓPEZ-CÓRDOBA, A.; AVALOS-BELMONTES, F. Epoxidised sesame oil as a biobased coupling agent and plasticiser in polylactic acid/thermoplastic yam starch blends. **Heliyon**, v. 7, n. 2, p. 1–8, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06176>
- [26] LERMA-CANTO, A.; *et al.* Development of polylactic acid thermoplastic starch formulations using maleinized hemp oil as biobased plasticizer. **Polymers** v. 13, n. 9, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym13091392>
- [27] THITISOMBOON, W.; *et al.* Characterizations of modified cassava starch with long chain fatty chlorides obtained from esterification under low reaction temperature and its PLA blending. **Journal of Macromolecular Science, Part A**, v. 55, n. 3, p. 253-259, 2018.
- [28] MEKONNEN, T; *et al.* Progress in bio-based plastics and plasticizing modifications. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, p. 13379-13398, 2013.
- [29] GUO, L.; LAMB, K. J.; NORTH, M. Recent developments in organocatalysed transformations of epoxides and carbon dioxide into cyclic carbonates. **Green Chemistry**, v. 23, no. 1, p. 77–118, 2021. <https://doi.org/10.1039/d0gc03465g>.
- [30] BRASKEM. **Mais um passo rumo à neutralidade de carbono**. Disponível em: <https://www.braskem.com.br/newsletter-carbon-neutral-detalhe/mais-um-passo-rumo-a-neutralidade-de-carbono>. Acesso 30 jun 2022.

- [31] KLABIN. **Sobre o Puma I**. Disponível em: <https://projetopuma.klabin.com.br/sobre-o-puma-i> . Acesso: 10 jan. 2022.
- [32] KLABIN. **Planta de Ácido Sulfúrico: vamos nos atualizar?** Disponível em: <https://projetopuma.klabin.com.br/group/puma/-planta-de-%C3%81cido-sulf%C3%BArico-vamos-nos-atualizar-?inheritRedirect=true&redirect=%2Fgroup%2Fpuma%2Fbusca%3Fq%3Dmaior%2520p%25C3%25A1tio%26delta%3D75> . Acesso: 10 jan. 2022.
- [33] GOVERNO FEDERAL. **Governo Federal anuncia decreto que regulamenta mercado de carbono no Brasil**. Disponível em: <https://www.gov.br/pt-br/noticias/meio-ambiente-e-clima/2022/05/governo-federal-anuncia-decreto-que-regulamenta-mercado-de-carbono-no-brasil>. Acesso 01 jul. 2022.
- [34] ISTO É DINHEIRO. **Brasil regulamenta Mercado de Carbono – e isso trará mais segurança jurídica a empresas que levam compromisso ambiental a sério**. Disponível em: <https://www.istoedinheiro.com.br/brasil-regulamenta-mercado-de-carbono-e-isso-trara-mais-seguranca-juridica-a-empresas-que-levam-compromisso-ambiental-a-serio/>. Acesso 01 jul. 2022.
- [35] ZAHASKY, C.; KREVER, S. Global geologic carbon storage requirements of climate change mitigation scenarios. **Energy and Environmental Science**, v. 13, no. 6, p. 1561–1567, 2020. <https://doi.org/10.1039/d0ee00674b>.
- [36] ARESTA, M.; DIBENEDETTO, A.; ANGELINI, A. The changing paradigm in CO₂ utilization. **Journal of CO₂ Utilization**, p. 65–73, 2013. DOI 10.1016/j.jcou.2013.08.001.
- [37] BRUCE, Y. P. The Organic Chemistry of Lipides. *In*: **Organic Chemistry**. 8^a ed. Upper Saddle River: Pearson, 2015. p. 1127–1154.
- [38] NELSON, D.L.; COX, M.M. Lipides. *In*: Lehninger: **Principles of Biochemistry**. 4^a ed. New York: W.H. Freeman, 2004. p. 343–368.
- [39] SILVESTRE, A.J.D.; GANDINI, A. Terpenes: major sources, properties and applications. *In*: BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. **Monomers, polymers and composites from renewable resources**. 1st ed. Oxford: Elsevier, 2008. p. 17–38.
- [40] MOSQUERA, M. E. G.; *et. al.* Terpenes and Terpenoids: Building Blocks to Produce Biopolymers. **Sustainable Chemistry**, v. 2, no. 3, p. 467–492, 2021. <https://doi.org/10.3390/suschem2030026>.
- [41] de OLIVEIRA, E. R. M.; VIEIRA, R. P. Synthesis and Characterization of Poly(limonene) by Photoinduced Controlled Radical Polymerization. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 28, no. 11, p. 2931–2938, 2020. DOI 10.1007/s10924-020-01823-7.
- [42] BRELOY, L.; *et. al.* L. β -Carotene/Limonene Derivatives/Eugenol: Green Synthesis of Antibacterial Coatings under Visible-Light Exposure. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 7, no. 24, p. 19591–19604, 2019. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b04686>.
- [43] LOUISY, E.; *et. al.* On the Influence of the cis/trans Stereochemistry of Limonene Oxides toward the Synthesis of Biobased Thermosets by Crosslinking with Anhydrides. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 10, no. 21, p. 7169–7179, 2022. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c01553>.
- [44] KAIKADE, D. S.; SABNIS, A. S. Polyurethane foams from vegetable oil-based polyols: a review. **Polymer Bulletin**, 2022. <https://doi.org/10.1007/s00289-022-04155-9>.

- [45] FERREIRA, I. J. B.; *et. al.* Green emerging extraction technologies to obtain high-quality vegetable oils from nuts: A review. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 76, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2022.102931>.
- [46] WANG, H.; XIN, Y.; WAN, X. Spectral detection technology of vegetable oil: Spectral analysis of porphyrins and terpenoids. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 261, no. 500, p. 119965, 2021. DOI 10.1016/j.saa.2021.119965.
- [47] de CARVALHO, T. C. L.; NUNES, C. A. Smartphone-based method for the determination of chlorophyll and carotenoid contents in olive and avocado oils: An approach with calibration transfer. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 104, no. July, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2021.104164>.
- [48] HADZICH, A.; *et. al.* Effect of polyalcohols on the anticorrosive behaviour of alkyd coatings prepared with drying oils. **Progress in Organic Coatings**, v. 145, p. 105671, 2020. DOI 10.1016/j.porgcoat.2020.105671.
- [49] ZHANG, C.; *et. al.* Renewable Castor-Oil-based Waterborne Polyurethane Networks: Simultaneously Showing High Strength, Self-Healing, Processability and Tunable Multishape Memory. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 60, no. 8, p. 4289–4299, 2021. <https://doi.org/10.1002/anie.202014299>.
- [50] LEE, J. H.; KIM, S. H.; OH, K. W. Bio-based polyurethane foams with castor oil based multifunctional polyols for improved compressive properties. **Polymers**, v. 13, no. 4, p. 1–12, 2021. <https://doi.org/10.3390/polym13040576>.
- [51] ABBASI, A.; NASEF, M. M.; YAHYA, W. Z. N. Copolymerization of vegetable oils and bio-based monomers with elemental sulfur: A new promising route for bio-based polymers. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 13, no. March, p. 100158, 2019. DOI 10.1016/j.scp.2019.100158.
- [52] PARASKAR, P. M.; *et. al.* Vegetable oil based polyurethane coatings – A sustainable approach: A review. **Progress in Organic Coatings**, v. 156, p. 106267, 2021. DOI 10.1016/j.porgcoat.2021.106267.
- [53] TREMBLAY-PARRADO, K. K.; GARCÍA-ASTRAIN, C.; AVÉROUS, L. Click chemistry for the synthesis of biobased polymers and networks derived from vegetable oils. **Green Chemistry**, v. 23, no. 12, p. 4296–4327, 2021. <https://doi.org/10.1039/d1gc00445j>.
- [54] GRAUZELIENE, S.; *et. al.* Vegetable oil-based thiol-ene/thiol-epoxy resins for laser direct writing 3d micro-/nano-lithography. **Polymers**, v. 13, no. 6, 2021. <https://doi.org/10.3390/polym13060872>.
- [55] VOET, V. S. D.; GUIT, J.; LOOS, K. Sustainable Photopolymers in 3D Printing: A Review on Biobased, Biodegradable, and Recyclable Alternatives. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 42, no. 3, p. 1–11, 2021. <https://doi.org/10.1002/marc.202000475>.
- [56] SHAFIQ, M. D.; ISMAIL, H. The effect of epoxidized vegetable oil and phthalic anhydride as compatibilizers on properties of rubber seed shell/polypropylene composites. **Iranian Polymer Journal (English Edition)**, v. 30, no. 6, p. 547–557, 2021. DOI 10.1007/s13726-021-00911-2.
- [57] SAMPER, M. D.; *et. al.* Properties of biobased epoxy resins from epoxidized linseed oil (ELO) crosslinked with a mixture of cyclic anhydride and maleinized linseed oil. **Express Polymer Letters**, v. 13, no. 5, p. 407–418, 2019. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2019.34>.

- [58] KANDOLA, B. K.; MAGNONI, F.; EBDON, J. R. Flame retardants for epoxy resins: Application-related challenges and solutions. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 28, no. 1, p. 17–49, 2022. <https://doi.org/10.1002/vnl.21890>.
- [59] KOUZNETSOV, V. V.; VARGAS MÉNDEZ, L. Y. Synthesis of eugenol-based monomers for sustainable epoxy thermoplastic polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 139, no. 22, p. 1–34, 2022. <https://doi.org/10.1002/app.52237>.
- [60] ALARCON, R. T.; et. al. A new acrylated monomer from macaw vegetable oil that polymerizes without external photoinitiators. **Journal of Polymer Research**, v. 28, p. 425–437, 2021. <https://doi.org/10.1007/s10965-021-02787-5>
- [61] MARTÍNEZ, J.; et. al. Efficient Synthesis of Cyclic Carbonates from Unsaturated Acids and Carbon Dioxide and their Application in the Synthesis of Biobased Polyurethanes. **ChemPlusChem**, v. 86, no. 3, p. 460–468, 2021. <https://doi.org/10.1002/cplu.202100079>.
- [62] GOMEZ-LOPEZ, A.; et. al. Poly(hydroxyurethane) Adhesives and Coatings: State-of-the-Art and Future Directions. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 9, no. 29, p. 9541–9562, 2021. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c02558>.
- [63] ZHAO, X. L.; et. al. Sustainable Epoxy Vitrimers from Epoxidized Soybean Oil and Vanillin. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 8, no. 39, p. 15020–15029, 2020. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c05727>.
- [64] LI, C.; et. al. Strong and recyclable soybean oil-based epoxy adhesives based on dynamic borate. **European Polymer Journal**, v. 162, no. December 2021, p. 110923, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110923>.
- [65] di MAURO, C.; et. al. Enhancing the Recyclability of a Vegetable Oil-Based Epoxy Thermoset through Initiator Influence. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 8, no. 20, p. 7690–7700, 2020. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c01419>.
- [66] VAN ZEE, N. J.; NICOLAY, R. Vitrimers: Permanently crosslinked polymers with dynamic network topology. **Progress in Polymer Science**, v. 104, p. 101233, 2020. DOI 10.1016/j.progpolymsci.2020.101233.
- [67] MARTIN, M. E.; et al. Grape (*Vitis vinifera* L.) Seed Oil: A Functional Food from the Winemaking Industry. **Foods**, v. 9, p. 1360–1379, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/foods9101360>
- [68] MARZAROTTO, V. Suco de Uva. In: VENTURINI FILHO, W. G. Bebidas não alcoólicas: **Ciência e Tecnologia**. 2ª. São Paulo: Blucher, 2010. p. 359–385.
- [69] SPIGNO, G.; MARINONI, L.; GARRIDO, G. D. State of the Art in Grape Processing By-Products. In: GALANAKIS, C. M. Handbook of Grape Processing By-Products: **Sustainable solutions**. Academic Press, 2017. p. 1–27. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809870-7.00001-6>
- [70] MAICAS, S.; MATEO, J. J. Sustainability of Wine Production. **Sustainability**, v. 12, p. 559–568, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/su12020559>
- [71] EMBRAPA- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Vitivinicultura brasileira: panorama 2019**. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/215377/1/COMUNICADO-TECNICO-214-Publica-602-versao-2020-08-14.pdf> . Acesso em: 31 ago. 2021.

- [72] OIV - Statistics Unit of the International Organisation of Vine and Wine. **2019 statistical report on world vitiviniculture**. Disponível em: <https://www.oiv.int/public/medias/6782/oiv-2019-statistical-report-on-world-vitiviniculture.pdf>. Acesso em: 31 ago. 2021
- [73] ALARCON, R.T.; *et al.* Opportunities for the Use of Brazilian Biomass to Produce Renewable Chemicals and Materials. **ChemSusChem**, v. 14, n. 1, p. 169-188, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/cssc.202001726>
- [74] HOGERVOST, J. C.; MILIJIC, U.; PUSKAS, V. Extraction of Bioactive Compounds from Grape Processing By-Products. *In: GALANAKIS, C. M. Handbook of Grape Processing By-Products: sustainable solutions*. Academic Press, 2017. p. 105–135. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809870-7.00005-3>
- [75] JIN, B.; KELLY, J.M. Wine Industry Residues. *In: Wine Industry Residues. In: Biotechnology for Agro-Industrial Residues Utilisation*. Dordrecht: Springer, 2009, p. 293-311. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-1-4020-9942-7_15
- [76] PÉREZ, C.; *et al.* Supercritical fluid extraction of grape seeds: extract chemical composition, antioxidant activity and inhibition of nitrite production in LPS-stimulated raw 264.7 cells. **Food & Function**, v.6, 2015, p. 2607-2613. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C5FO00325C>
- [77] BORDIGA, M.; TRAVAGLIA, F.; LOCATELLI, M. Valorisation of grape pomace : an approach that is increasingly reaching its maturity – a review. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 54, p. 933–942, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/ijfs.14118>
- [78] SANCEZ-GÓMEZ, R.; *et al.* Reuse of Vine-Shoots Wastes for Agricultural Purposes. *In: GALANAKIS, C. M. Handbook of Grape Processing By-Products: Sustainable Solutions*. Academic Press, 2017. p. 79–104. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809870-7.00004-1>
- [79] BHARATHIRAJA, B. *et al.* Critical review on bioconversion of winery wastes into value-added products. **Industrial Crops and Products**, v. 158, p. 112954-112963, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112954>
- [80] DABETIC, N. M. *et al.* Grape Seed Oil Characterization: A Novel Approach for Oil Quality Assessment. **European Journal of Lipid Science and Technology** v. 122, n. 6, p. 1–10, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ejlt.201900447>
- [81] 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. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jsfa.9909>
- [82] ANTONI, B.; *et al.* Green processing and biotechnological potential of grape pomace: current trends and opportunities for sustainable biorefinery. **Bioresource Technology**, v. 314, p. 123771-123784, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123771>
- [83] SINGH, G.; *et al.* Environmental Effects Optimization of biodiesel production from grape seed oil using Taguchi ' s orthogonal array. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 40, n. 18, p. 2144–2153, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/15567036.2018.1495778>
- [84] SHAISUNDARAM, V. S; CHANDRASEKARAN, M. Proceedings Investigation of watermelon seed oil biodiesel with Cerium oxide nanoparticle in CI engine. **Materials Today: Proceedings**, v. 44, p. 3633–3637, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.098>

- [85] BROWN, T. L.; *et. al.* Catalysis. *In: Chemistry the Central Science*. 14^a ed. Pearson, 2015. p. 600–621.
- [86] CARDOSO, D. Introdução à catálise heterogênea. UFSCar, São Carlos: Editora USP, 1987
- [87] FOGLER, H. S. Elementos de engenharia das reações químicas. 4. ed. Rio de Janeiro, Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- [88] WALSH, D. J.; HYATT, M. G.; MILLER, S. A.; GUIRONNET, D. Recent Trends in Catalytic Polymerizations. **ACS Catalysis**, v. 9, no. 12, p. 11153–11188, 2019. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b03226>.
- [89] FISH, H.; HART, S.; LAMB, K. J.; NORTH, M.; QUEK, S. C. Z.; WHITWOOD, A. C.; WOODS, B.; WU, X. Structural analysis of five-coordinate aluminium(salen) complexes and its relationship to their catalytic activity. **Dalton Transactions**, v. 50, no. 2, p. 587–598, 2021. <https://doi.org/10.1039/d0dt03598j>.

Capítulo II- Modificações químicas do óleo de uva: rotas verdes e eficientes para a síntese de monômeros renováveis

2.1.Introdução

Os óleos vegetais tem recebido grande atenção nos últimos anos devido a gama de possíveis aplicações, tais como na síntese de biodiesel (um combustível alternativo ao diesel), em produtos cosméticos, em processos de *drug delivery*, aplicações na indústria de alimentos e etc [1-6]. No entanto, a maior parte destas demandam alguma modificação química, almejando-se a diminuição da viscosidade ou aumentar a reatividade química da molécula.

A alteração da reatividade química dos óleos vegetais pode resultar em produtos que podem ser aplicados como monômeros na síntese de polímeros, lubrificantes, revestimentos e adesivos [7-11]. Para tal, diversas reações químicas podem ser realizadas, e que resultarão em produtos com diferentes propriedades físicas e químicas (dependendo do tipo de reação e das condições de síntese). Logo, o entendimento sobre as propriedades dos produtos finais após as modificações químicas é essencial.

A partir disto, este capítulo do presente trabalho demonstrou a modificação do óleo de uva (GSO) por duas reações distintas (epoxidação e maleinização) e independentes para então caracterizar e comparar-se as propriedades obtidas dos dois produtos.

A reação de epoxidação dos óleos vegetais foi escolhida pois os polímeros resultantes dos monômeros epoxidados apresentam vasto potencial de aplicação; tais como polímeros com autorregeneração [12,13], monômeros em fotopolimerização para impressoras 3D [14,15], retardantes de chama [16,17], nanocompósitos com boas propriedades mecânicas [18], aplicações térmicas [19] e até mesmo como reforço em concretos [20]. No entanto, a maioria dos polímeros comercializáveis resultantes de epóxidos, são monômeros derivados do DGEBA, um agente intercruzante derivado do BPA e conseqüentemente do petróleo [21]. Logo, trabalhos recentes buscam a produção de monômeros epoxidados de origem renovável, tais como cardanol, eugenol, furanos, dentre outras fontes renováveis [17,22-27]. Além da síntese de materiais poliméricos, os óleos epoxidados são amplamente utilizados como revestimento e lubrificantes [28-31].

A epoxidação de óleos vegetais é inclusive executada em escala industrial utilizando-se óleos de soja e linhaça; no entanto, muitos destes processos são executados

sob condições homogêneas, podendo levar a formação de reações paralelas e até mesmo degradação dos anéis oxiranos formados. Além disso, a maioria dos artigos reportados na literatura para a reação de epoxidação do GSO reportam conversões não tão elevadas [32-35], ou que demandam elevados tempos reacionais [10,31,35,36], ou utilizam catalisadores homogêneos [33,36,37], ou ainda indicam a ocorrência de reações paralelas [36,38]. Logo, há uma necessidade de otimização da reação buscando-se maiores valores de conversões das duplas ligações da cadeia triglicéridica em epóxidos (anéis oxiranos), em menores tempos reacionais e utilizando-se catalisadores heterogêneos. Conseqüentemente, a reação tem potencial para ser expandida para a escala industrial para a produção de monômeros versáteis, com condições que proporcionem a diminuição no consumo energético.

Já a reação de maleinização é uma modificação que proporciona uma molécula altamente reativa, que pode atuar como precursor de diversas sínteses (os anidridos são derivados ácidos carboxílicos e apresentam uma reatividade superior). A reação de maleinização de óleos vegetais foi descrita na literatura em escala laboratorial para os óleos de soja, linhaça e tungue (todos com elevado índice de iodo) [39-42]. No entanto, propriedades como viscosidade, densidade, e uma caracterização térmica não foram detalhadamente determinadas, o que pode ser considerado como uma lacuna de informações quando almeja-se realizar a transposição para a escala industrial.

Além disso, a utilização de óleos vegetais para a produção de monômeros estão de acordo com o 7º Princípio da Química Verde (relacionado a utilização de fontes renováveis) e com o 1º Princípio da Engenharia Verde, que remete a utilização de matérias-primas não tóxicas. Ademais, as sínteses utilizadas neste capítulo podem ser associadas aos seguintes Princípios da Química Verde [43]:

- 2º - relacionado à economia de átomos – aplicado para a reação de maleinização);
- 6º - aumento da eficiência- aplicado a maleinização e epoxidação);
- 9º - relacionado à utilização de catalisadores sempre que possível- utilizado na reação de epoxidação.

Os princípios supracitados foram executados concomitantemente com os seguintes Princípios da Engenharia Verde [44]:

- 3º - associado à diminuição do consumo energético e de materiais nas etapas de separação e purificação;

- 4º - associado à maximização da energia, tempo e massa nos processos.

Logo, este capítulo teve como objetivo principal utilizar o GSO, que é uma fonte renovável obtida como subproduto de processos da indústria alimentícia, como matéria-prima em duas reações independentes (epoxidação e maleinização) para obtenção de dois possíveis monômeros renováveis. Além disso, este capítulo mostra a caracterização de ambos produtos, bem como uma comparação entre as propriedades físico-químicas de cada um.

2.2. Materiais e métodos

2.2.1 Materiais

Todos os reagentes foram recebidos e utilizados sem nenhuma purificação prévia.

Com exceção do óleo de uva (GSO), que foi adquirido da empresa Mundo dos Óleos [45], os reagentes a seguir foram adquiridos da empresa da Sigma-Aldrich:

- GSO;
- Amberlite-IR-120 (98%);
- Ácido perclórico (HClO_4 , 70%);
- Ácido acético (AA, 99%);
- Anidrido maleico (AM, >99%);
- Hidrogenoftalato de potássio (>99,5%);
- Carbonato de sódio (Na_2CO_3 , >99%);
- Sulfato de magnésio anidrido (MgSO_4 , 98%);
- Clorofórmio deuterado (CDCl_3 , 99,8%).

Os demais reagentes foram adquiridos da LabSynth, exceto pela solução de Wijs que foi adquirida da Dinâmica Química:

- Acetona (99,5%);
- Tolueno (99,5%);
- Peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 50%);
- Clorofórmio (CHCl_3 , >99%);
- Solução de Wijs (ICl em ácido acético, 99%).

2.2.2 Sínteses dos monômeros

O GSO foi modificado por duas reações químicas independentes: a reação de epoxidação, proporcionando o monômero epoxidado; e pela a reação de maleinização,

que proporcionou o monômero maleinizado. Abaixo, encontram-se os procedimentos realizados para a síntese de cada monômero.

2.2.2.1 Óleo de uva epoxidados (EGSO)

A fim de aumentar a conversão das duplas ligações à anéis oxiranos, e realizar uma síntese mais verde, a reação de epoxidação foi adaptada da literatura [32]. A proporção molar entre duplas ligações, peróxido de hidrogênio e ácido acético (C=C:H₂O₂:AA) foi igual a 1:6:1. Em um balão de fundo redondo, foram adicionados nesta ordem: GSO (50,0 g), AA (14,0 mL), o catalisador Amberlite-IR-120 (12,5 g). O sistema foi então submetido a agitação e aquecido até 60 °C (a temperatura do sistema foi acompanhada utilizando-se um termômetro). Ao atingir a temperatura desejada, se adicionou H₂O₂ em uma única etapa (43,0 mL de uma solução 17,9 ± 0,2 mol L⁻¹). Este momento foi considerado o tempo zero da reação (t₀), e a partir de então o sistema foi mantido em agitação sob refluxo. O tempo da reação foi monitorado por Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho Médio (MIR) e será melhor detalhado nas próximas seções. Ressalta-se que a solução de H₂O₂ foi padronizada com uma solução de KMnO₄ (0,025 ± 0,002 mol L⁻¹), previamente padronizada com ácido oxálico.

Ao final da reação, e após resfriamento do sistema, o meio reacional foi filtrado utilizando-se pressão reduzida para recuperação do catalisador, e então transferido para um funil de separação. Para facilitar a separação de fases, adicionou-se 25 mL de acetato de etila ao sistema. Após a separação da fase aquosa, a fase orgânica foi lavada (25 mL) com uma solução aquosa 0,1 mol L⁻¹ de Na₂CO₃ até que o pH da fase aquosa fosse neutro (pH medido com fitas universais de pH). O sistema foi então transferido para um erlenmeyer e MgSO₄ foi adicionado ao sistema para a remoção de água residual e então o sistema foi novamente filtrado utilizando-se pressão reduzida. O acetato de etila foi então separado do produto reacional em um rota evaporador (modelo HB10, IKA). Ao final das etapas de purificação, obteve-se um líquido incolor.

Os valores de conversão de duplas ligações (χ%), bem como seletividade (S%) e rendimento (Y%) e foram calculados utilizando-se as Eq. (2.1) a (2.3), respectivamente [34].

$$\chi\% = \left(1 - \frac{IV_{EGSO}}{IV_{GSO}}\right) \times 100 \quad \text{Eq. (2.1)}$$

$$S\% = \left(1 - \frac{E\%}{E\%_{max}}\right) \times 100 \quad \text{Eq. (2.2)}$$

$$Y\% = \chi \times S \quad \text{Eq. (2.3)}$$

Em que IV_{GSO} e IV_{EGSO} são os valores do número de iodo obtido por titulação do GSO e do EGSO, respectivamente; $E\%$ é a quantidade de oxiranos na amostra; $E\%_{max}$ é a quantidade máxima teórica de oxiranos se todas as duplas ligações reagidas fossem convertidas somente em oxiranos (epóxidos).

2.2.2.2 Óleo de uva maleinizado (MGSO)

A reação de maleinização foi realizada assistida por irradiação de micro-ondas e seguiu o procedimento otimizado pelo grupo de pesquisa e previamente descrito na literatura [46]: em um reator de Teflon® (Figura 2.1a) adicionou-se GSO (30,0 g) e AM (15,0 g). O reator foi então fechado e encaixado no sistema disposto na Figura 2.1b para o aquecimento assistido pela irradiação de micro-ondas. A programação, bem como o controle da temperatura foi realizado pelo software Incon® V 1.5). O sistema foi aquecido a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $235\text{ }^{\circ}\text{C}$, e mantido em isoterma por 15 minutos. Após o resfriamento do sistema, adicionou-se 10,0 mL de tolueno gelado ao sistema, seguida da filtração com pressão reduzida do sistema reacional para remoção do AM sem reagir. A amostra foi então rota evaporada para a remoção do tolueno. Ao final do procedimento obteve-se um líquido viscoso de coloração marrom-avermelhado. Ressalta-se que o tolueno foi determinado como melhor solvente no processo de purificação após testes qualitativos entre diversos solventes convencionais. E que, embora este não seja considerado um solvente totalmente verde, foi o que melhor proporcionou a separação do anidrido maleico residual do óleo maleinizado.

Figura 2.1- a) Reator de Teflon®, b) sistema experimental utilizado para as reações assistidas por irradiação de micro-ondas no presente capítulo.



Fonte: da autora

2.2.3 Caracterização

2.2.3.1 Titulações: índice de iodo (IV), índice de peróxido (PV), índice de acidez (FFA), quantidade de epóxido e quantificação de anidrido

Todas as titulações foram realizadas utilizando-se uma bureta automática Difitrate Pro (Jencons) e realizadas em triplicata. A metodologia experimental detalhada de cada uma pode ser encontrada no Apêndice I.

O índice de iodo (IV) é expresso em g de I_2 por 100 g de amostra e foi calculado seguindo-se o procedimento descrito na norma ASTM D554-15 [47], com algumas mudanças nas quantidades de solventes utilizadas (realizou-se previamente uma comparação com um óleo de soja comercial, que apresentou os mesmos resultados diminuindo-se o solvente). O IV da amostra foi então calculado pela Eq. (2.4), em que: V_b e V_a são os respectivos volumes gastos da solução de $Na_2S_2O_3$ (solução titulante) na titulação do “branco” e da amostra, $N_{Na_2S_2O_3^{2-}}$ é a concentração normal da solução de $Na_2S_2O_3$ e m_a é a massa da amostra utilizada na titulação (procedimento melhor detalhado no Apêndice I, assim como o procedimento para determinação de PV e FFA).

$$IV = \frac{(V_b - V_a) \times (N_{S_2O_3^{2-}}) \times 12,69}{m_a} \quad \text{Eq. (2.4)}$$

A determinação da quantidade de epóxido incorporada ao GSO também foi realizada utilizando-se titulação e seguindo-se o procedimento descrito por uma norma técnica, a ASTM D1652-11 [48], com algumas alterações; tais como a troca do solvente diclorometano (CH_2Cl_2) por clorofórmio ($CHCl_3$), o qual é mais recomendado considerando a classificação de solventes proposta por Prat e colaboradores no Guia de Seleção de solventes clássicos CHEM21 [49]. O procedimento detalhado está descrito no Apêndice I, e a partir destes, seguindo-se a norma técnica, calculou-se a porcentagem em peso de epóxidos (E%) utilizando-se a Eq. (2.5). Este valor foi então convertido em porcentagem em peso de oxigênio (O%) pela Eq. (2.6):

$$E\% = \frac{4,3 \times V_{HClO_4} \times N_{HClO_4}}{m_a} \quad \text{Eq. (2.5)}$$

$$O\% = \frac{16 \times E}{43} \quad \text{Eq. (2.6)}$$

Em que $HClO_4$ é a solução titulante, previamente padronizada; N_{HClO_4} é a concentração normal da solução de $HClO_4$ e m_a é a massa da amostra utilizada na

titulação. Com os valores de O% foi possível calcular a quantidade em mol de oxiranos (anéis epóxidos) por 100 g de amostra (procedimento melhor detalhado no Apêndice I).

A quantidade de anidrido incorporado no GSO foi determinada por titulação de neutralização, seguindo procedimento experimental descrito previamente pelo grupo [46]. A amostra MGSO foi solubilizada em acetona/H₂O e então titulada com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol L⁻¹. O procedimento detalhado é descrito no Apêndice I.

2.2.3.2 *Análise Térmica*

As curvas TG-DTA foram obtidas em um equipamento STA 449F3 (NETZSCH) e todas as curvas foram realizadas sob mesmas condições: massa amostral igual a (27,0 ± 0,5 mg), em cadinhos abertos de α -alumina (200 μ L), utilizando-se razão de aquecimento e vazão de gás igual a 10 °C min⁻¹ e 70 mL min⁻¹. As curvas foram obtidas em atmosfera de ar seco (30 – 700 °C) e também em atmosfera de nitrogênio (30- 800 °C). A primeira derivada da curva termogravimétrica (curva DTG) foi utilizada para determinação das temperaturas de estabilidade térmica, identificação das etapas de perda massa e determinação das taxas máximas de degradação (TMD), bem como a temperatura que esta ocorre: temperatura de taxa máxima de degradação (T_{TMD}). Portanto, estas se encontram plotadas simultaneamente as curvas TG-DTA obtidas.

As curvas DSC foram obtidas no equipamento DSC1 STARe (Mettler Toledo) utilizando-se massa amostral de 8,0 ± 0,2 mg em um cadinho de alumínio com um pino na sua base e fechado com a tampa perfurada. As amostras GSO e EGSO foram aquecidas entre -30 até e 120 °C; enquanto a amostra MGSO foi aquecida da mesma temperatura inicial até 250 °C. Para todas as amostras realizou-se mais um ciclo de resfriamento/aquecimento. Os demais parâmetros experimentais, razão de aquecimento e vazão de ar seco, foram iguais a 10 °C min⁻¹ e 50 mL min⁻¹, respectivamente.

2.2.3.3 *Caracterização Espectroscópica*

A Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho Médio (MIR) foi realizada no espectrômetro Vertex 70 (Bruker) e todos os espectros foram coletados através de uma janela de diamante, utilizando-se 32 scans e resolução de 4 cm⁻¹.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (¹H-RMN) e carbono (¹³C-RMN) foram obtidos no espectrômetro Ascend III HD 600 (600 Mz, Bruker) solubilizando-se aproximadamente 7 mg de amostra em clorofórmio deuterado (CDCl₃).

O espectrofotômetro Cary 8854 (Agilent Technologies) foi utilizado para coletar os espectros na região Ultravioleta-visível (UV-Vis) das soluções em acetato de etila (1 mg mL⁻¹).

2.2.3.4 Determinação da densidade e da viscosidade

A densidade absoluta (ρ) foi obtida em triplicata utilizando-se um picnômetro de 25 mL a temperatura ambiente (27 °C), previamente calibrado.

As medidas de viscosidade absoluta (η) foram determinadas em triplicata em diferentes temperaturas: 27, 40, 60 e 80 °C. Para tal, utilizou-se um reômetro Brookfield DV-III (Brookfield) conectado a um banho termostático para controle da temperatura. Devido às diferentes viscosidades das amostras, e o limite de detecção recomendado pelo fabricante, não foi possível utilizar apenas um *spindle*. Para as amostras GSO e EGSO utilizou-se SC18 e SC34, respectivamente. Enquanto a amostra MGSO demandou a utilização de dois *spindles*: LV4-63 a temperatura ambiente e SC34 para as demais temperaturas. A taxa de cisalhamento foi variada entre 10-100 % do limite de torque, seguindo-se a recomendação do fabricante.

2.3. Resultados e Discussão

2.3.1 Titulações e densidade

Os valores do índice de IV, PV e índice de acidez FFA do GSO utilizado neste trabalho e obtidas por titulações são mostrados na Tabela 2.1. Pelo IV do GSO foi possível determinar a quantidade de mols de dupla ligações (C=C) presentes em 100 g de GSO: 0,4790 mols. Esta quantificação indica que o GSO utilizado neste trabalho pertence à classe de óleos semi-secantes (a classe mais utilizada para a produção de monômeros derivados de óleos vegetais) e também para realizar os cálculos de proporção molar para a reação de epoxidação. Os valores de PV e FFA são similares aos obtidos para o óleo de soja [46], confirmando a similaridade entre GSO e óleo de soja e o potencial para substituição deste (o qual é um óleo aplicado na indústria alimentícia) em reações para a produção de materiais.

Pela titulação do EGSO e utilizando-se a Eq. (2.5) encontrou-se que E% = 20,36 ± 0,01. Convertendo-se este valor para porcentagem em peso de oxigênio (O%), pela Eq. (2.6) e então em mols de epóxido, obteve-se (0,470 ± 0,002) mol de epóxido a cada 100 g de amostra. A titulação de neutralização do MGSO (Tabela 2.1) indicou a incorporação dos anidridos à estrutura do MGSO. Além disso, a variação do IV dos produtos obtidos

após as modificações do GSO (Tabela 2.1) indicam que as duplas ligações do GSO foram modificadas.

Tabela 2. 1- Valores de índice de iodo (IV), índice de peróxido (PV) e índice de acidez (FFA) obtidos por titulação para o óleo de uva (GSO).

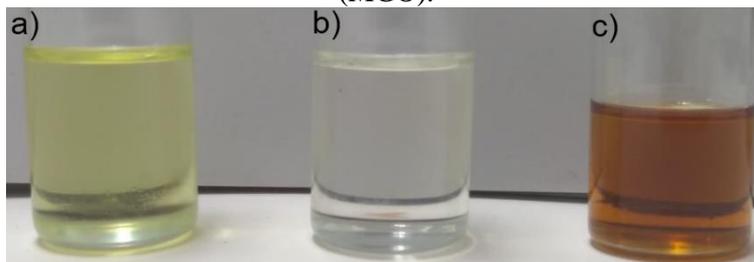
	GSO	EGSO	MGSO
$IV/$ $g I_2$ em 100 g de amostra	121,6 ± 0,9	0,8 ± 0,2	62,5 ± 0,8
$PV/$ $mmol$ de peróxido em 1 kg de amostra [‡]	9,07 ± 1,4	-	-
$FFA/$ $mg KOH$ por g de amostra	0,09 ± 0,02	-	-
$n_{epoxido}/$ 100 g amostra	-	0,470 ± 0,002	-
$n_{anidrido}/$ 100 g amostra	-	-	0,179 ± 0,008
$\rho/kg m^{-3}$ *	923,2 ± 5,0	996,2 ± 2,0	1019,9 ± 1,0

[‡] A norma técnica define PV em miliequivalentes de peróxido, que equivale a 0,5 mmol de peróxido.

* determinada a 27 °C.

Como observado na Figura 2.2a, o GSO é um triglicerídeo que apresenta coloração esverdeada. As reações de epoxidação e maleinização proporcionaram produtos com colorações muito distintas das iniciais (Figuras 2.2b e 2.2c), e ambos apresentavam resistência ao escoamento distintas do GSO. Além disso, os valores de ρ (Tabela 2.1) indicam que após as modificações a densidade das amostras aumentaram ($\rho_{GSO} < \rho_{EGSO} < \rho_{MGSO}$). Esta tendência pode ser justificada pela diferença dos grupos adicionados a cadeia triglicerídicas: na reação de epoxidação, as duplas são transformadas em anéis oxiranos, o que permite um maior empacotamento da cadeia. Como consequência, além do aumento da densidade em relação ao óleo, alguns óleos epoxidados podem até mesmo solidificar-se a temperatura ambiente, como ocorre com o óleo de baru [50]. Já a maleinização proporciona a incorporação de grupos mais eletronegativos às cadeias triglicerídicas, permitindo que a interação intermolecular entre as cadeias seja maior do que aquela apresentada pelo óleo sem modificação, neste caso o GSO. Este resultado está de acordo com as variações de densidade observadas por Cai *et. al.* após a epoxidação e então carbonatação do óleo de algodão [51].

Figura 2.2- a) Óleo de uva (GSO) e os respectivos produtos obtidos após as reações (independentes) de modificação: óleo de uva epoxidado (EGSO) e óleo de uva maleinizado (MGO).



Fonte: da autora.

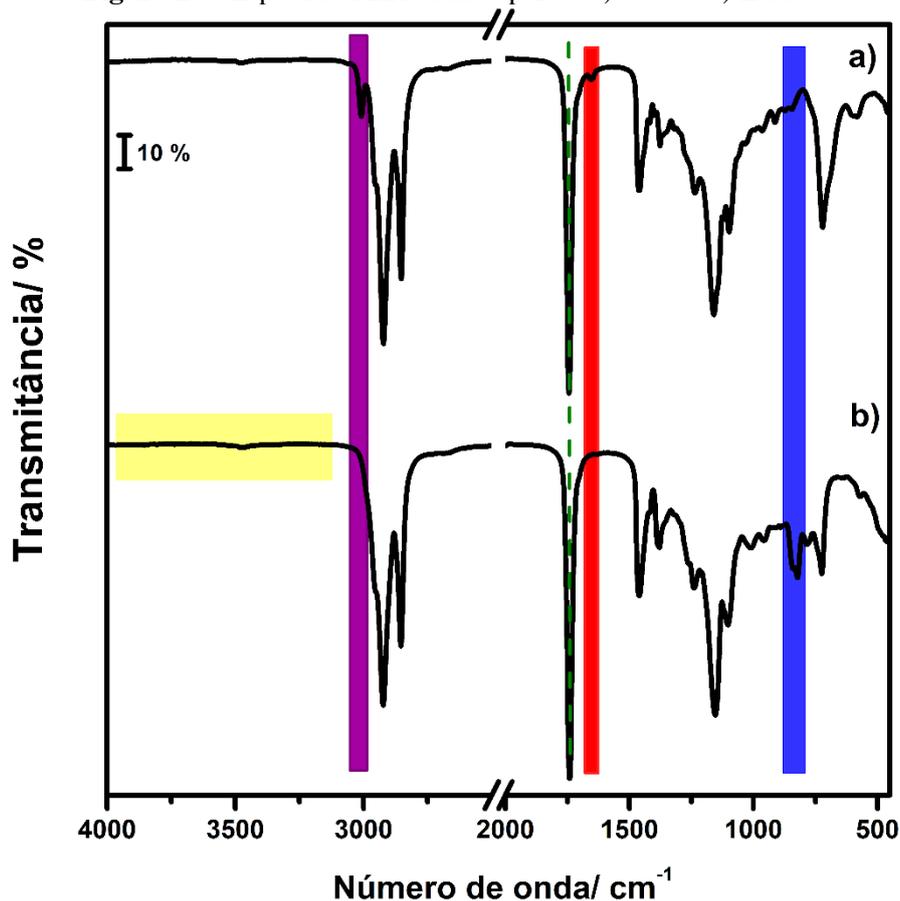
Tais resultados, associados aos resultados de titulações indicaram que as reações de modificação do GSO (epoxidação e maleinização) foram bem sucedidas. A seguir, utilizando-se as técnicas de caracterização, serão comparadas as propriedades de cada produto das reações de modificação do GSO, bem como discutido os mecanismos reacionais associados a cada uma das reações de modificação.

2.3.2 MIR

A Figura 2.3 apresenta os espectros MIR obtidos para as amostras GSO e EGSO. Como esperado, o espectro do GSO (Figura 2.3a) é muito similar ao de outros óleos vegetais, tais como óleo de soja, baru e macaúba [46,50]. Logo, aqui serão discutidas as principais bandas (as mais intensas e aquelas que irão variar ao decorrer das reações de epoxidação e maleinização).

A intensa banda observada em 1743 cm^{-1} (indicada pela reta verde na Figura 2.3a) é associada ao estiramento da C=O da carbonila do éster triglicéridico, esta banda não foi alterada após as reações de epoxidação e maleinização. As bandas centradas em 3008, 2854 e 2923 cm^{-1} são resultantes do estiramento C-H; no entanto a primeira delas (hachurada em roxo) é referente ao estiramento dos hidrogênios vinílicos (C=C-H) [52,53]. Por fim, a banda resultante ao estiramento C=C das cadeias insaturadas é observada em 1654 cm^{-1} (hachurada em vermelho).

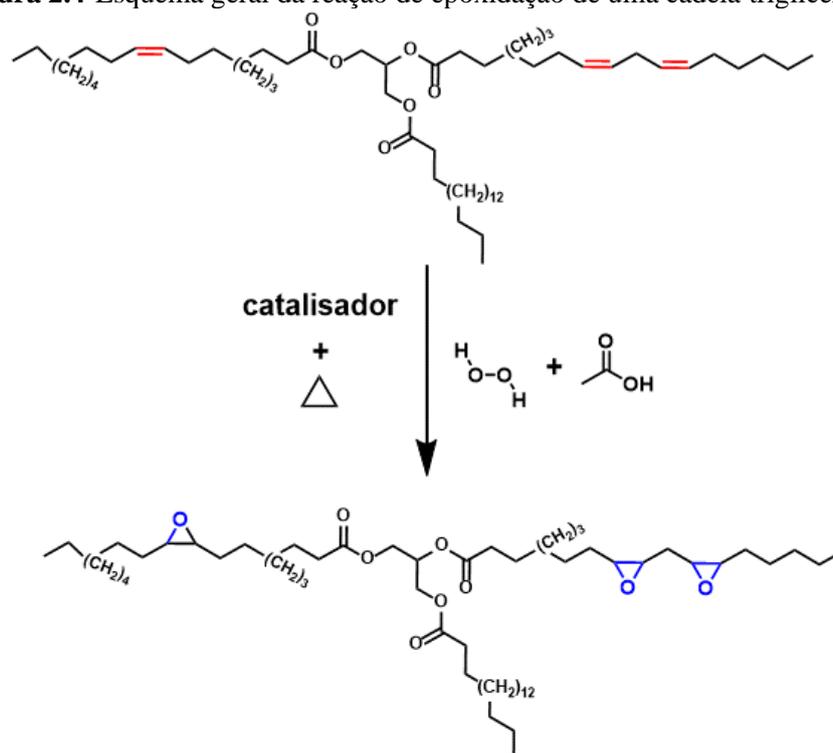
Figura 2.3- Espectros MIR obtidos para o a) GSO e b) EGSO.



Fonte: da autora.

Após a reação de epoxidação, a maior parte da cadeia triglicéridica permanece inalterada (como pode ser visualizada na Figura 2.4) resultando na similaridade entre os espectros MIR na Figura 2.3. No entanto, a banda em 1654 cm^{-1} (estiramento C=C) desapareceu. Como consequência, a banda em 3008 cm^{-1} também não é mais observada no espectro MIR do EGSO (Figura 2.3b). Como previamente mencionado, a formação dos anéis oxiranos (epóxidos) ocorre a partir do consumo das duplas ligações. Estes anéis de três membros deveriam resultar no aparecimento de três novas bandas: uma entre 1280 e 1220 cm^{-1} , resultante do estiramento do anel; e as outras duas entre $950-815\text{ cm}^{-1}$ e $880-750\text{ cm}^{-1}$, ambas provenientes das respectivas deformações simétrica e assimétrica do anel. No entanto, devido à similaridade e sobreposição com algumas bandas presentes no GSO, apenas a última banda é observada no espectro MIR entre $842-823\text{ cm}^{-1}$ (hachurada em azul na Figura 2.3b).

Figura 2.4-Esquema geral da reação de epoxidação de uma cadeia triglicéridica



Fonte: da autora.

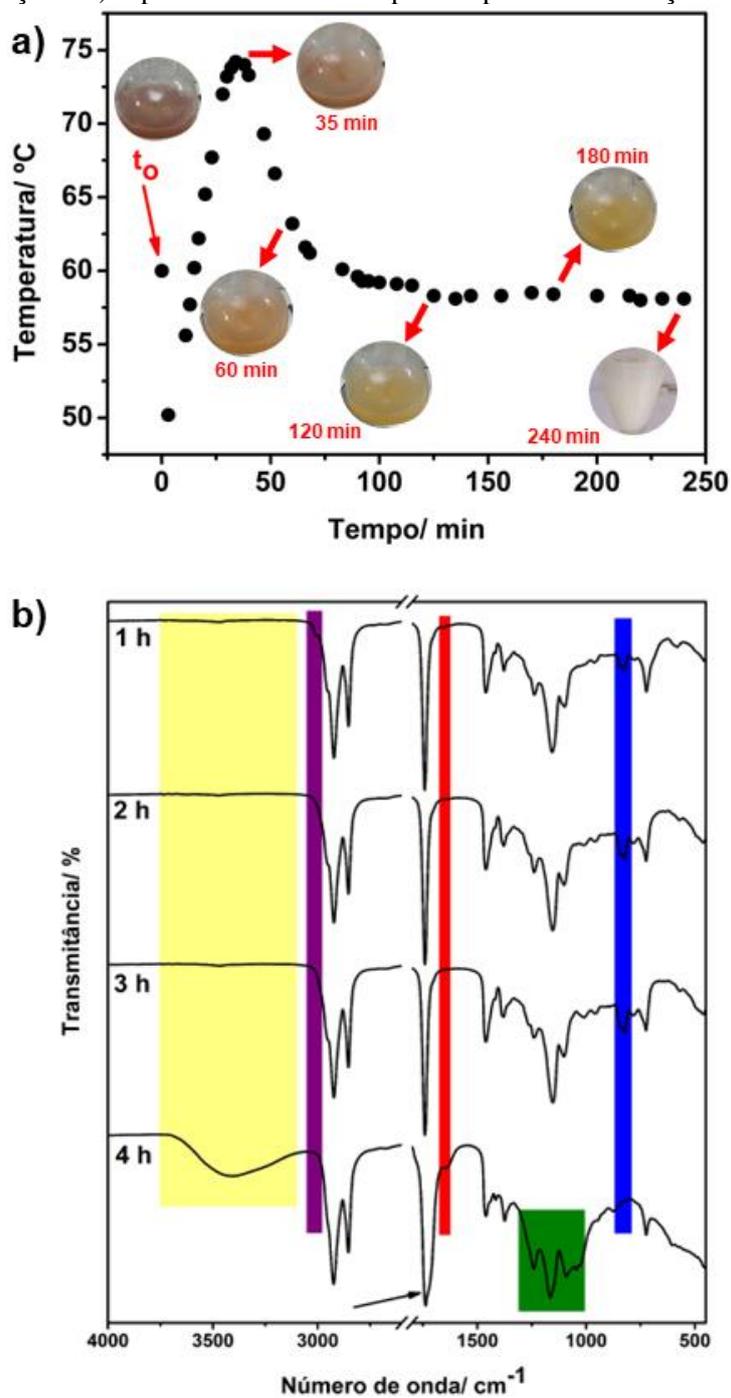
Além disso, a ausência de uma banda alargada entre 3500 e 3200 cm^{-1} (região hachurada na Figura 2.3b) indica que não ocorreu, em extensões significativas, reações paralelas durante a reação de epoxidação que podem levar a formação de grupos hidroxilas provenientes da abertura do anel epóxido [38,54].

O espectro mostrado na Figura 2.3b foi proveniente do produto obtido após 3 h de reação. Este tempo foi determinado após a triagem do produto obtido a cada 1 hora, acompanhada por MIR, variação da temperatura do sistema e mudanças visuais (Figura 2.5). A temperatura do meio reacional foi acompanhada, e a curva resultante pode ser observada na Figura 2.5a.

O sistema (GSO, AA e Amberlite-IR-120) estava inicialmente a 60,0 $^{\circ}\text{C}$. Após a adição de H_2O_2 (t_0) a temperatura do sistema atingiu 74,2 $^{\circ}\text{C}$ em apenas 34 min. Após 1 hora de reação, a temperatura decaiu para 63,2 $^{\circ}\text{C}$ e manteve-se em 59,0 $^{\circ}\text{C}$ e 58,4 $^{\circ}\text{C}$ após 2 e 3 horas. Embora não tenha variado significativamente na quarta hora de reação ($T_{4h} = 58,4$ $^{\circ}\text{C}$), visualmente ocorreram mudanças significativas, como pode ser observado na Figura 2.5a. Com o aumento do tempo reacional, observa-se a mudança da coloração amarronzada do sistema para amarelo claro. No entanto, após 4 horas observa-se um

sistema totalmente branco, indicando a formação do subproduto. Estas variações são suportadas e evidenciadas pelos espectros MIR (Figura 2.5b).

Figura 2.5-a) Variação da temperatura do sistema reacional ao decorrer do tempo para a reação de epoxidação e b) espectros MIR obtidos para os produtos da reação a cada hora.



Fonte: da autora.

Na primeira hora de reação, ainda se observa as bandas em 3008, 1654 cm^{-1} no espectro MIR do produto reacional (hachuradas em roxo e vermelho na Figura 2.5b), indicando que ainda há duplas ligações no monômero. Após 2 horas, nota-se que a banda

associada a presença de epóxidos (hachurada em azul) aumenta de intensidade, mas ainda se observa um ombro próximo a 3000 cm^{-1} . Após 4 horas de reação é possível observar a presença de uma banda alargada entre 3500 e 3100 cm^{-1} (marcada em amarelo na Figura 2.5b), indicando a presença de hidroxilas. Além disso, não se observa mais as bandas associadas à deformação do anel epóxido (região marcada em azul), mas nota-se que a região entre 1300 e 1000 cm^{-1} (região característica de estiramento C-O, marcada em verde) foi alterada; o que sugere aparecimento de novos grupos éter e éster na cadeia. Por fim, nota-se que a banda em 1740 cm^{-1} aparece mais alargada (apontada por uma seta na Figura 2.5b) do que nos espectros anteriores, sugerindo uma sobreposição de estiramentos C=O, possivelmente de ésteres. Tais modificações no espectro do produto obtido após 4 horas de reação, indicam a ocorrência de reações paralelas à reação de epoxidação; as quais podem ocorrer pela abertura do anel epóxido (tais como esterificação e eterificação) [55].

Baseando-se em tais fatores, o tempo igual à 3 h foi considerado o melhor para a reação de epoxidação do GSO para ser executada a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ utilizando-se proporções molares entre C=C:H₂O₂:AA iguais à 1:6:1. A Tabela 2.2 mostra os valores de conversão, seletividade e rendimento obtidos no presente trabalho utilizando-se as Eq. (2.1) a (2.3), respectivamente. Todos estes valores podem ser considerados elevados e estão de acordo com os resultados obtidos pelas titulações de IV para as amostras GSO e EGSO, bem como com os resultados observados nos espectros MIR.

A reação de epoxidação de óleos vegetais não é uma reação inédita na literatura, tendo sido realizada sob diferentes condições experimentais como pode ser visualizado na Tabela 2.2 [10,34-37]. Todas elas demandaram maiores tempos, ou maior consumo energético e até mesmo maior valores de pressão comparado às condições experimentais utilizadas neste estudo sem alcançar valores de conversão, rendimento e seletividade como descrito neste trabalho. Além disso, produzir monômeros com elevadas quantidades de epóxidos (associado aos valores de conversão e rendimento), bem como sem a presença ou com quantidades pequenas de hidroxilas (relacionado com a seletividade reacional) são parâmetros que irão interferir no intercruzamento das cadeias monoméricas durante as reações de polimerização. Ou seja, são parâmetros importantes para as futuras aplicações dos monômeros epoxidados.

Tabela 2.2-Condições experimentais e valores obtidos de conversão (**X%**), rendimento (**Y%**) e seletividade (**S%**) neste trabalho comparados a outras rotas de epoxidação para óleos vegetais.

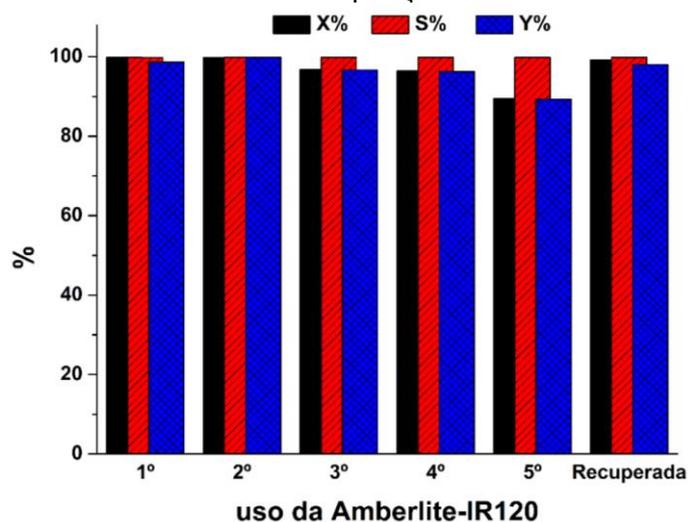
	Neste trabalho	Ref. 10	Ref. 34	Ref. 35	Ref. 36	Ref. 37^b
X%	99,4	Não completa ^a	~ 45 % ^c	- ^b	- ^b	93,5 ^g
Y%	98,9	- ^b	8,31	86	85	74,2 ^g
S%	99,5	- ^b	~ 20 % ^c	- ^b	- ^b	79,4 ^g
n_{C=C}: n_{H2O2}: n_{AA}	1:6:1	1:1.5:0.5	1:6:0.3 ^d	1:8:0.5	1:10:0.5	1:2:0.5
Temperatura/ °C	60	55	40	80	55/65	90
Tempo/ h	3	24	15	Toda a noite	5/1	1
Pressão/ atm	1	1	148	1	1	1
Catalisador	Heterogêneo/Amberlite ⁻ IR120	Heterogêneo/Amberlite ⁻ IR120	Heterogêneo /HDTMAB ^e	Heterogêneo/Amberlite ⁻ IR120	Homogêneo/ H ₂ SO ₄	Homogêneo/ H ₂ SO ₄
Solvente	Não	Sim/ tolueno	Não/ CO ₂ ^f	Não	Não	Não
Tipo de aquecimento	Convencional	Convencional	Convencional	Convencional	Convencional	Convencional

^a não foi demonstrado o valor exato, no entanto pelos espectros MIR foi possível observar a banda referente à C=C residual; ^b não foi descrito e não foi possível calcular com os dados fornecidos; ^c obtido pela análise de um gráfico, os autores não descreveram o valor preciso; ^d proporção molar entre n_{C=C}: n_{H2O2}: n_{Na2CO3}; ^e Brometo de cetrimônio; ^f condições supercríticas; ^g calculado com base nos dados fornecidos pelos autores.

Outro parâmetro importante a ser avaliado em uma síntese que demanda a utilização de catalisador é o reuso do mesmo. Alguns trabalhos reportam o reuso da Amberlite-IR120, mas em condições distintas de síntese e os autores reportaram a lavagem do catalisador com etanol ou água deionizada, utilizando ou não processos de secagem antes da reutilização do catalisador [54,56].

Logo, neste trabalho o reuso do catalisador foi avaliado sem nenhum tipo de purificação prévia entre uma síntese e outra. Tal estratégia foi abordada a fim de verificar a viabilidade da expansão da escala para a produção industrial para diminuir o tempo entre uma reação e outra (para processos em batelada) ou de paralisação da linha (para processos contínuos). Além disso, almeja-se também diminuir a quantidade de resíduo gerado pelas etapas de lavagens e conseqüentemente complementar os dados disponíveis na literatura [54,56-59]. Após a verificação de decaimento dos valores de conversão (após a quarta reutilização), o catalisador foi submerso em uma solução de ácido clorídrico concentrado. Após agitação por 30 minutos, o catalisador foi lavado com água destilada.

Figura 2.6- Valores de conversão (X%), seletividade (S%) e rendimento (Y%) obtidos após cinco ciclos de reutilização do catalisador Amberlite-IR120 sem purificação, e o primeiro após a sua recuperação



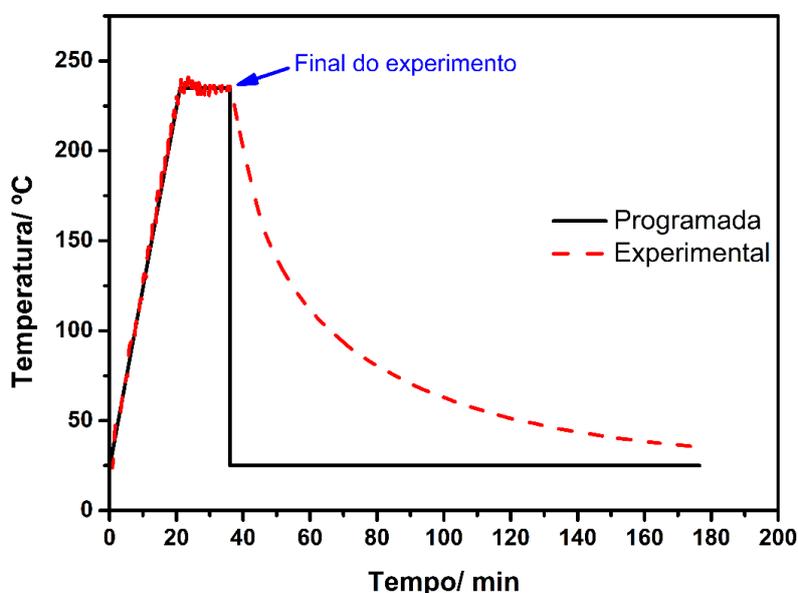
Fonte: da autora.

A Figura 2.6 apresenta os valores de X%, Y% e S% obtidos após cada reutilização (calculados pelas Eq. (2.1) a (2.3)). Nenhuma alteração significativa foi observada até o 4º reuso da Amberlite-IR120. Apenas no 5º ciclo, observa-se o decaimento nos valores de X% (89,5%) e Y% (89,3%) sem alteração significativa no valor de S% (>99,0%). Após o processo de recuperação do catalisador, nota-se que todos os valores foram novamente superiores a 99,0%. Conseqüentemente, é possível afirmar que a Amberlite-IR120

apresenta um elevado potencial para ser utilizado em escala industrial como catalisador da reação de epoxidação sem o processo de recuperação entre cada ciclo. Logo, o tempo demandado para recuperação, bem como a quantidade de resíduo gerado, seriam menores do que se utilizados os processos previamente citados na literatura [54,56-59].

Assim como na reação de epoxidação, a temperatura real do sistema durante a reação de maleinização também foi monitorada e o perfil resultante pode ser visualizado na Figura 2.7. Nota-se que durante o tempo de síntese os valores reais de temperatura foram muito próximos aos valores programados (reação assistida por irradiação de micro-ondas).

Figura 2.7- Controle das temperaturas real e programada do sistema reacional ao decorrer do tempo para a reação de maleinização.



Fonte: da autora.

Por titulação determinou-se que a quantidade incorporada de anidrido foi igual a $0,170 \pm 0,008$ mols a cada 100 g de MGSO. Tal resultado sugere que nem toda dupla ligação foi modificada, visto que o IV do GSO foi igual à $121,6 \pm 0,9$ resultando em $0,4790$ mols de C=C a cada 100 g de GSO (se toda dupla ligação fosse modificada seria esperado valores próximos a $0,4$ mol de anidrido a cada 100 g de amostra). A Figura 2.8 apresenta os possíveis esquemas de reações da incorporação do anidrido às cadeias insaturadas do GSO que serão discutidos neste tópico. Considerando estas reações e como elas modificam as duplas ligações (consumindo ou não) é possível estimar o IV teórico ($IV_{\text{teor.}}$) se cada uma delas ocorresse sem a interferência das demais, estes valores podem ser observados na Tabela 2.3. Como observado, as reações II e IV proporcionariam a

diminuição do valor do IV (índice de iodo), enquanto a reação III aumentaria este valor. No entanto, nenhum deles foi similar ao obtido experimentalmente: $62,5 \pm 0,8$; o que sugere a possível ocorrência de mais de um tipo de incorporação do anidrido à estrutura triglicéridica.

Figura 2.8- Possíveis tipos de incorporação do anidrido maleico à cadeia triglicéridica (representada pela cadeia do ácido linoleico): (I) reação “ene”; (II) adição radicalar; (III) adição por desprotonação radicalar; (IV) adição de Diels-Alder; (V) inter cruzamento.

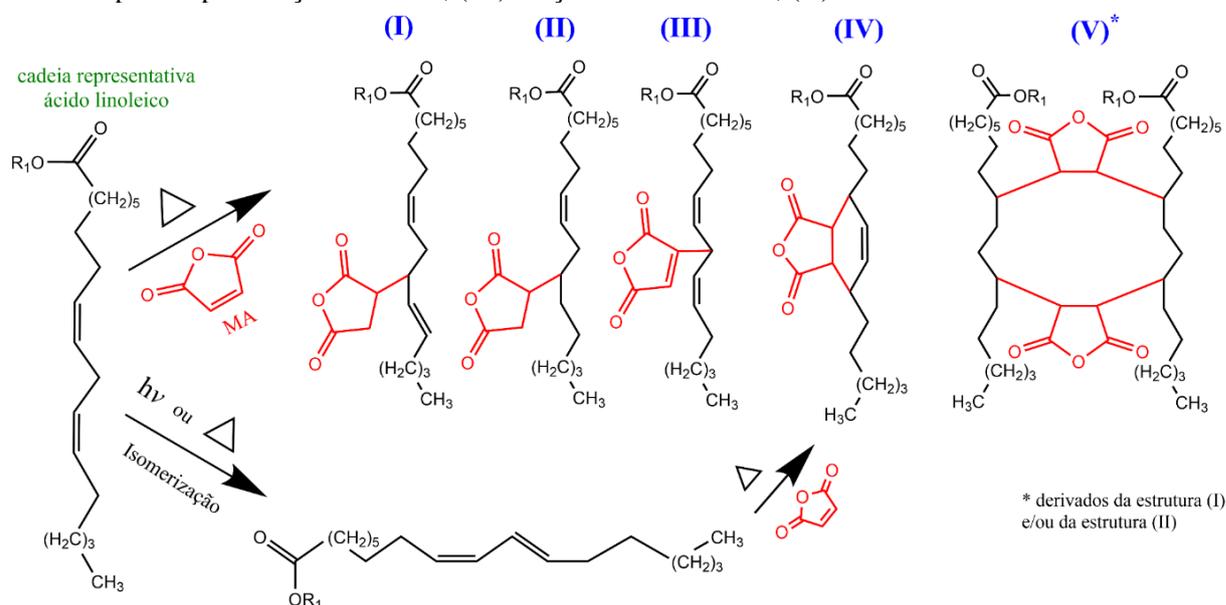


Tabela 2.3- Valores teóricos do índice de iodo ($IV_{teor.}$) obtidos se a incorporação de anidrido tivesse ocorrido por apenas uma das reações: I- “ene”; II- adição radicalar; III- adição radicalar por abstração de hidrogênio; IV- Diels-Alder.

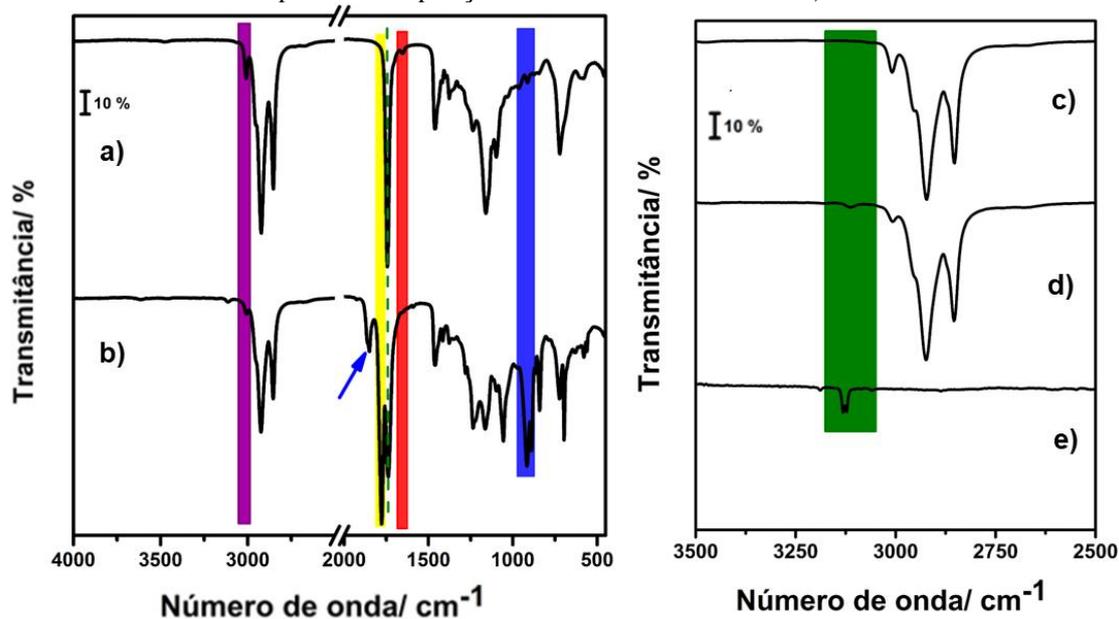
g I₂ / 100 g amostra	R1	R2	R3[◇]	R4	R5[◇]
Anidrido incorporado teórico [±]	0,4790	0,4790	0,1748	0,2395	0,3497
MGSO IV _{teor.} [±]	121,58	0	165,96	0	77,20
MGSO IV _{teor.} [¥]	121,58	79,44	163,71	37,32	74,96
Diferença MGSO IV experimental / %	94,4	27,0	161,8	40,3	19,8

[±] Se todas as duplas ligações tivessem participado da reação (única e exclusivamente por 1 tipo de reação);

[¥] A partir do valor de anidrido incorporado: 0,170 mols de anidrido por 100 g de amostra.

[◇] Apenas as duplas ligações das cadeias poli-insaturadas participam (as monoinsaturadas permanecem inalteradas).

Figura 2.9-Espectros MIR entre 4000-450 cm^{-1} para a) GSO e b) MGSO e c), d) suas respectivas ampliações entre 3500 e 2500 cm^{-1} e) AM



Fonte: da autora.

O espectro MIR do MGSO é mostrado na Figura 2.9b, e a título de comparação o espectro do GSO é mostrado novamente na Figura 2.9a (as cores associadas a cada banda previamente discutida foram mantidas). Como esperado, a maior parte das bandas observadas no espectro MIR do MGSO são muito similares àsquelas presentes no espectro do GSO. A banda em 1778 cm^{-1} (marcada em amarelo) é resultante do estiramento simétrico C=O da carbonila do anidrido, enquanto o estiramento assimétrico do mesmo grupo pode estar sobreposto pela banda associada a carbonila da cadeia triglicéridica, justificando o seu alargamento no espectro do MGSO (Figura 2.9b).

A banda em 1851 cm^{-1} (apontada por uma seta azul na Figura 2.9b) é um harmônico da intensa banda observada em 916 cm^{-1} (hachurada em azul). Esta é característica de anéis de cinco membros e resultante da estrutura do anidrido succínico, que é a estrutura resultante da incorporação do anidrido maleico pelas reações do tipo “ene” ou por adição radicalar (Reações I e II na Figura 2.8) [32,60]. A ocorrência destas reações é suportada pela presença das bandas em 3008 e 1654 cm^{-1} (marcadas respectivamente em roxo em vermelho) que indicam a presença de duplas ligações na cadeia triglicéridica. Uma outra diferença entre os espectros MIR das amostras GSO e MGSO é a presença de uma banda em 3114 cm^{-1} , que também não foi observada no espectro do EGSO (Figuras 2.3b). Ampliando-se esta região e comparando-a com mesma região do espectro MIR do AM (Figuras 2.9c a 2.9e), nota-se que a banda do MGSO ocorre na mesma região de uma

banda presente na estrutura do AM (Figuras 2.8e). Esta banda é associada ao estiramento C-H das duplas ligações no anidrido maleico.

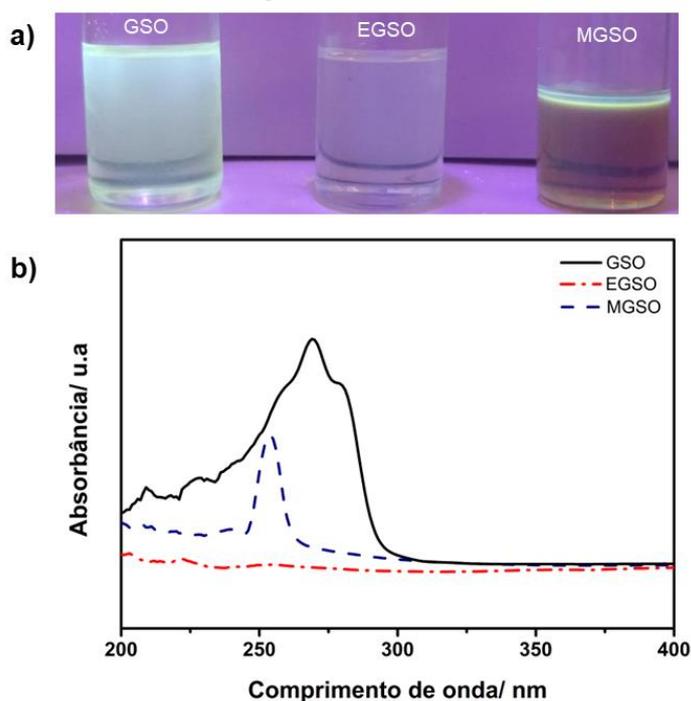
Logo, é possível sugerir a presença de outros hidrogênios vinílicos na estrutura, diferentes daqueles previamente discutidos pois as reações I e II não proporcionam a incorporação do anidrido maleico e sim a do anidrido succínico (que não apresenta uma dupla ligação entre os carbonos) [61].

Estes resultados suportam o IV encontrado para o MGSO, que sugere a ocorrência de mais de uma reação (Figura 2.8), a qual pode ocorrer por outras três formas: adição radicalar por desprotonação (Reação III); por adição de Diels-Alder que demanda a isomerização das duplas ligações por aquecimento ou luz (Reação IV); ou ainda por intercruzamento (Reação V) [39,60]. No entanto, devido à similaridade das estruturas, apenas os espectros MIR não são suficientes para determinar quais reações ocorreram. Logo, técnicas complementares tais como UV-Vis e RMN foram necessárias.

2.3.3 UV-Vis

Quando expostas à luz UV (370 nm), as amostras GSO e MGSO apresentam um indício qualitativo de luminescência, já a amostra EGSO não apresentou nenhum indicativo, como observado na Figura 2.10a.

Figura 2.10- a) amostras de GSO, EGSO e MGSO expostas à luz UV (370 nm) e os respectivos espectros UV-Vis.



Fonte: da autora.

Os espectros UV-Vis obtidos são observados na Figura 2.10b, nota-se que todas as amostras apresentam bandas de absorção na região UV (abaixo de 300 nm). O GSO apresenta uma banda intensa e alargada, com $\lambda_{\text{max}} = 269$ nm e uma banda com menor intensidade em $\lambda_{\text{max}} = 278$ nm. Estas bandas podem ser associadas às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ das ligações C=C presentes nas cadeias dos ácidos linoleicos (C18:2) e oleicos (C18:1). Já a banda de menor intensidade em $\lambda_{\text{max}} = 227$ nm é associada à transição proibida $n \rightarrow \pi^*$ que ocorre na carbonila presente nos ésteres triglicéridicos (C=O) [46].

Após a reação de epoxidação, as bandas associadas às transições que ocorrem devido às C=C não são mais observadas (espectro EGSO na Figura 2.10b). Resultando apenas àquelas provenientes das transições $n \rightarrow \pi^*$ das carbonilas dos ésteres ($\lambda_{\text{max}} = 222$ nm). Esta alteração no espectro UV-Vis justifica as mudanças visuais nas cores do GSO para o EGSO (incolor na luz UV, como observado na Figura 2.2) e não apresenta indícios de luminescência na luz UV (370 nm), como observado na Figura 2.10a.

Um comportamento distinto é observado na amostra MGSO, que além de apresentar um indicativo visual de luminescência sob a luz UV (370 nm), o seu espectro UV-Vis na Figura 2.10b, apresenta uma intensa banda com $\lambda_{\text{max}} = 253$ nm. Esta banda pode ser associada à sobreposição de transições $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ proporcionadas pelas interações n e π dos átomos de oxigênio da estrutura do anidrido. Este resultado, pode ser atribuído ao efeito de emissão induzida por agregação (AIE), como descrito previamente em trabalhos realizados pelo grupo para o óleo de macadâmia maleinizado [62].

Embora a análise UV-Vis mostre a incorporação dos anidridos à cadeia triglicéridica e justifique os fenômenos visuais observados nas amostras GSO, EGSO e MGSO expostas a luz UV (370 nm); ainda não é possível identificar quais reações proporcionaram a incorporação do anidrido a estrutura do MGSO.

2.3.4 RMN

A Tabela 2.4 apresenta os deslocamentos dos prótons obtidos a partir do espectro de ^1H -RMN do GSO (Figura 2.11). Utilizando-se os sinais característicos das cadeias insaturadas foi possível determinar a quantidade de cadeias poli e monoinsaturadas, bem como de saturadas seguindo-se o procedimento descrito na literatura [63]. O elevado IV obtido para o GSO é resultante da quantidade de cadeias poli e monoinsaturadas (63% e 23%, respectivamente), com uma quantidade relativamente baixa de saturadas (14%). Tais resultados estão coerentes com o perfil encontrado previamente por outros autores [64]. Ressalta-se que devido à ausência do sinal em 0,98 ppm, característico de cadeias

linolênicas, sugere-se que as cadeias poli-insaturadas presentes no GSO utilizado neste trabalho são referentes às cadeias do ácido linoleico.

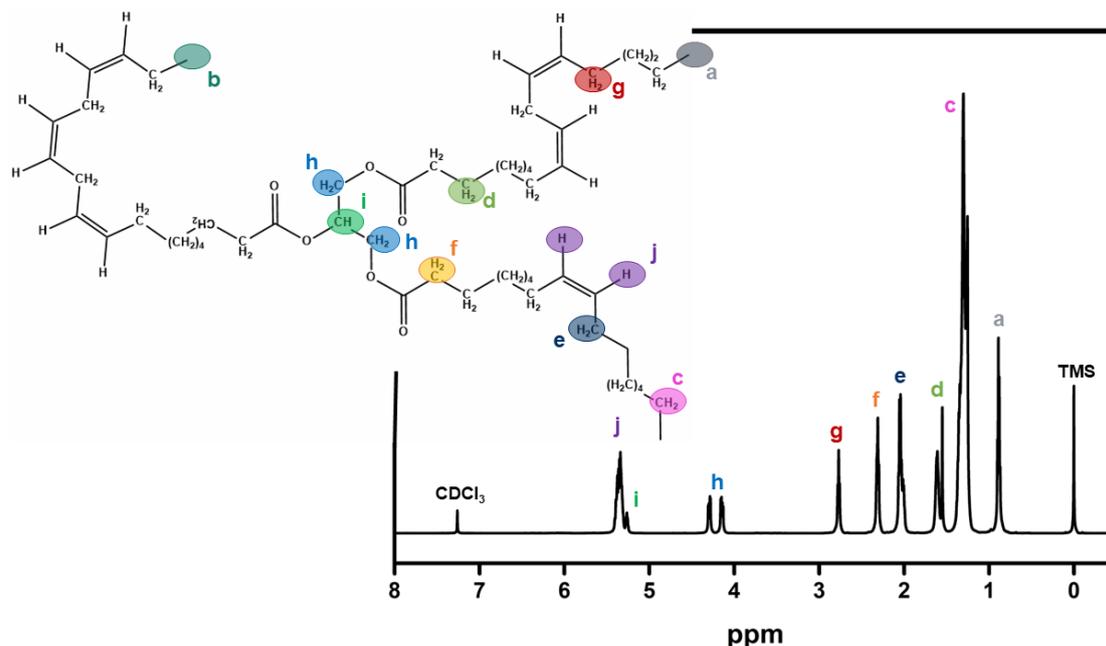
Tabela 2.4-Relação de sinais dos prótons observados no espectro ^1H -RMN do GSO

ppm*	Identificação na Figura 2.10	Multiplicidade	H
0,88	a	m	metílicos terminais (com exceção do ácido linolênico)
0,98 [‡]	b [‡]	m	metílicos terminais do ácido linolênico
1,30	c	dd	metilênico (todas cadeias acíclicas)
1,60	d	s	metilênico próximo a cadeia acíclica
2,04	e	m	alílico
2,31	f	m	α -carbonílico
2,76	g	dd	bis-alílico (presente nos ácidos linoleicos e linolênicos)
4,00 e 4,20	h	dq	metilênico ligado ao glicerol (α)
5,18	i	dt	ligado ao grupo glicerol (β)
5,30	j	m	vinílicos

* pode variar dependendo do solvente utilizado

[‡] não observado no espectro GSO.

Figura 2.11-Espectro ^1H -RMN do GSO em CDCl_3 com uma estrutura genérica triglicéridica com as cadeias derivadas dos ácidos linolênico, linoleico e oleico.

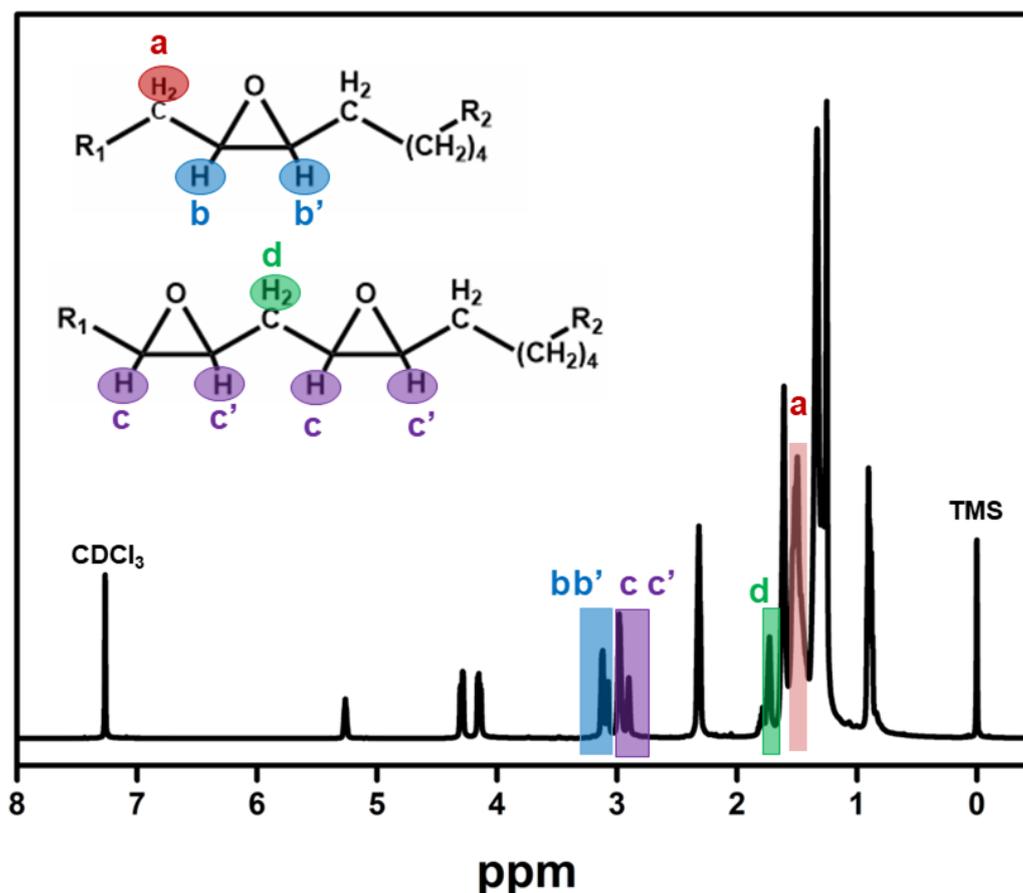


Fonte: da autora.

O espectro ^1H -RMN do EGSO é mostrado na Figura 2.12. Observa-se que o sinal associado aos hidrogênios alílicos (H_e na Figura 2.11) em 2,04 ppm no GSO e vinílicos

(H_j na Figura 2.11) em 5,30 ppm no GSO) desapareceram após a reação de epoxidação; indicando que não há mais duplas ligações (C=C) na estrutura triglicéridica. Como resultado, os hidrogênios antes considerados alílicos, aparecem em outras regiões do espectro de ¹H-RMN (devido à mudança do ambiente químico): em 1,49 e 1,72 ppm (marcados respectivamente em vermelho (H_a) e verde (H_d) na Figura 2.12). Os sinais resultantes dos H ligados aos carbonos do epóxidos (H_c na Figura 2.12) são observados em 2,90 e 2,98 (provenientes das cadeias com mais de um epóxido- resultantes das cadeias poli-insaturadas, marcados em roxo na Figura 2.12). Já os sinais em 3,07 e 3,11 ppm resultantes das cadeias monoinsaturadas (H_b e marcados em azul na Figura 2.12). Estes resultados corroboram com os anteriores que indicaram a incorporação de anéis oxiranos à estrutura triglicéridica e suportam os elevados valores de X%, S% e Y% devido à ausência de sinais associados a subprodutos [53,55].

Figura 2.12- Espectro ¹H-RMN do EGSO em CDCl₃.

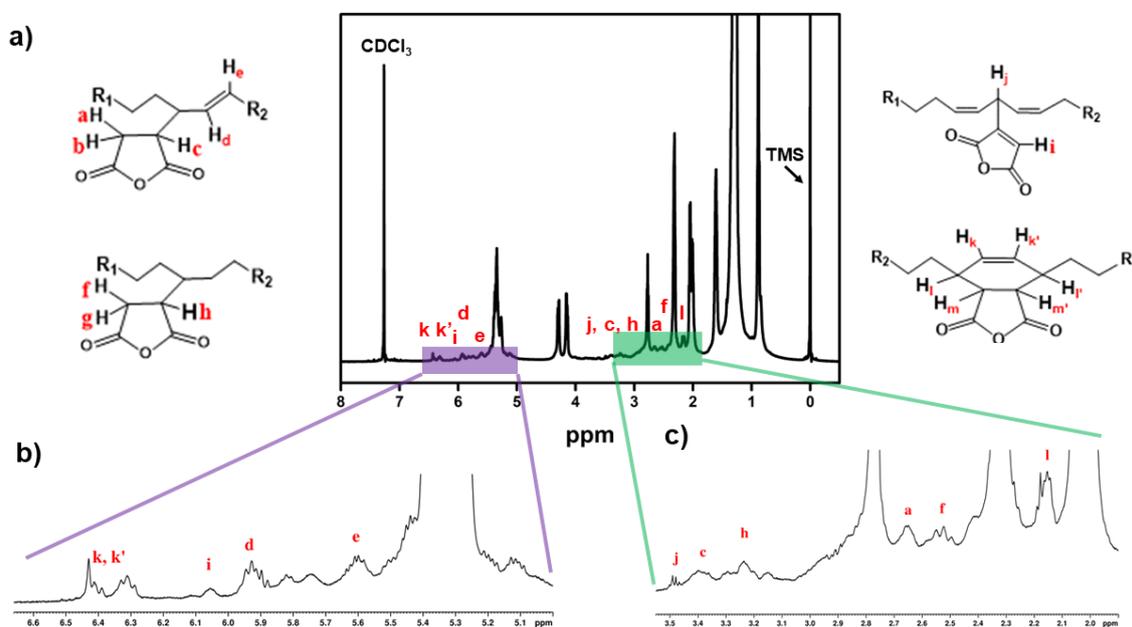


Fonte: da autora.

Conseqüentemente, a síntese de epoxidação de óleos vegetais reportada neste trabalho pode ser considerada mais eficiente, limpa e menos energética do que aquelas reportadas em outros trabalhos na literatura [32,33,37].

Os sinais mais intensos observados no espectro $^1\text{H-RMN}$ do GSO (Figura 2.11) são mantidos no espectro do MGSO, como observado na Figura 2.13a. Os sinais resultantes da maleinização são relativamente pequenos, e para melhor visualização as regiões entre 3,55-1,80 ppm e 6,65-5,00 ppm foram ampliadas nas Figuras 2.13b e 2.13c, respectivamente. A ausência do singlete em 7,10 ppm mostra que não há anidrido residual no produto final; logo, todos os sinais presentes no MGSO, e não observados no GSO, só podem ser resultantes da incorporação do anidrido à cadeia triglicéridica, que de acordo com os dados reportados na literatura pode ocorrer por cinco maneiras diferentes (Figura 2.8).

Figura 2.13- a) Espectro $^1\text{H-RMN}$ do MGSO em CDCl_3 e ampliação das regiões b) 3,55-1,80 ppm e c) 6,65-5,00 ppm



Fonte: da autora.

Ressalta-se que a reação de intercruzamento (Reação V na Figura 2.8) resulta em sinais entre 2,90 e 3,10 ppm e ocorre preferencialmente para razões mássicas AM/óleo vegetal superiores a 2,4 utilizando-se pressões superiores a 1 atm [40]. Além das condições experimentais utilizadas neste trabalho terem sido distintas, esta região do espectro pode ser sobreposta pelos sinais da cadeia triglicéridica (Figura 2.13b); portanto,

não é possível afirmar se a reação não ocorreu, ou ocorreu em baixa extensão, não resultando em sinais consideráveis no espectro $^1\text{H-RMN}$ do MGSO.

Os sinais associados a reação “ene” (Reação I na Figura 2.8) são reportados entre 3,10-3,60 ppm [29,30], e resultam nos H_a , H_b , H_c indicados nas possíveis estruturas apresentadas na Figura 2.13a. Devido a sobreposição da região com os hidrogênios metilênicos da cadeia triglicéridica, não se observa o H_b (esperado em 2,84 ppm). No entanto, os sinais em 2,65 (H_a) e 3,39 ppm (H_b), associados ao duplo dubleto ($J= 18,39$ Hz) em 5,92 (H_d) e 5,61 ppm (H_e) associado à estrutura *trans* da cadeia (previamente em *cis*) confirmam a ocorrência da Reação I (“ene”) [29,30]. A incorporação via reação radicalar (Reação II na Figura 2.8) é suportada pelos sinais em 2,52 ppm (*t*, $J= 16,03$ Hz) e 3,24 ppm (*m*), que podem ser associados aos H_f e H_h da Figura 2.13a.

Os sinais observados em 6,05 ppm (H_i) e 3,47 ppm (H_j) podem ser associados aos hidrogênios resultantes da reação de adição radicalar por desprotonação (Reação III na Figura 2.8). Esta reação é corroborada pela diminuição de intensidade do sinal em 2,77 ppm (diminuição de ~ 20%) e a ocorrência desta reação suporta a banda observada em 3114 cm^{-1} (Figura 2.9b); enquanto a incorporação via Diels-Alder (Reação IV na Figura 2.8) é sugerida pela observação dos sinais em 6,37 (*dt*, $J = 10,39$ Hz) e 2,16 ppm (*dt*, $J = 6,50$ Hz), associados aos H_k e H_l , respectivamente. Logo, o espectro de $^1\text{H-RMN}$ do MGSO sugere que a incorporação do anidrido pode ter ocorrido por quatro maneiras diferentes.

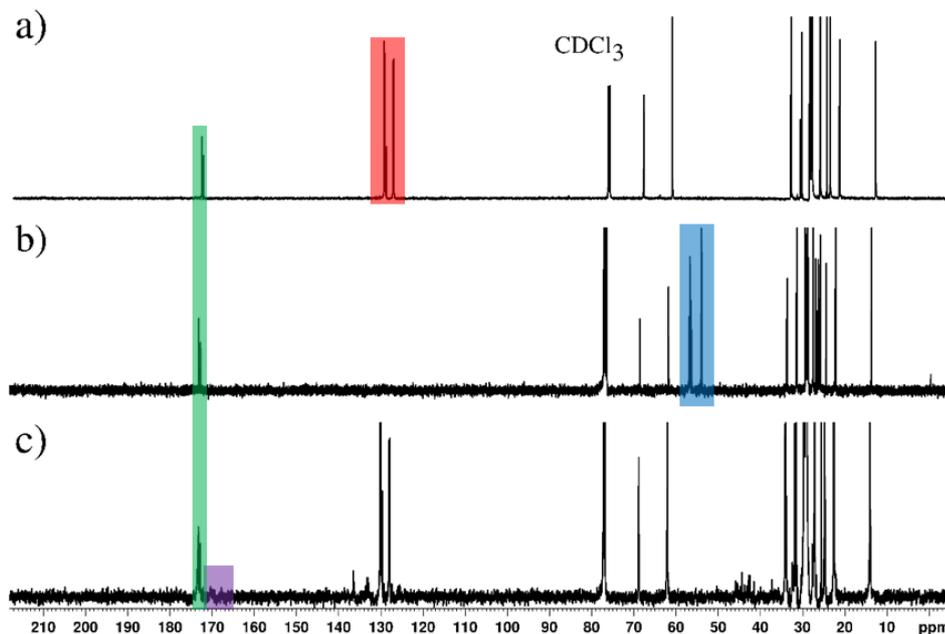
Ressalta-se que embora a literatura não reporta nenhuma evidência da reação de adição via Diels-Alder (Reação IV na Figura 2.8) em estruturas não-conjugadas quando reagiu-se o óleo vegetal com anidrido maleico utilizando-se aquecimento convencional [65,66], a irradiação de micro-ondas pode favorecer alguns processos devido aos efeitos chamados de “não termais”.

Os espectros $^{13}\text{C-RMN}$ do GSO, EGSO e MGSO são mostrados na Figura 2.14. Os sinais em 173,2 e 172,92 ppm no espectro do GSO (Figura 2.14a) podem ser atribuídos aos carbonos carbonílicos da estrutura triglicéridica. Os próximos cinco sinais entre 130,50-127,84 ppm são associados aos carbonos vinílicos (marcados em vermelho), enquanto os sinais em 39,02 e 62,21 referem-se aos carbonos da estrutura glicéridica encontrada no GSO. Por fim, os carbonos sp^3 da cadeia resultam nos sinais em 34,43 e 22,48 ppm. Como esperado, o espectro de ^{13}C do EGSO (Figura 2.14b) não variou muito em relação ao do GSO, nota-se apenas o desaparecimento dos carbonos vinílicos devido a

conversão destes à carbonos dos oxiranos. Estes resultam em cinco novos sinais entre 57,30 e 54,10 ppm (hachurados em azul).

Por fim, o espectro ^{13}C -RMN do MGSO (Figura 2.14c) apresenta todos os sinais observados no espectro do GSO. No entanto, os novos sinais em 169,60 e 167,90 ppm (marcados em verde) são associados aos carbonos carbonílicos das estruturas dos anidridos. A menor intensidade destes sinais em comparação aos carbonos carbonílicos da estrutura triglicéridica (marcado em roxo) é esperada devido a proporção entre eles na amostra. Os sinais observados em 136,46; 133,07; 127,48 e 125,80 podem ser associados aos carbonos vinílicos encontrados nas estruturas triglicéridicas provenientes das Reações I, II e IV (Figura 2.8).

Figura 2.14- Espectros ^{13}C -RNM obtidos em CDCl_3 para as amostras a) GSO, b) EGSO e c) MGSO.



Fonte: da autora.

Tais resultados corroboram com os sinais observados no espectro ^1H -RMN (Figura 2.13), com os valores de IV e com os resultados MIR, que indicaram diferentes incorporações de anidridos. No entanto, embora seja possível quantificar a quantidade total de anidrido incorporado (0,170 mol a cada 100 g de MGSO), não é possível determinar a extensão de cada incorporação por titulação (pois cada uma delas proporciona diferentes valores de IV e a titulação determina a quantidade de anidridos, independentemente de como eles estão ligados à estrutura triglicéridica) nem por RMN (devido à sobreposição de alguns sinais, que impedem a integração efetiva de cada sinal).

2.3.5 TG/DTG-DTA

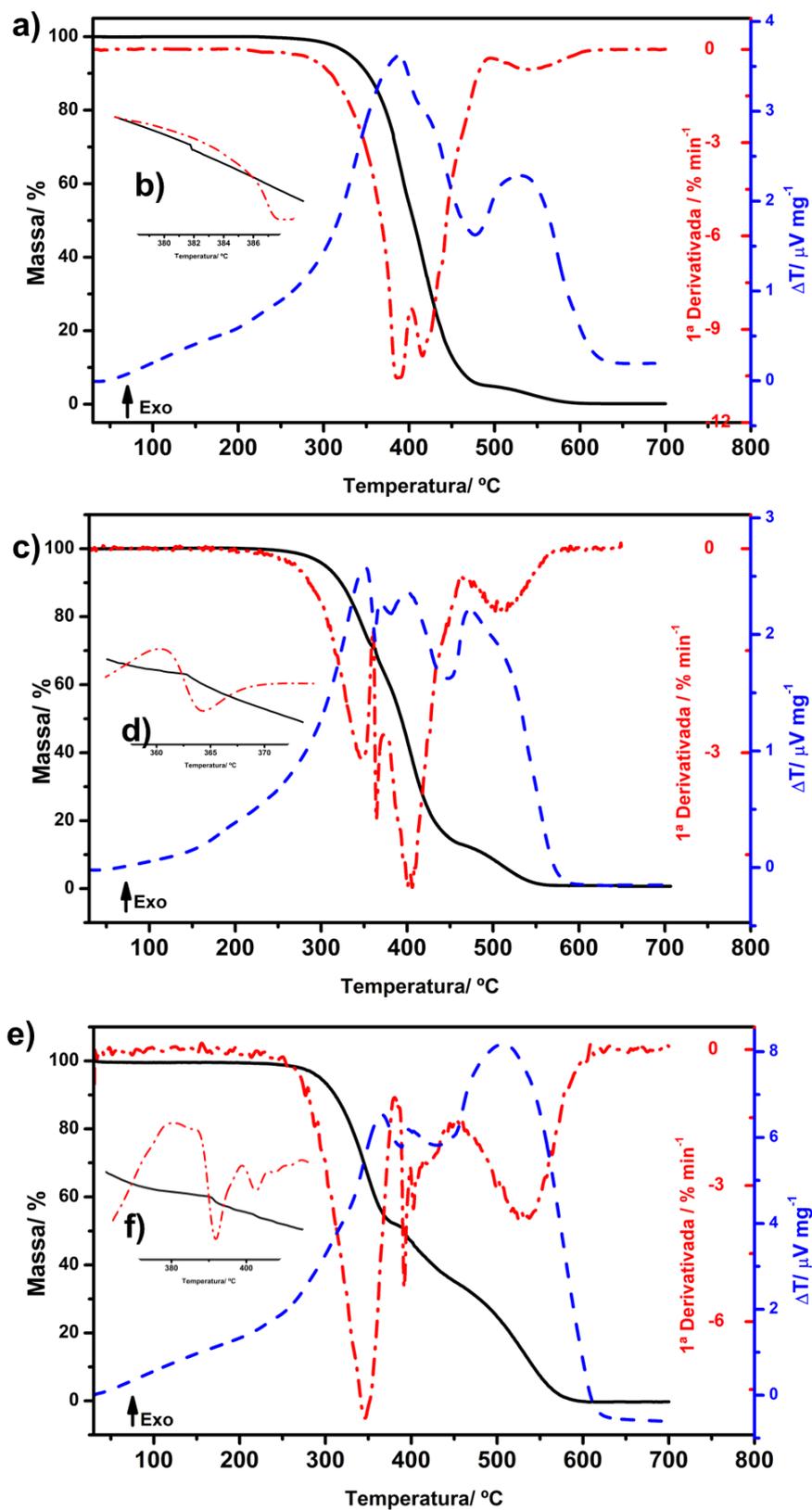
As curvas TG/DTG-DTA do GSO realizada em atmosfera de **ar seco** são mostradas na Figura 2.15a. Pelas curvas TG/DTG é possível determinar a temperatura de estabilidade térmica do GSO igual à 290,5 °C, a qual é maior do que observada para outros óleos vegetais, tais como óleo de soja, babaçu, andiroba, baru e macaúba (analisados sob mesmas condições que o GSO deste trabalho). Estes apresentaram temperatura de estabilidade térmica iguais a 270,0 °C, 250,0 °C, 235,0 °C, 260,8 °C e 217,3 °C respectivamente [46,50,67,68]. Esta diferença nos valores de temperatura de estabilidade térmica entre os óleos pode ser associada inversamente à quantidade de insaturações presentes em cada um; ou seja, quanto maior o grau de insaturação, espera-se uma menor estabilidade térmica [68,69].

Esta tendência é observada devido a formação de peróxidos e hidroperóxidos formados pelo ataque do gás oxigênio aos hidrogênios alílicos (presentes nas cadeias dos ácidos linoleicos e linolênicos). Estes peróxidos podem atacar as duplas ligações por processos radiculares, resultando em um processo oxidativo e consequente perda de massa na curva TG [64]. Este parâmetro é mensurado em um óleo vegetal pelo índice de peróxido, determinado neste trabalho por titulação ($PV_{GSO} = 9,7 \pm 1,4$), o qual pode ser considerado relativamente baixo e indica que o GSO utilizado apresentava poucos peróxidos solubilizados quando foi utilizado.

No entanto, sob aquecimento em atmosfera de ar seco (~21% O₂), esperava-se que a formação de peróxidos e então ataque aos carbonos alílicos fosse similar a outros óleos, ou até mesmo maior devido à quantidade de cadeias insaturadas (86%). No entanto, a literatura reporta a presença de antioxidantes naturais no GSO, tais como o tocoferol [68], que retardam a decomposição térmica da amostra.

Na curva TG do GSO (Figura 2.15a) é possível notar um pequeno degrau por volta de 380 °C. Ampliando-se esta região de temperatura (Figura 2.15b) fica mais evidente a ocorrência deste evento. Este não aparece na curva de nenhum dos óleos descritos previamente, que foram analisados sob mesmas condições. A fim de separar os eventos observados na curva TG, as curvas TG-DTA do GSO foram repetidas utilizando-se uma razão de aquecimento menor (5 °C min⁻¹) e o resultado pode ser observado na Figura 2.15c.

Figura 2.15- Curvas TG/DTG-DTA a) do GSO em atmosfera de ar seco utilizando-se: razão de aquecimento igual à $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ entre $30\text{-}700\text{ }^{\circ}\text{C}$; b) ampliação da região entre $375\text{-}390\text{ }^{\circ}\text{C}$; e razão de aquecimento igual à $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ c) $30\text{-}700\text{ }^{\circ}\text{C}$ e d) ampliação $355\text{-}375\text{ }^{\circ}\text{C}$; e) tocoferol; f) ampliação entre $375\text{-}420\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Fonte: da autora.

Como esperado a temperatura de estabilidade térmica diminuiu para 248,5 °C, e o evento na curva TG foi deslocado para 360 °C, como observado na ampliação desta região (Figura 2.15d). Sugere-se que estes eventos sejam associados à decomposição do tocoferol, que mesmo em pequena quantidade no GSO (não detectável por MIR ou RMN) proporciona este evento na curva TG.

A presença de tocoferol é corroborada quando se compara as curvas TG/DTG-DTA do GSO com a do tocoferol vendido comercialmente (Figura 2.15e). Ele foi termicamente estável até 254,5 °C e nota-se um evento muito similar na curva TG por volta de 390 °C (melhor observado na ampliação presente na Figura 2.15f). O deslocamento deste evento para um menor valor de temperatura pode ser associado às pequenas quantidades de tocoferol encontrados no GSO (em relação à quantidade encontrada na amostra pura). Logo, a maior estabilidade térmica do GSO em relação aos demais óleos, pode ser justificada pela presença do antioxidante tocoferol.

Após a sua temperatura de estabilidade térmica (290,5 °C), o GSO submetido a razão de aquecimento igual a 10 °C min⁻¹ (Figura 2.15a), se decompõe em duas etapas de perdas de massa, como observado na curva TG. No entanto, de acordo com sua curva DTG, a primeira etapa de perda de massa é resultante de ao menos duas etapas consecutivas. Esta sobreposição de eventos pode ser resultante da complexidade da degradação das cadeias insaturadas (poli e mono), a qual são as principais responsáveis pela primeira perda de massa na curva TG de óleos vegetais [60]. A segunda etapa de perda de massa pode ser associada a oxidação das cadeias poli-insaturadas residuais e decomposição das cadeias saturadas [68]. Ambas etapas de perda de massa estão associadas a eventos exotérmicos na curva DTA, como observado na Tabela 2.5; a qual apresenta todos os intervalos de temperaturas (θ) das etapas de perdas de massa, bem como as variações de massa (Δm), taxas máximas de degradação (TMD), temperaturas de taxa máxima de degradação (T_{TMD}) e temperaturas de picos (T_p) na curva DTA observados para a amostra GSO (aquecida a 10 °C min⁻¹).

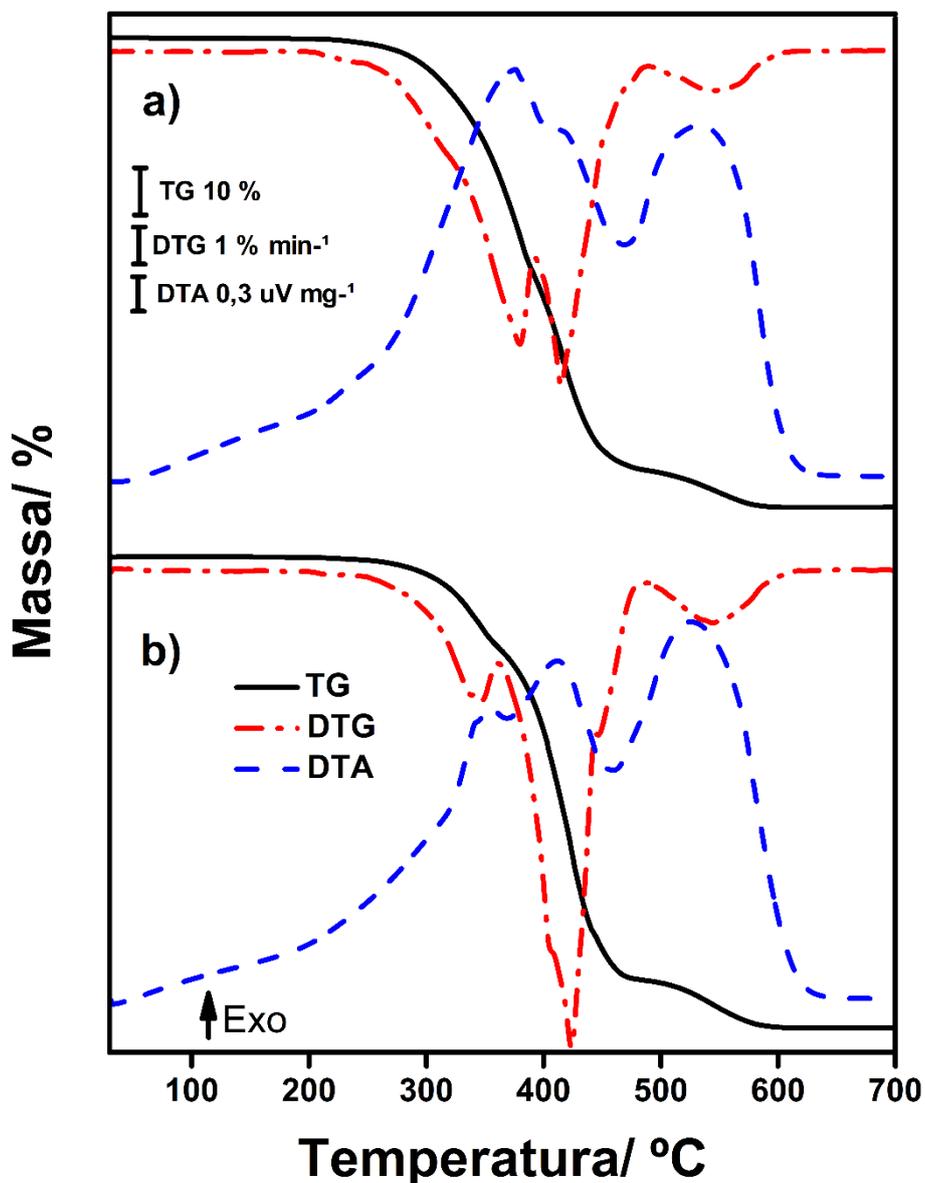
Tabela 2.5- Intervalos de temperaturas (θ), perdas de massas (Δm), temperaturas de pico (T_p), taxas máximas de degradação (TMD), bem como as respectivas temperaturas (T_{TMD}) observadas em cada etapa de perda de massa nas curvas TG/DTG-DTA das amostras GSO, EGSO e MGSO.

<i>Etapa</i>	GSO		EGSO		MGSO	
	<i>Ar seco</i>	<i>N₂</i>	<i>Ar seco</i>	<i>N₂</i>	<i>Ar seco</i>	<i>N₂</i>
$\Delta m / \%$	94,82	96,21	91,92	96,5	89,10	93,81
$\theta / ^\circ C$	290,5-482,5	330,4 - 468,7	219,0-480,4	297,4 – 472,0	263,1-474,1	261,9- 472,2
1^a	$T_p / ^\circ C^{**}$	389,4 ↑	409,6 ↑	376,2 ↑	349,5 ↑	355,2 ↑
				419,0 ↑	(371,8- 410,5)*	411,9 ↑
				(410,5- 445,9)*		
$T_{TMD} / ^\circ C$	386,0 / 415,6	416,2	379,8/ 415,1	416,7	343,7 / 423,9	417,8
$TMD / mg\ min^{-1}$	2,9 / 2,3	4,8	2,1/ 2,4	3,8	0,9/ 3,7	3,4
$\Delta m / \%$	5,14	5,45	8,01	2,60	10,27	6,01
$\theta / ^\circ C$	482,5-597,5	468,7-633,5	480,4- 590,4	472,0 - 678,7	471,1-593,3	472,2- 727,3
2^a	$T_p / ^\circ C^{**}$	529,8 ↑	601,0 ↑	533,2 ↑	(547,8- 574,0)*	525,6 ↑
					607,3 ↑	
						(689,5- 733,5)*
$T_{MDR} / ^\circ C$	541,8	-	545,7	-	544,2	-
$MDR / mg\ min^{-1}$	0,2	-	0,3	-	0,4	-

Eventos determinados na curva: ↑ pico exotérmico; * exoterma; ** T_p temperatura de pico

As curvas TG/DTG-DTA do EGSO são observadas na Figura 2.16a, e exibe um perfil térmico muito similar ao do GSO: duas etapas de perda de massa na curva TG (sendo a primeira associada a eventos consecutivos como observado na curva DTG) associadas a eventos exotérmicos na curva DTA. A Tabela 2.5 apresenta detalhadamente os valores associados a cada etapa de decomposição.

Figura 2.16- Curvas TG/DTG-DTA das amostras *a)* EGSO e *b)* MGSO em atmosfera de ar seco.



Fonte: da autora.

No entanto, embora a similaridade do perfil térmico, a estabilidade térmica do EGSO diminuiu aproximadamente 70 °C em relação ao GSO, o que pode ser associada à decomposição iniciada pelos anéis oxiranos da estrutura, seguida pela decomposição da

cadeia triglicerídica. Esta sugestão é suportada pela variação dos eventos na curva DTA no intervalo da primeira perda de massa. O EGSO apresentou dois picos exotérmicos (376,2 e 419,0 °C); enquanto a amostra GSO apresentou apenas um em 389,4 °C. Além disso, os valores de T_{TDM} também foram deslocados, como apresentado na Tabela 2.5. A segunda perda de massa do EGSO não apresentou alterações significativas em relação ao GSO, o que pode ser justificada pela não alteração das cadeias saturadas durante a reação de epoxidação.

A amostra MGSO apresentou temperatura de estabilidade térmica intermediária à GSO e EGSO (263,1 °C). Indicando que não há anidrido maleico residual da síntese, pois este funde em 56 °C (resultando em um evento endotérmico na DTA) e evapora completamente até 250 °C (resultando em perda de massa na curva TG) [61]. Tal resultado corrobora com o observado previamente no espectro de $^1\text{H-RMN}$.

A primeira etapa de perda de massa ocorreu até 474,1 °C, não diferenciando consideravelmente dos valores observados para GSO e EGSO (Tabela 2.5). No entanto, de acordo com a curva DTG essa primeira etapa de perda de massa na curva TG é resultante de ao menos três etapas consecutivas. A primeira delas pode ser atribuída a decomposição dos anidridos incorporados a estrutura triglicerídica, enquanto as demais podem ser associadas à decomposição das cadeias ligadas a estes anidridos. Estes eventos também resultam em dois picos exotérmicos na curva DTA, ambos distintos do GSO. O primeiro deles ($T_p = 355,2$ °C) também é distinto daquele observado no EGSO ($T_p = 336,2$ °C); no entanto, o segundo pico aparece em temperaturas muito similares em ambas amostras, $\sim 415,0$ °C (Tabela 2.5). Tais resultados corroboram com a sugestão de que o início das primeiras perdas de massa nas curvas TG das amostras EGSO e MGSO são referentes à degradação dos grupos incorporados às cadeias triglicerídicas, epóxidos e anidridos respectivamente.

Além disso, os valores de TDM associados à primeira etapa de perda de massa do MGSO também são distintos daqueles observados para o GSO e EGSO. O primeiro ($T_{TDM} = 343,7$ °C) resulta em $TDM = 0,9$ mg min^{-1} ; valor ao menos duas vezes menor do que o observado para as demais amostras. Tal resultado sugere que o MGSO é mais resistente a decomposição térmica, o que justifica a menor variação de massa na primeira etapa de perda de massa (que ocorreu em intervalos similares aos observados para o GSO e EGSO, Tabela 2.5). Esta decomposição mais lenta do MGSO pode ser associada aos diferentes tipos de incorporação de anidridos à estrutura (como previamente discutidos nas seções

de MIR e RMN) que podem aumentar a desordem das cadeias triglicéridicas do produto final da reação, dificultando um possível alinhamento. Como consequência, pode ocorrer o aumento da viscosidade da amostra (que será discutida nos tópicos subsequentes) e pode interferir na difusão de calor na amostra.

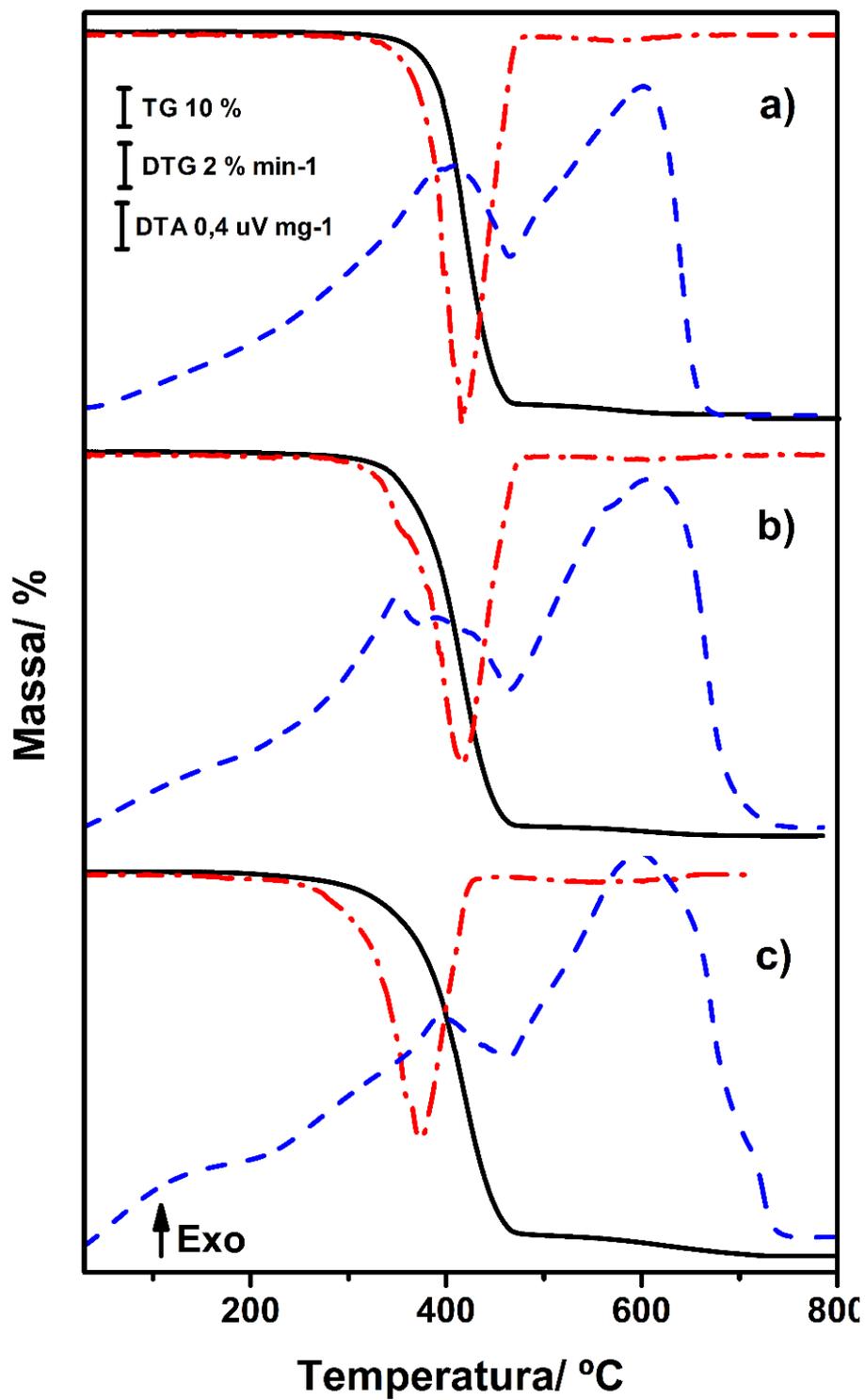
Como esperado, a segunda etapa de perda de massa apresentou maior variação de massa na curva TG, mas não variou significativamente os valores de TMD e T_{TDM} (pela curva DTG) ou os valores de T_p (na curva DTA) em relação ao GSO.

As curvas TG/DTG-DTA do GSO, bem como do EGSO e MGSO realizadas em atmosfera de nitrogênio são visualizadas na Figura 2.17, enquanto os detalhes de cada etapa de perda de massa são encontrados na Tabela 2.5. A temperatura de estabilidade térmica da amostra GSO (Figura 2.17a) aumentou a em 40 °C (330,4 °C) em relação às curvas obtidas em ar (290,5 °C), apresentando a mesma tendência que outros óleos vegetais devido a retardação do ataque dos peróxidos aos hidrogênios alílicos presentes nas cadeias insaturadas. A partir de então observa-se uma variação de massa similar à aquela em ar, que ocorre em um intervalo de temperatura menor e consequentemente resulta em uma TDM maior (4,8 % min^{-1}) e T_{TDM} maior (416,2 °C), em relação às aquelas obtidas em ar (resultou em dois sinais na curva DTG). Como esperado, a segunda etapa de perda de massa em atmosfera de nitrogênio ocorre mais lentamente do que em ar; no entanto, observa-se que em 730,0 °C a curva TG está estabilizada e perda de massa total da amostra foi próximo a 100% (não observado a formação de resíduo carbonáceo ao final da curva TG). Os eventos exotérmicos na curva DTA também foram deslocados para maiores temperaturas (Tabela 2.5).

A amostra EGSO (Figura 2.17b) também apresentou maior temperatura de estabilidade térmica em relação às curvas obtidas em ar (aumento de 80 °C, como observado na Tabela 2.5). O evento exotérmico na curva DTA em 349,5 °C (não observado em atmosfera de ar, Figura 2.16a e Tabela 2.5) suporta a sugestão de que a decomposição da amostra se inicia pela quebra dos anéis oxiranos, que submetidos ao aquecimento podem se romper devido à tensão no anel de três membros (epóxido). O perfil térmico observado para o EGSO em atmosfera de nitrogênio é muito similar ao GSO: primeira perda de massa ocorre em um menor intervalo de temperatura de forma mais rápida (como observado pelos valores de TMD na Tabela 2.5). A segunda etapa de perda de massa foi mais lenta e estabilizou-se em 700,0 °C, também proporcionando uma

variação de massa próxima a 100%. Logo, assim como o GSO, sugere-se que a decomposição térmica do EGSO ocorra de forma radicalar.

Figura 2.17- Curvas TG/DTG-DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio das amostras *a)* GSO, *b)* EGSO e *c)* MGSO.



Fonte: da autora.

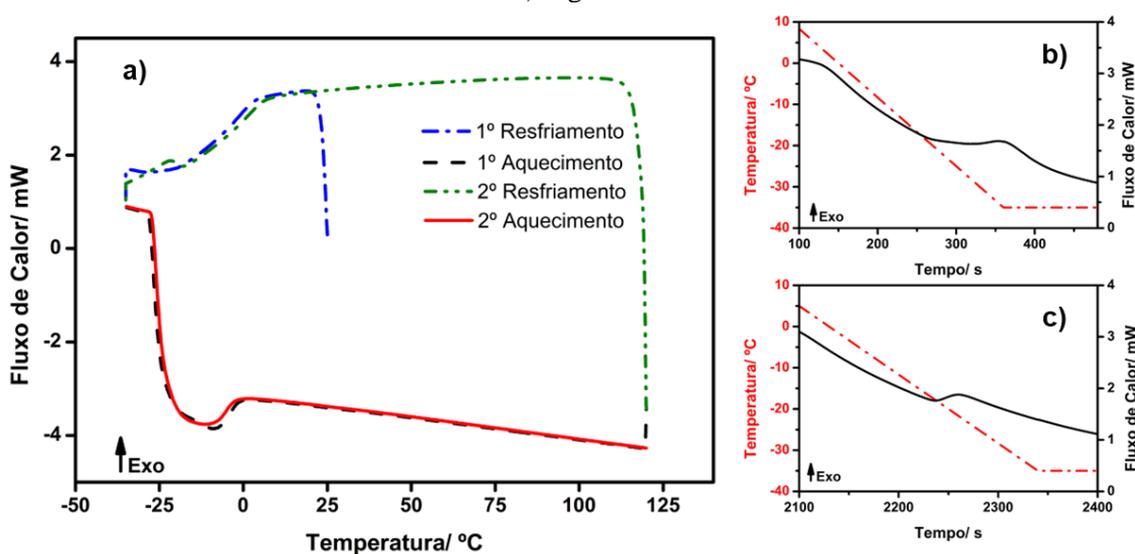
Por fim, a amostra MGSO apresentou uma tendência distinta das demais amostras em atmosfera de nitrogênio. A temperatura de estabilidade térmica não foi afetada significativamente, ambas as curvas TG/DTG (em ar e nitrogênio) indicam que o MGSO foi termicamente estável até 260 °C aproximadamente (Tabela 2.5). Nota-se também que embora o sinal analítico observado na curva TG seja muito similar, não se observa na curva DTG o sinal em 343,7 ($T_{TMD\ Ar}$), apenas um evento em $T_{TMD\ N_2} = 417,8\ ^\circ C$, com $TMD = 3,4\ mg\ min^{-1}$. A mesma tendência é observada na curva DTA, em que se observa apenas um evento exotérmico em temperatura intermediária àqueles observados em atmosfera de ar (dois eventos exotérmicos, Tabela 2.5). Esta variação na primeira etapa de perda de massa indica que a degradação da cadeia do MGSO também é um processo radicalar, que é favorecido em atmosfera de oxigênio devido a formação de peróxidos pelo ataque do oxigênio da atmosfera aos hidrogênios alílicos. Tal sugestão é corroborada pela estabilização da curva TG em 730,0 °C, também sem a formação de resíduos carbonáceos.

Analisando-se os valores de TMD (Tabela 2.5) associados à primeira perda de massa e as temperaturas que estes ocorrem (T_{TMD}), observa-se que a amostra GSO degrada-se mais rapidamente ($TMD = 4,8\ mg\ min^{-1}$) do que o EGSO ($TMD = 3,8\ mg\ min^{-1}$) e MGSO ($TMD = 3,4\ mg\ min^{-1}$), o que pode ser associado à quantidade de duplas ligações presentes na amostra GSO ser superior àquelas presentes nas amostras EGSO (quantidades residuais) e MGSO (praticamente a metade, conforme elucidado pelos valores de IV). No entanto, os valores de T_{TMD} forma muito similares, independendo da amostra ($\sim 416\ ^\circ C$). Tal resultado corrobora com a associação de que a primeira perda de massa é proveniente majoritariamente da decomposição das cadeias insaturadas (que foram quimicamente modificadas após as reações de epoxidação e maleinização).

2.3.6 DSC

A Figura 2.18a apresenta a curva DSC do GSO. No primeiro resfriamento observa-se um pequeno pico exotérmico (ampliado na Figura 2.18b) que pode ser atribuído a cristalização do GSO (os valores de T_p e ΔH associados pode ser visualizados na Tabela 2.6). No primeiro aquecimento observa-se a reversibilidade deste evento, a fusão da amostra, que aparece como um evento endotérmico e alargado. Os eventos observados no próximo ciclo (resfriamento/aquecimento) são muito similares aos observados anteriormente (Tabela 2.6).

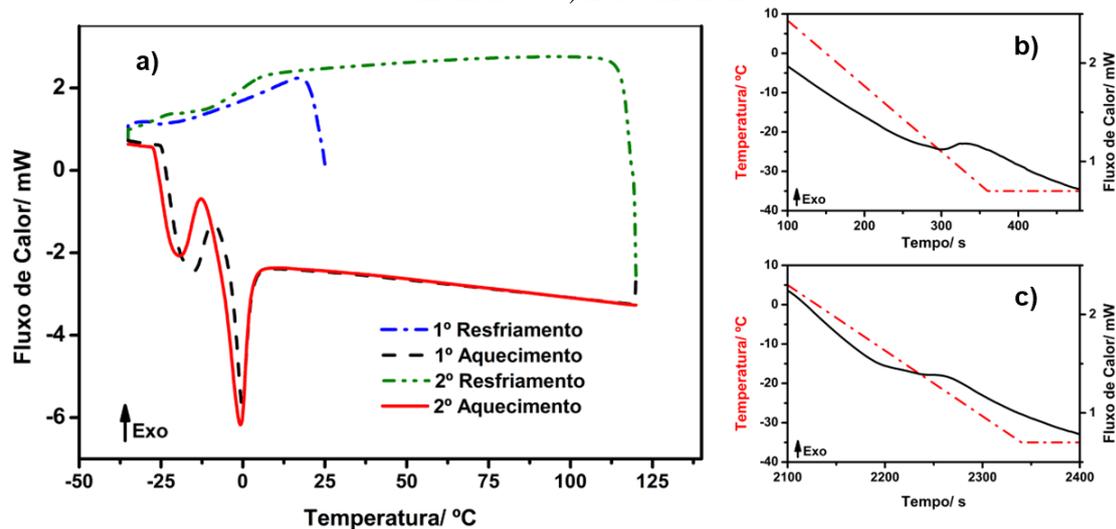
Figura 2.18- a) Curva DSC do GSO e ampliações das regiões de cristalização b) primeiro resfriamento e c) segundo resfriamento.



Fonte: da autora.

No primeiro resfriamento da amostra EGSO (Figura 2.19a) observa-se um pequeno evento exotérmico em $-32,8\text{ }^{\circ}\text{C}$, que pode ser melhor visualizado na Figura 2.19b. Distintamente do GSO, a amostra EGSO apresenta dois eventos endotérmicos consecutivos no primeiro aquecimento, ambos em temperaturas subambientes. Estes eventos podem ser associados a fusão do EGSO, que ocorre em duas etapas devido a não, ou a baixa, solubilidade das cadeias saturadas nas cadeias que apresentam epóxidos (que antes, na estrutura do GSO, eram insaturadas). Como resultado, as cadeias saturadas, que apresentam menor interação intermolecular fundem a temperaturas mais baixas (1º evento endotérmico no primeiro aquecimento na curva DSC); enquanto que o segundo evento é resultante da fusão das cadeias epoxidadas, que demandam mais energia para fundir devido ao maior empacotamento das cadeias [50]. No segundo resfriamento, observa-se novamente um evento exotérmico (ampliado na Figura 2.19c) que é associado a cristalização da amostra. Como observado na Figura 2.19a, o segundo aquecimento resulta nos mesmos processos observados no primeiro aquecimento. Os valores de T_p e ΔH associados aos eventos das curvas DSC do EGSO também podem ser visualizados na Tabela 2.6.

Figura 2.19- a) Curva DSC do EGSO e ampliações das regiões de cristalização b) 1º resfriamento e c) 2º resfriamento.



Fonte: da autora.

Tabela 2.6- Valores de temperatura de pico (T_p), entalpia (ΔH) associados aos eventos de cristalização (*crist*) e fusão (*fus*).

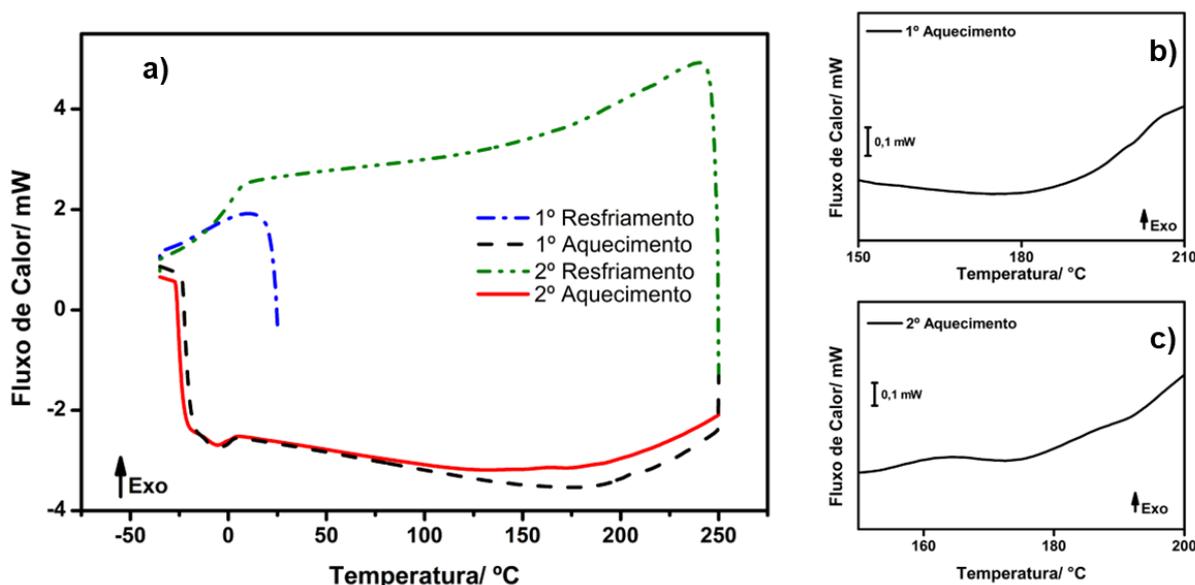
Estágio da curva DSC	Amostra	GSO	EGSO	MGSO
1º Resfriamento	$T_{p\ crist} / ^\circ C$	-35,0 ↑	-32,8 ↑	-
	$\Delta H_{crist} / J\ g^{-1}$	2,4	1,1	-
1º Aquecimento	$T_{p\ fus} / ^\circ C$	9,4 ↓	-15,4 ↓ -0,3 ↓	-12,3 ↓
	$\Delta H_{fus} / J\ g^{-1}$	6,2	5,9 12,8	3,5
2º Resfriamento	$T_{p\ crist} / ^\circ C$	-22,3 ↑	-23,0 ↑	-
	$\Delta H_{crist} / J\ g^{-1}$	1,4	0,8	-
2º Aquecimento	$T_{p\ fus} / ^\circ C$	-13,9 ↓	-19,5 ↓ 7,6 ↓	-11,3
	$\Delta H_{fus} / J\ g^{-1}$	7,1	-1,0 21,7	2,6

↑ pico exotérmico; ↓ pico endotérmico.

Os estágios de resfriamento da curva DSC da amostra MGSO (Figura 2.20a) difere do comportamento observado para o GSO (Figura 2.18a) e ESGO (Figura 2.19a), pois não se observa nenhum evento exotérmico, que indique a cristalização da amostra. No entanto, em ambos estágios de aquecimento observa-se um evento endotérmico alargado, com valores de T_p e ΔH similares entre si (Tabela 2.6). Além disso, observa-se um ombro

nos eventos endotérmicos, indicando que há dois eventos sobrepostos na curva DSC. Estes eventos podem ser associados às fusões das cadeias saturadas seguidas das cadeias insaturadas- que contém anidridos. A sugestão da ocorrência de dois processos de fusões em uma amostra é justificada pelo fato das cadeias de ácidos graxos ligadas (podendo ser saturadas ou não) à uma mesma estrutura glicerídica não são necessariamente iguais. Por exemplo, uma molécula de triacilglicerol pode conter uma cadeia derivada do ácido oleico (C18:1), uma derivada do ácido linoleico (C18:2) e uma cadeia saturada. Estas apresentam interações físicas distintas; logo, espera-se que as temperaturas de fusão também sejam diferentes.

Figura 2.20- a) Curva DSC do MGSO e ampliações das regiões de transições de segunda ordem b) primeiro aquecimento e c) segundo aquecimento.



Fonte: da autora.

O MGSO apresentou uma viscosidade superior ao GSO e EGSO (esta será discutida melhor no próximo tópico), como consequência acredita-se que a cristalização da amostra seja tão lenta que a energia liberada no decorrer do processo não proporcione uma diferença de fluxo de calor entre os cadinhos de amostra e de referência suficiente para ser detectada pelos termopares do equipamento nas condições utilizadas. No entanto, é possível afirmar que ocorre o processo de cristalização, visto que se observa os eventos de fusões em ambos estágios de aquecimento. Um segundo efeito da elevada viscosidade do MGSO nas curvas DSC pode ser atribuído à ocorrência de transições secundárias proporcionadas pelo aquecimento da amostra entre 180-230 °C no primeiro estágio de

aquecimento, e entre 135-200 °C no 2º aquecimento. Para melhor visualização dos desvios da linha base associados a estes eventos, ambos os intervalos de temperatura foram ampliados e podem ser encontrados nas Figuras 2.20b e 2.20c, respectivamente.

2.3.7 Viscosidade

Independente da aplicação do produto final obtidos após as reações de modificação do GSO, as propriedades reológicas irão afetar diretamente a performance do fluido. Logo, a determinação da viscosidade (η), bem como o efeito da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) e da temperatura sob esta variável são essenciais para determinar as possíveis aplicações do fluido, para determinar o design de um processo e até mesmo para o controle de qualidade.

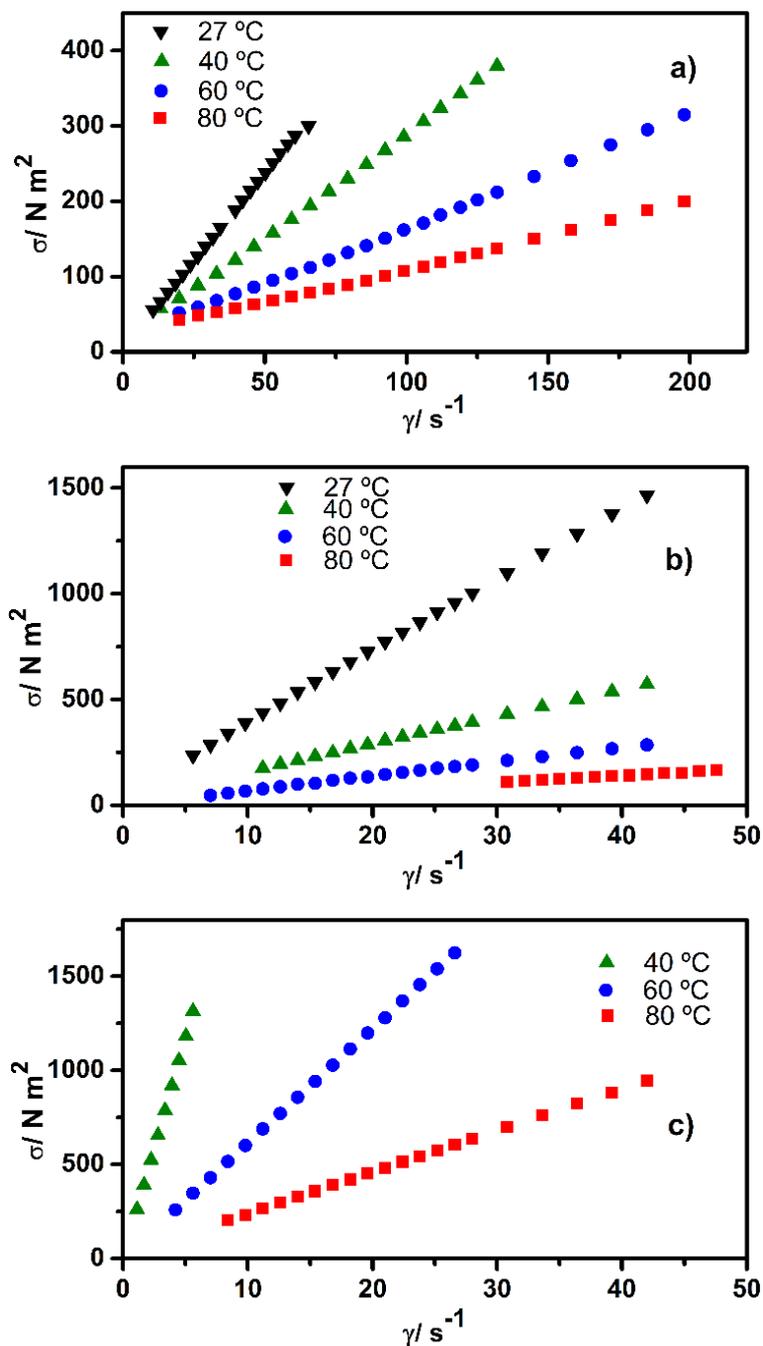
2.3.7.1 Efeito da taxa de cisalhamento

A Figura 2.21a mostra a dependência da tensão de cisalhamento (σ) sobre a $\dot{\gamma}$ a 27 °C. As variáveis apresentam uma dependência proporcionalmente linear, sugerindo que o GSO pode ser considerado como um fluido Newtoniano [50]. Consequentemente, a viscosidade (η_{GSO}) pode ser considerada independente da velocidade de escoamento e pode ser determinada pela regressão linear do gráfico σ vs $\dot{\gamma}$ e considerada como o coeficiente angular da reta. A regressão linear pode ser encontrada no Apêndice II, na Figura AII.1, enquanto o valor obtido para η_{GSO} a 27 °C pode ser visualizado na Tabela 2.7.

Tabela 2.7- Valores de viscosidades (η) obtidos para as amostras GSO, EGSO e MGSO em diferentes temperaturas.

Temperatura/ °C	27	40	60	80
η_{GSO} / mPas s	46,0 ± 2,8	27,4 ± 0,1	15,0 ± 0,1	8,9 ± 0,1
η_{EGSO} / mPas s	336,9 ± 1,2	128,9 ± 0,4	68,1 ± 0,3	32,5 ± 0,7
η_{MGSO} / mPas s	8792,0 ± 20,2	2353,6 ± 2,6	609,0 ± 0,5	220,9 ± 0,3

Figura 2.21- Tensão cisalhante (σ) vs taxa de cisalhamento (γ) das amostras *a*) GSO, *b*) EGSO e *c*) MGSO em diferentes temperaturas.



Fonte: da autora.

A amostra EGSO (Figura 2.21b) também apresentou uma relação linear entre as variáveis; logo também pôde ser considerada como um fluido Newtoniano a 27 °C e foi possível se determinar o valor de η_{EGSO} (Tabela 2.7) pela regressão linear (Figura AII.2). Devido a elevada viscosidade da amostra MGSO a 27 °C (temperatura ambiente), não foi possível variar-se a tensão de cisalhamento com os *spindles* disponíveis (respeitando-se

os limites de utilização especificados pelo fabricante). Logo, um único ponto foi medido utilizando-se 50 rpm, resultando em η_{MGSO} igual a $8792,0 \pm 20,2$ mPa s.

Nota-se que a 27 °C os valores de viscosidades encontrados para as amostras EGSO e MGSO foram superiores àquele obtido para a amostra GSO, o que pode ser associado às distintas interações intermoleculares. Para o EGSO, estas interações são resultantes dos anéis oxiranos, que são maiores do que àquelas resultantes das ligações C=C. Já a elevada viscosidade da amostra MGSO, que foi 190x e 25x superior aos respectivos valores obtidos para η_{EGSO} e η_{GSO} (Tabela 2.7), pode ser resultante da resistência ao fluxo proporcionada pela maior dificuldade em alinhamento das cadeias, consequência da maior desordem destas em relação às demais amostras (GSO e EGSO).

O aumento da viscosidade proporcionalmente à quantidade de anidridos incorporados é corroborado quando se compara os valores obtidos neste trabalho ($1,80 \pm 0,05$ mmol de anidrido a cada 100 g de óleo maleinizado e viscosidade igual a $8792,0 \pm 20,2$ mPa s) com o óleo de soja maleinizado, previamente sintetizado pelo grupo em que após a otimização das condições de síntese obteve-se 1,4 mmol de anidrido a cada 100 g e viscosidade igual a 2930 mPa s [46]. Além disso, uma tendência similar foi observada por Cai e colaboradores após realizarem a epoxidação e então a carbonatação do óleo de linhaça [51].

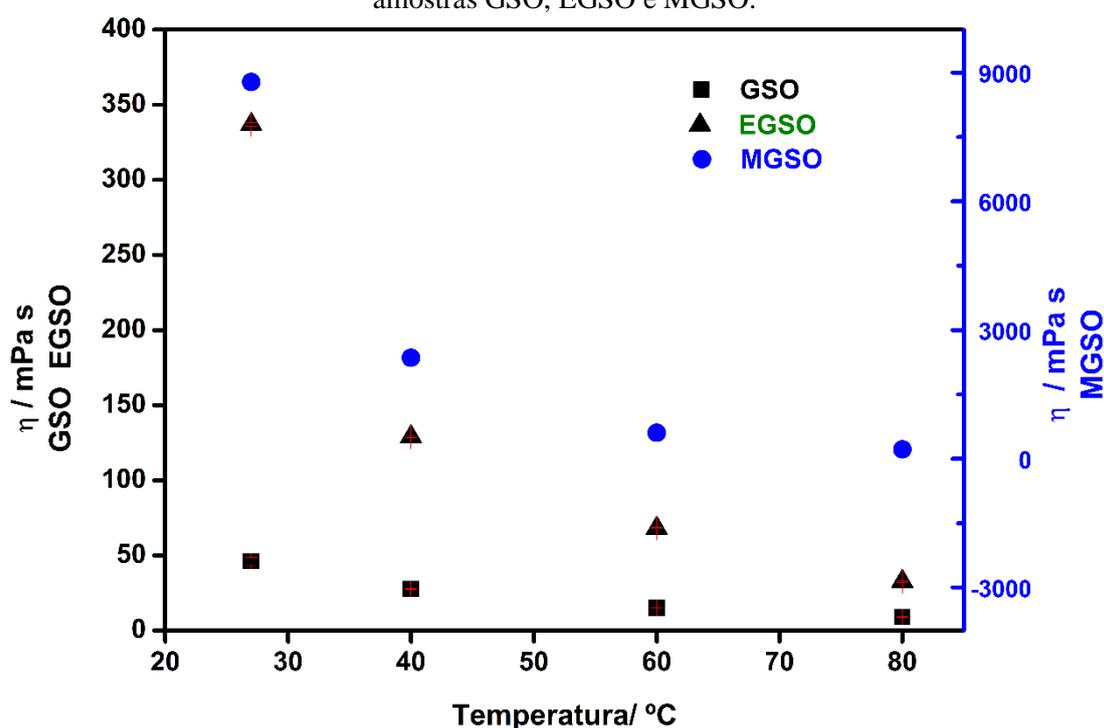
Além do efeito da desordem nas cadeias, bem como das interações intermoleculares nos valores de viscosidade, observa-se que a taxa de cisalhamento não interferiu significativamente nos valores de viscosidade. Logo, o próximo parâmetro a ser estudado será a temperatura, um parâmetro que pode afetar de forma mais significativa as propriedades reológicas dos fluidos.

2.3.7.2 Efeito da temperatura

As possíveis modificações nos valores de viscosidade proporcionados pelas variações de temperatura podem ser associadas a absorção de energia pelas moléculas e então diminuição das forças atrativas intermoleculares [70]. A Figura 2.21 exhibe a dependência σ vs $\dot{\gamma}$ para todas as amostras, variando-se a temperatura. Observa-se que a temperatura não interferiu no perfil do fluido, sendo todos eles (GSO, EGSO e MGSO) se comportado como fluidos Newtonianos. Logo, utilizando-se mais uma vez a regressão linear (dispostas nas Figuras AII-1 a AII-3 no Apêndice) foi possível determinar-se os valores de viscosidade em cada temperatura e os resultados podem ser visualizados na Tabela 2.7.

A Figura 2.22 mostra a dependência dos valores de viscosidade em função da temperatura, para todas as amostras, as quais exibiram um decaimento exponencial. A amostras GSO exibiu valores de viscosidade similares aos óleos de soja, canola e cártamo quando submetidos as mesmas temperaturas [71]. Ressalta-se que a amostra MGSO apresentou elevados valores de viscosidades, mesmo após o aumento da temperatura, a 80 °C foi 24x e 7x superior aos valores obtidos para o GSO e EGSO na mesma temperatura; suportando os resultados previamente obtidos nas curvas DSC, que indicaram a elevada viscosidade da amostra, mesmo sob aquecimento. E que sob aquecimento as cadeias se alinham, resultando em transições secundárias.

Figura 2.22-Dependência dos valores de viscosidades (η) sob o aumento da temperatura das amostras GSO, EGSO e MGSO.



Fonte: da autora.

2.4. Conclusão

A partir dos resultados de caracterização obtidos foi possível confirmar que o GSO foi modificado de forma eficiente. Os dados de titulação, MIR e $^1\text{H-RMN}$ mostraram que a reação de epoxidação utilizando-se catalisador heterogêneo e apenas 3 h de reação foi proporcionou valores elevados de conversão e rendimento. O catalisador Amberlite-IR120 pode ser reutilizado por até 4x sem perder sua seletividade e consequentemente não demandando nenhum processo de recuperação. Ademais, os resultados de titulação

mostraram que a reação de maleinização proporcionou a incorporação de 1,80 mmol de anidrido a cada 100 g de amostra. Combinando-se os resultados de MIR e RMN foi possível verificar que o processo de incorporação ocorre de quatro maneiras distintas. Foi verificado pelas curvas TG/DTG-DTA que os valores de estabilidades térmicas das amostras, bem como o perfil da primeira perda de massa, são afetados pelas reações de modificação, sendo possível realizar a seguinte ordem de estabilidade térmica: GSO > EGSO > MGSO. Esta se manteve independentemente da atmosfera utilizada; no entanto, a amostra MGSO não teve sua estabilidade térmica modificada em atmosfera inerte quando comparada com o valor obtido em atmosfera de ar seco, o que pode ser justificado pela degradação iniciar nos anidridos. As amostras GSO e EGSO são afetadas pela presença de oxigênio na atmosfera, pois este favorece a formação de peróxidos e conseqüentemente a taxa da etapa de propagação radicalar é maior. Além disso, as temperaturas de cristalização, bem como os valores de viscosidades também foram afetados pelas reações de modificação. Embora a viscosidade da amostra MGSO >>> EGSO > GSO, todas as amostras se comportaram como fluidos Newtonianos, independentemente da taxa de cisalhamento ou da temperatura. Logo, com base nestes resultados, é possível sugerir que os monômeros sintetizados neste capítulo apresentam potencial técnico alternativo àqueles provenientes da indústria petroquímica. As aplicações dos monômeros EGSO e MGSO serão melhores detalhadas no próximo capítulo.

2.5.Referências

- [1] DABI, M.; SAHA, U. K. Application potential of vegetable oils as alternative to diesel fuels in compression ignition engines: A review. **Journal of the Energy Institute**, v. 92, no. 6, p. 1710–1726, 2019. DOI 10.1016/j.joei.2019.01.003.
- [2] LACATUSU, I.; *et. al.* Synergism of plant extract and vegetable oils-based lipid nanocarriers: Emerging trends in development of advanced cosmetic prototype products. **Materials Science and Engineering C**, v. 108, no. November 2019, p. 110412, 2020. DOI 10.1016/j.msec.2019.110412.
- [3] DOUFÈNE, K.; *et. al.* Tunable vegetable oil/silica hybrid microparticles for poorly water-soluble drug delivery. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 567, no. February, p. 118478, 2019. DOI 10.1016/j.ijpharm.2019.118478.
- [4] JURIC, S.; JURIC, M.; SIDDIQUE, M. A. B.; FATHI, M. Vegetable Oils Rich in Polyunsaturated Fatty Acids: Nanoencapsulation Methods and Stability Enhancement. **Food Reviews International**, v. 38, no. 1, p. 32–69, 2022. DOI 10.1080/87559129.2020.1717524.

- [5] BHALERAO, M. S.; *et al.* Epoxidised soybean oil-Cu/Cu₂O bio-nanocomposite material: Synthesis and characterization with antibacterial activity. **RSC Advances**, v. 6, no. 45, p. 38906–38912, 2016. <https://doi.org/10.1039/c6ra00588h>.
- [6] ROMERO, S.; MINARI, R. J.; COLLINS, S. E. Bio-paraffin from Soybean Oil as Eco-friendly Alternative to Mineral Waxes. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 60, no. 15, p. 5364–5373, 2021. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c00322>.
- [7] GHUMMAN, A. S. M.; *et al.* Synthesis and Characterization of Sustainable Inverse Vulcanized Copolymers from Non-Edible Oil. **ChemistrySelect**, v. 6, no. 6, p. 1180–1190, 2021. <https://doi.org/10.1002/slct.202004554>.
- [8] MURRU, C.; BADÍA-LAÍÑO, R.; DÍAZ-GARCÍA, M. E. Oxidative Stability of Vegetable Oil-Based Lubricants. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 9, no. 4, p. 1459–1476, 2021. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c06988>.
- [9] PARASKAR, P. M.; *et al.* Vegetable oil based polyurethane coatings – A sustainable approach: A review. **Progress in Organic Coatings**, v. 156, no. April, p. 106267, 2021. DOI 10.1016/j.porgcoat.2021.106267. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106267>.
- [10] NOÈ, C.; *et al.* New UV-Curable Anticorrosion Coatings from Vegetable Oils. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 306, no. 6, p. 1–11, 2021. <https://doi.org/10.1002/mame.202100029>
- [11] XIONG, G.; *et al.* Fast-Curing Mussel-Inspired Adhesive Derived from Vegetable Oil. **ACS Applied Bio Materials**, v. 4, no. 2, p. 1360–1368, 2021. <https://doi.org/10.1021/acsabm.0c01245>.
- [12] ZHANG, F.; *et al.* A review on the self-healing ability of epoxy polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 138, no. 16, p. 1–14, 2021. <https://doi.org/10.1002/app.50260>.
- [13] PAOLILLO, S.; *et al.* Intrinsic self-healing epoxies in polymer matrix composites (Pmcs) for aerospace applications. **Polymers**, v. 13, no. 2, p. 1–32, 2021. <https://doi.org/10.3390/polym13020201>.
- [14] BARKANE, A.; *et al.* Uv-light curing of 3d printing inks from vegetable oils for stereolithography. **Polymers**, v. 13, no. 8, p. 1–16, 2021. <https://doi.org/10.3390/polym13081195>.
- [15] ZHU, G.; *et al.* High-performance 3D printing UV-curable resins derived from soybean oil and gallic acid. **Green Chemistry**, v. 23, no. 16, p. 5911–5923, 2021. <https://doi.org/10.1039/d1gc01934a>.
- [16] KANDOLA, B. K.; MAGNONI, F.; EBDON, J. R. Flame retardants for epoxy resins: Application-related challenges and solutions. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 28, no. 1, p. 17–49, 2022. <https://doi.org/10.1002/vnl.21890>.
- [17] VENU, G.; *et al.* Thermal decomposition behavior and flame retardancy of bioepoxies, their blends and composites: A comprehensive review. **European Polymer Journal**, v. 162, no. September 2021, p. 110904, 2022. DOI 10.1016/j.eurpolymj.2021.110904.

- [18] BALGURI, P. K.; SAMUEL, D. G. H.; THUMU, U. A review on mechanical properties of epoxy nanocomposites. **Materials Today: Proceedings**, v. 44, p. 346–355, 2021. DOI 10.1016/j.matpr.2020.09.742.
- [19] KHARBANDA, S.; *et al.* Polymer composites for thermal applications - A review. **Materials Today: Proceedings**, v. 47, p. 2839–2845, 2021. DOI 10.1016/j.matpr.2021.03.609.
- [20] NODEHI, E. Epoxy, polyester and vinyl ester based polymer concrete: a review. **Innovative Infrastructure Solutions**, v. 7, p. 64- 2022. <https://doi.org/10.1007/s41062-021-00661-3>
- [21] KOUZNETSOV, V. V.; VARGAS MÉNDEZ, L. Y. Synthesis of eugenol-based monomers for sustainable epoxy thermoplastic polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 139, no. 22, p. 1–34, 2022. <https://doi.org/10.1002/app.52237>.
- [22] HUANG, J.; *et al.* Intrinsically flame retardant cardanol-based epoxy monomer for high-performance thermosets. **Polymer Degradation and Stability**, v. 186, p. 109519, 2021. DOI 10.1016/j.polymdegradstab.2021.109519.
- [23] KE, Y.; *et al.* Recyclable and Fluorescent Epoxy Polymer Networks from Cardanol Via Solvent-Free Epoxy-Thiol Chemistry. **ACS Applied Polymer Materials**, v. 3, no. 6, p. 3082–3092, 2021. <https://doi.org/10.1021/acsapm.1c00284>
- [24] KASHPAROVA, V. P.; *et al.* Furan monomers and polymers from renewable plant biomass. **Russian Chemical Reviews**, v. 90, no. 6, p. 750–784, 2021. <https://doi.org/10.1070/rcr5018>.
- [25] EID, N.; AMEDURI, B.; BOUTEVIN, B. Synthesis and Properties of Furan Derivatives for Epoxy Resins. **ACS Sustainable Chemical Engineering**, v. 9, p. 8018-8031, 2021.
- [26] RASHID, M. A.; *et al.* Review of intrinsically recyclable biobased epoxy thermosets enabled by dynamic chemical bonds. **Polymer-Plastics Technology and Materials**, v. online, 2022. [10.1080/25740881.2022.2080559](https://doi.org/10.1080/25740881.2022.2080559)
- [27] BAIDURAH, S. Renewable biomass feedstocks for production of sustainable biodegradable polymer. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 27, p. 100412, 2021. DOI 10.1016/j.cogsc.2020.100412.
- [28] da SILVA, L. R. R.; *et al.* D. Bio-based one-component epoxy resin: Novel high-performance anticorrosive coating from agro-industrial byproduct. **Progress in Organic Coatings**, v. 167, no. March, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.106861>.
- [29] HASAN, S. O. H.; BIRCAN, I. B. Preparation of bionanocomposite coatings from tung oil treated with a diamine and a triamine as alternatives for bisphenol A (BPA). **Progress in Organic Coatings**, v. 168, no. March, p. 106887, 2022. DOI 10.1016/j.porgcoat.2022.106887.
- [30] ZAFAR, F.; *et al.* A review on cleaner production of polymeric and nanocomposite coatings based on waterborne polyurethane dispersions from seed oils. **Progress in Organic Coatings**, v. 131, no. November 2018, p. 259–275, 2019. DOI 10.1016/j.porgcoat.2019.02.014.

- [31] KHATOON, H.; *et. al.* A review on the production, properties and applications of non-isocyanate polyurethane: A greener perspective. **Progress in Organic Coatings**, v. 154, no. December 2020, p. 106124, 2021. DOI 10.1016/j.porgcoat.2020.106124.
- [32] PARK, S. J.; JIN, F. L.; LEE, J. R. Synthesis and thermal properties of epoxidized vegetable oil. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 25, no. 6, p. 724–727, 2004. <https://doi.org/10.1002/marc.200300191>.
- [33] PICCOLO, D.; VIANELLO, C.; LORENZETTI, A.; MASCHIO, G. Epoxidation of soybean oil enhanced by microwave radiation. **Chemical Engineering Journal**, v. 377, no. October 2018, p. 120113, 2019. DOI 10.1016/j.cej.2018.10.050.
- [34] CATALÁ, J.; *et. al.* Kinetics of grape seed oil epoxidation in supercritical CO₂. **Catalysts**, v. 11, no. 12, 2021. <https://doi.org/10.3390/catal11121490>.
- [35] CLARK, A. J.; ROSS, A. H.; BON, S. A. F. Synthesis and Properties of Polyesters from Waste Grapeseed Oil: Comparison with Soybean and Rapeseed Oils. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 25, no. 1, p. 1–10, 2017. <https://doi.org/10.1007/s10924-016-0883-3>
- [36] ROSU, L.; *et. al.* Enhancing the Thermal and Fungal Resistance of Wood Treated with Natural and Synthetic Derived Epoxy Resins. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 6, no. 4, p. 5470–5478, 2018. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00331>.
- [37] DE HARO, J. C.; *et. al.* Modelling the epoxidation reaction of grape seed oil by peracetic acid. **Journal of Cleaner Production**, v. 138, p. 70–76, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.05.015>.
- [38] CAI, X.; *et. al.* Influence of ring-opening reactions on the kinetics of cottonseed oil epoxidation. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 50, no. 10, p. 726–741, 2018. <https://doi.org/10.1002/kin.21208>.
- [39] ZOVI, O.; LECAMP, L.; LOUTELIER-BOURHIS, C.; LANGE, C. M.; BUNEL, C. A solventless synthesis process of new UV-curable materials based on linseed oil. **Green Chemistry**, v. 13, no. 4, p. 1014–1022, 2011. <https://doi.org/10.1039/c1gc15038c>.
- [40] LIU, C.; *et. al.* Microwave-assisted maleation of tung oil for bio-based products with versatile applications. **Industrial Crops and Products**, v. 71, p. 185–196, 2015. DOI 10.1016/j.indcrop.2015.02.066. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.02.066>.
- [41] EREN, T.; KÜSEFOĞLU, S. H.; WOOL, R. Polymerization of maleic anhydride-modified plant oils with polyols. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 90, no. 1, p. 197–202, 2003. <https://doi.org/10.1002/app.12631>.
- [42] STEFANOIU, F.; *et. al.* Kinetics and mechanism of the reaction between maleic anhydride and fatty acid esters and the structure of the products. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 110, no. 5, p. 441–447, 2008. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200700181>.
- [43] ANASTAS, P.; EGHBALI, N. Green Chemistry: Principles and Practice. **Chemical Society Reviews**, v. 39, no. 1, p. 301–312, 2010. <https://doi.org/10.1039/b918763b>.

[44] ANASTAS, P. T.; ZIMMERMAN, J. B. Design through the 12 principles of green engineering. **IEEE Engineering Management Review**, v. 35, no. 3, p. 16, 2007. <https://doi.org/10.1109/EMR.2007.4296421>.

[45] Mundo dos óleos. Disponível em: <https://www.mundodosoleos.com/collections/oleo-vegetal>. Acesso em 12 jul. 2022.

[46] ALARCON, R.T.; *et. al.* Microwave-Assisted Syntheses of Vegetable Oil-Based Monomer: A Cleaner, Faster, and More Energy Efficient Route. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 28, p. 1265-1278, 2020.

[47] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D5554-15**, Standard test method for determination of the iodine value of fats and oils. ASTM1: 2015

[48] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D1652-11**, 2019. Standard test method for epoxy content of epoxy resins. ASTM: 2019

[49] PRAT, D.; *et. al.* CHEM21 selection guide of classical- and less classical-solvents. **Green Chemistry**, v. 18, no. 1, p. 288–296, 2015. <https://doi.org/10.1039/c5gc01008j>.

[50] ALARCON, R. 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, 2020. DOI 10.1016/j.indcrop.2020.112585.

[51] CAI, X.; *et. al.* Investigation of the Physicochemical Properties for Vegetable Oils and Their Epoxidized and Carbonated Derivatives. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 63, no. 5, p. 1524–1533, 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b01075>.

[52] SILVERSTAIN, R. M.; *et. al.* **Spectroscopic identification of organic compounds**. 8^a ed. John Wiley & Sons, 2015.

[53] FAVERO, D.; *et. al.* Renewable polyol obtained by microwave-assisted alcoholysis of epoxidized soybean oil: Preparation, thermal properties and relaxation process. **Journal of Molecular Liquids**, v. 285, p. 136–145, 2019. DOI 10.1016/j.molliq.2019.04.078.

[54] ABOLINS, A.; *et. al.* Tall Oil Fatty Acid Epoxidation Using Homogenous and Heterogeneous Phase Catalysts. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 28, no. 6, p. 1822–1831, 2020. DOI 10.1007/s10924-020-01724-9.

[55] FALCO, G.; SBIRRAZZUOLI, N.; MIJA, A. Biomass derived epoxy systems: From reactivity to final properties. **Materials Today Communications**, v. 21, 100683-100692, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.100683>.

[56] MUNGRO, R.; *et. al.* Epoxidation of canola oil with hydrogen peroxide catalyzed by acidic ion exchange resin. **Journal of American Oil Chemical Society**, v. 85, p. 857-896, 2008. DOI 10.1007/s11746-008-1277-z.

[57] KURANSKA, M.; NIEMIEC, M. Cleaner Production of Epoxidized Cooking Oil Using a Heterogeneous Catalyst. **Catalyst**, v. 10, p. 1261-1273, 2020. doi:10.3390/catal10111261.

- [58] SINADINOVIC-FISER, S.; JANKOVIC, M.; BOROTA, O. Epoxidation of castor oil with peracetic acid formed in situ in the presence of an ion exchange resin. **Chemical Engineering & Preccessing Intensification**, v. 6, p. 106-113, 2012. [10.1016/j.cep.2012.08.005](https://doi.org/10.1016/j.cep.2012.08.005)
- [59] GOUD, V. V; DALAI, A. K. Epoxidation of Canola Oil with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Acidic Ion Exchange Resin. **European Journal of Lipid Science Tecnology**, v. 109, p. 887–896, 2008. <https://doi.org/10.1007/s11746-008-1277-z>.
- [60] TRAN, P.; *et. al.* Free radical maleation of soybean oil via a single-step process. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 82, no. 3, p. 189–194, 2005. <https://doi.org/10.1007/s11746-005-5171-7>.
- [61] GAGLIERI, C.; *et. al.* Thermal behavior of some cyclic anhydrides: an important characterization for synthesis in the polymer field. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, no. 0123456789, 2022. DOI 10.1007/s10973-022-11213-x.
- [62] ALARCON, R. T.; *et. al.* AIE Effect by Oxygen Clustering in Vegetable Oil-Based Polymers. **ChemistrySelect**, v. 6, no. 31, p. 7838–7844, 2021. <https://doi.org/10.1002/slct.202100889>.
- [63] 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.º. 11, p. 688–696, 2003. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200300866>.
- [64] 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.º. 14, p. 6324–6332, 2019. <https://doi.org/10.1002/jsfa.9909>.
- [65] DOLL, K. M.; HWANG, H. S. Thermal modification of vegetable oils. **Lipid Technology**, v. 25, n.º. 4, p. 83–85, 2013. <https://doi.org/10.1002/lite.201300269>.
- [66] HWANG, H. S.; *et. al.* No evidence found for Diels-Alder reaction products in soybean oil oxidized at the frying temperature by NMR study. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 90, n.º. 6, p. 825–834, 2013. <https://doi.org/10.1007/s11746-013-2229-9>.
- [67] GAGLIERI, C.; *et. al.* Is Thermogravimetry an efficient alternative to gas chromatography in degree of biodiesel conversion? **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 135, p. 2591-2597, 2019.
- [68] de MOURA, A.; *et. al.* Non-isothermal kinetics study of andiroba and babassu oils. **Brazilian Journal of Thermal Analysis**, v. 6, 2017. DOI: 10.18362/bjta.v6.i4.22
- [69] 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, no. 4, p. 1393–1398, 2002. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2002.tb10296.x>.
- [70] NIK, W.S.W., *et. al.* Application of modified power law and Arrhenius relationship in studying rheological behavior of bio-oils. **Material Science Forum**, v. 517, p. 147-152, 2006. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.517.147>

[71] FASINA, O. O.; *et. al.* Predicting Temperature-Dependence Viscosity. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 83, n^o. 10, p. 899-903, 2006. <https://doi.org/10.1007/s11746-006-5044-8>

Capítulo III- Desenvolvimento de polímeros renováveis utilizando-se dois monômeros derivados do óleo de uva

3.1. Introdução

Os polímeros são materiais amplamente presentes no cotidiano da sociedade. Como consequência a produção destes materiais vem aumentando exponencialmente (em 2020 foram produzidas 370 milhões de toneladas [1]). Fatores como a maior parte destes serem oriundos de fontes não renováveis, uma pequena parcela ser reciclada e uma vida útil relativamente pequena, e elevados tempos de decomposição na natureza [2,3] fazem com que novas classes de materiais poliméricos sejam pesquisadas, os biopolímeros. Como previamente mencionado no Capítulo 1, há diversas classes de fontes renováveis que vem sendo aplicadas na síntese de materiais poliméricos, incluindo os óleos vegetais. Embora a maior parte dos monômeros comercializados são derivados do bisfenol-A [4,5], os óleos epoxidados vem proporcionando resultados interessantes quando reagidos com outros monômeros (de origem renovável ou não) [6].

Anidridos cíclicos são uma classe de moléculas com elevada reatividade, e por isso são muito utilizados como intercruzantes nas sínteses poliméricas, incluindo a reação com grupos epóxidos para a produção de polímeros aplicados em diversos campos [7-10]. Alguns trabalhos na literatura reportam a reação entre óleos epoxidados e diversos anidridos, tais como o ftálico e dodecenil succínico [6,7,11-13]. Alguns trabalhos mencionam a utilização de óleos epoxidados juntamente com misturas entre óleos maleinizados/anidridos [14-17].

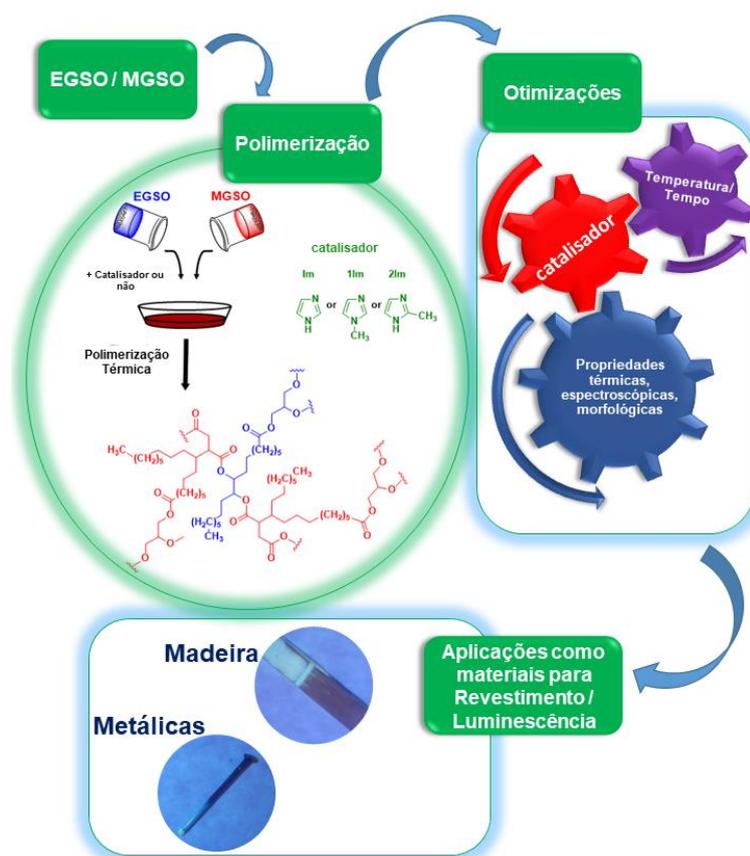
No entanto, até o presente momento não se encontrou nenhum trabalho na literatura que reportasse a síntese de polímeros utilizando-se apenas óleos epoxidados e maleinizados que proporcionariam polímeros utilizando-se dois monômeros completamente renováveis. Logo, o presente Capítulo descreve a utilização dos monômeros EGSO (óleo de uva epoxidado) e MGSO (óleo de uva maleinado), sintetizados e caracterizados no Capítulo 2, para a produção de novos materiais poliméricos.

A reação de polimerização foi avaliada com e sem a utilização de catalisadores imidazólicos: imidazol, 1-metilimidazol e 2-metilimidazol. Estes foram escolhidos por serem moléculas orgânicas e, portanto, não interferirem no processo de degradação dos

polímeros, como pode ocorrer quando se utiliza catalisadores metálicos. Além disso, 1-metilimidazol e 2-metilimidazol receberam o *Green Label* [18,19] que é proporcionado a reagentes considerados verdes para serem aplicados em sínteses. Outro fator importante na escolha destes catalisadores é que derivados imidazólicos tem proporcionado melhores resultados do que aminas terciárias em reações entre óleos epoxidados e ácidos dicarboxílicos [20,21].

A partir de tais informações, o presente Capítulo demonstrou a otimização das condições experimentais de polimerização entre os monômeros EGSO e MGSO na presença ou não dos catalisadores imidazólicos. Além disso, foi estudado o efeito da quantidade do catalisador na reação, bem como o impacto nas propriedades dos polímeros finais. Logo, combinando as informações de tempo, temperatura e menor quantidade de catalisador, com os resultados das propriedades finais do polímero, foi possível sugerir algumas aplicações para o polímero renovável. Um esquema das etapas utilizadas neste Capítulo pode ser visualizado na Figura 3.1.

Figura 3.1- Esquema das etapas utilizadas neste capítulo para produção dos polímeros derivados do óleo de uva.



Fonte: da autora

3.2. Materiais e métodos

Os reagentes utilizados para a síntese dos monômeros EGSO ($4,24 \pm 0,04$ mmol epóxido por grama de amostra) e MGSO ($1,80 \pm 0,05$ mmol de anidrido por grama de amostra), bem como as condições de sínteses monoméricas, são os mesmos daqueles descritos no capítulo anterior (Capítulo 2, seção 2.2.3).

3.2.1 *Materiais*

Foram adquiridos da Sigma-Aldrich e utilizados sem nenhum processo de purificação prévia:

- Imidazol (Im, > 99,0% e sólido a temperatura ambiente);
- 1-metilimidazol (1Im, 99% e líquido a temperatura ambiente);
- 2-metilimidazol (2Im, 99% e sólido a temperatura ambiente).

3.2.2 *Síntese dos Polímeros*

A primeira mistura monomérica foi preparada em um uma placa de Petri de vidro (diâmetro interno igual a 3 cm) com massas de EGSO (1,1081 g) e MGSO (2,4499 g) que proporcionasse quantidades equimolares entre os sítios reacionais de cada monômero: epóxidos e anidridos, respectivamente. Essa mistura monomérica, na ausência de qualquer catalisador, foi nomeada como EGSO/MGSO-SC. Para todas as misturas monoméricas, realizou-se cálculos para que a massa total da mesma fosse aproximadamente 3,5 g.

A polimerização foi estudada também na presença dos catalisadores: Im, 1Im e 2Im. Primeiramente utilizando-se 1,0 mol% em relação ao total de sítios reacionais (epóxidos + anidridos). Por exemplo, para a mistura monomérica com 1,0 mol % do catalisador 1Im: 1,0569 g de EGSO (4,48 mmol de epóxido) misturados a 2,4502 g de MGSO (4,38 mmol de anidrido) adicionou-se 7,3 mg de 1Im ($8,89 \times 10^{-2}$ mmol). Após a determinação do melhor catalisador, foi verificado o efeito da quantidade deste catalisador na reação (sempre em relação ao número total de sítios reacionais- epóxidos e anidridos): variando-se para as proporções: 0,5 mol%; 5,0 mol% e 10,0 mol%. As misturas monoméricas resultantes foram nomeadas como EGSO/MGSO seguidos dos acrônimos utilizados para os catalisadores, nas respectivas quantidades. Para os respectivos polímeros, trocou-se EGSO/MGSO por PGSO. Por exemplo, a mistura monomérica previamente descrita com 1Im foi nomeada como EGSO/MGSO-1Im-1 e o polímero resultante como PGSO-1Im-

1. A Tabela 3.1 sumariza as siglas utilizadas para cada mistura monomérica e polímero do presente capítulo.

Todas as sínteses foram realizadas sob aquecimento convencional: as placas de Petri com as respectivas misturas monoméricas foram colocadas dentro de um forno (modelo EDG3P-S, marca EDG equipamentos) e mantidas a 150 °C ou 180 °C por 2 ou 3 h (dependendo do sistema monomérico). Tais variáveis (temperatura e tempo) foram respectivamente otimizadas utilizando-se as técnicas DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial) e MIR (Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho Médio) e serão melhor detalhadas nas próximas seções.

Tabela 3. 1- Acrônimos utilizados para cada mistura monomérica e polímeros, bem como as respectivas composições, descritos neste capítulo

Acrônimo	Amostra	Catalisador	Quantidade de catalisador / mol%[‡]
EGSO/MGSO-SC	mistura monomérica	nenhum	-
EGSO/MGSO-Im-1	mistura monomérica	imidazol	1,0
EGSO/MGSO-2Im-1	mistura monomérica	2-metilimidazol	1,0
EGSO/MGSO-1Im-0.5	mistura monomérica	1-metilimidazol	0,5
EGSO/MGSO-1Im-1	mistura monomérica	1-metilimidazol	1,0
EGSO/MGSO-1Im-2	mistura monomérica	1-metilimidazol	2,0
EGSO/MGSO-1Im-5	mistura monomérica	1-metilimidazol	5,0
EGSO/MGSO-1Im-10	mistura monomérica	1-metilimidazol	10,0
PGSO-CA	polímero	1-metilimidazol	-
PGSO-Im-1	polímero	1-imidazol	1,0
PGSO-1Im-1	polímero	1-metilimidazol	1,0
PGSO-2Im-1	polímero	2-metilimidazol	1,0
PGSO-1Im-5	polímero	1-metilimidazol	5,0

[‡] porcentagem em mol (mol%) de catalisador calculada a partir da quantidade total de mols de sítios reacionais na mistura monomérica (epóxidos + anidridos)

3.2.3 Caracterização dos polímeros

3.2.3.1 Caracterização Térmica e Mecânica

A caracterização térmica dos polímeros foi realizada utilizando-se as técnicas Termogravimetria-Análise Térmica Diferencial Simultâneas (TG-DTA), Calorimetria

Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Mecânico Dinâmica (DMA). As curvas TG-DTA foram obtidas nos mesmos equipamentos (sob mesmas condições) daqueles descritos no Capítulo II (Seção 2.2.3, no subtópico 2.2.3.2- Análise Térmica).

As curvas DSC de todas as misturas monoméricas foram obtidas no mesmo equipamento descrito na seção 2.2.3.2 (relacionado a Análise Térmica) mantendo-se as razões de aquecimento e vazão de ar seco. As amostras foram aquecidas de 25 a 250 °C, utilizando-se massa amostral de $(12,0 \pm 0,2)$ mg em um cadinho de alumínio com um pino na sua base e fechado com a tampa perfurada.

Já as curvas dos polímeros finais foram obtidas em um equipamento DSC-Q10 modulus (TA Instruments) com massa de amostra $10,0 \pm 0,2$ mg sob atmosfera de nitrogênio (vazão igual a 50 mL min^{-1}). As amostras foram submetidas a ciclos de aquecimento/resfriamento entre -60 °C e 200 °C , sendo o primeiro aquecimento realizado a 10 °C min^{-1} , seguido de um resfriamento e outro aquecimento, ambos a 20 °C min^{-1} .

As análises de DMA foram realizadas no equipamento Q800 Analyzer (TA Instruments). Os corpos de provas foram preparados (cortados) e analisados com as seguintes dimensões de comprimento, largura e espessura (l , w , t): 20 mm, 5 mm, 1 mm. 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 °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 $\text{Tan } \delta$. A densidade de inter cruzamento (ν) dos polímeros foi determinada utilizando-se a Eq. 3.1 [22], em que T em Kelvin é calculada como $\text{Tan } \delta + 40 \text{ K}$ (temperatura na região borrachosa), E' é o módulo de perda na região borrachosa (determinada na temperatura T) e R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$). A Figura AIII.1 (no Apêndice III) apresenta um exemplo de como mensurar cada variável a partir dos dados das curvas E' e $\text{Tan } \delta$ obtidas experimentalmente.

$$\nu = \frac{E'}{3RT} \quad \text{Eq. (3.1)}$$

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), tenacidade (área total da curva tensão vs deformação) [23]. A Figura AIII.2 (no

Apêndice III) apresenta um exemplo de como mensurar cada variável a partir dos dados das curvas tensão vs deformação.

3.2.3.2 Caracterização Espectroscópica

A Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho Médio (MIR) foi realizada no espectrômetro Vertex 70 (Bruker) e todos os espectros foram coletados através de uma janela de diamante, utilizando-se 32 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 das reações de 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. (3.2) e (3.3) apresentam as fórmulas utilizadas para o cálculo de CE% e CA% respectivamente.

$$\text{CE\%} = \left\{ 1 - \left[\left(\frac{A_{842-823}}{A_{2854}} \right)_{t=x} / \left(\frac{A_{842-823}}{A_{2854}} \right)_{t=0} \right] \right\} \times 100 \quad \text{Eq. (3.2)}$$

$$\text{CA\%} = \left\{ 1 - \left[\left(\frac{A_{1780}}{A_{2854}} \right)_{t=x} / \left(\frac{A_{1780}}{A_{2854}} \right)_{t=0} \right] \right\} \times 100 \quad \text{Eq. (3.3)}$$

Em que:

- CE% é a conversão em porcentagem dos grupos epóxidos,
- $A_{842-823}$ é a área total das bandas entre $842-823\text{ cm}^{-1}$ (referente à deformação do anel epóxido);
- 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);
- A_{2854} é a área da banda centrada em 2854 cm^{-1} referente ao estiramento C-H dos grupos metilenos.
- Os termos associados ao termo “ $t = 0$ ” são referentes ao tempo zero de reação; ou seja, da mistura monomérica. Enquanto que os termos associados ao termo “ $t = x$ ” são referentes ao tempo x de polimerização. Exemplo, se a conversão foi calculada após 1 h de polimerização, $t = 1$.

A Figura AIII.3 (no Apêndice 3) mostra um espectro MIR de uma mistura monomérica EGSO/MGSO genérica com as áreas utilizadas nas Eq. (3.2) e (3.3) hachuradas.

Os espectros UV-Vis de sólidos foram obtidos no espectrômetro Perkin Elmer Lambda 1050 (Perkin Elmer) na região entre 250-800 nm utilizando-se amostras com 1 cm² e 1 mm de espessura.

Os espectros de luminescência (PL) 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). Por fim, o tempo de vida foi mensurado no mesmo equipamento utilizando-se o modo fluorescência resolvida no tempo e excitação igual a 370 nm (Delta Diode).

3.2.3.3 Teor de gel (gel content) e tensiometria

O teor de gel (GC%) dos polímeros foi determinado seguindo a literatura com algumas modificações [24]: as amostras foram cortadas com 1 cm² e pesadas (m_0). Foram então transferidas para um balão de fundo redondo (100 mL) e então adicionou-se 25 mL de acetato de etila (> 99,0 %). O sistema foi mantido sob refluxo a 80 °C por 8 h e então as amostras foram secas em uma estufa de circulação forçada a 80 °C por 4 h para a obtenção da massa final (m_1). Após o resfriamento das amostras, o teor de gel em porcentagem foi então calculado pela Eq. (3.4). O procedimento foi repetido em triplicata.

$$GC\% = \frac{m_1}{m_0} \times 100 \quad \text{Eq. (3.2)}$$

A medida do ângulo de contato foi realizada em triplicata utilizando-se água em um tensiômetro Attension, utilizando-se o software de análise OneAttension.

3.2.3.4 Caracterização Morfológica

As micrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram obtidas pelo microscópio eletrônico EVO LS15 (Zeiss). Utilizou-se fitas de carbono como substratos para as amostras (filmes sólidos), que foram então submetidos ao recobrimento com ouro por 10 minutos. Analisou-se a superfície de cada amostra.

3.2.4 Testes para aplicação como recobrimentos de superfícies

Após a otimização das condições sintéticas, bem como da avaliação das propriedades dos polímeros resultantes. O polímero que apresentou o melhor custo-benefício (combinando-se os fatores, tempo de síntese, temperatura, quantidade de reagentes e propriedades finais) foi testado qualitativamente como recobrimento de superfícies metálicas e madeiras. Diferentes corpos de provas foram imersos na mistura monomérica e então submetido ao aquecimento nas condições previamente determinadas nas etapas de otimização. Os diferentes corpos de prova foram então submersos em água com pH neutro (pH= 6,5; ajustado com uma solução NaOH 0,05 mol L⁻¹) e água com pH ácido (pH = 3.0; ajustado com uma solução 0,05 mol L⁻¹ de HCl). Como controle, os corpos de prova sem o recobrimento foram submetidos às mesmas condições. O teste perdurou por 20 dias.

3.3. Resultados e Discussão

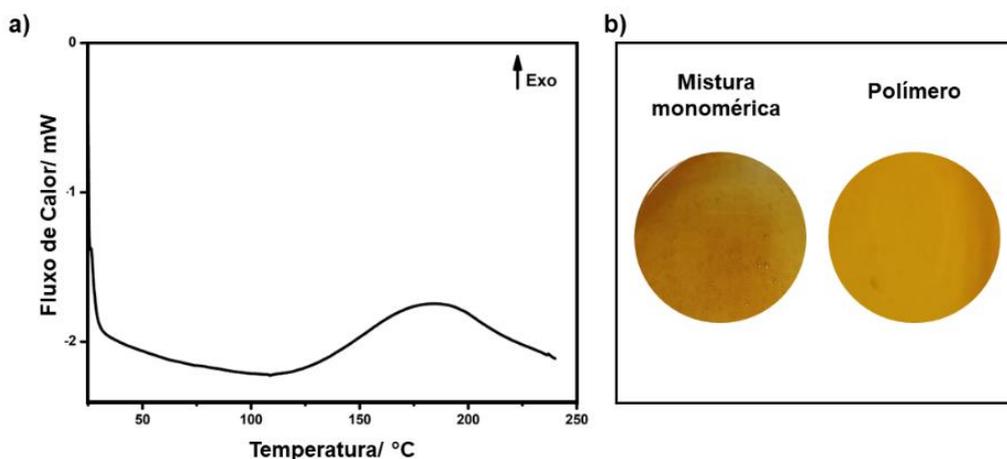
Para determinar-se as melhores condições de síntese dos polímeros, foi realizada uma triagem analisando-se:

- i) Temperatura: foi o primeiro fator a ser determinado visto que uma temperatura baixa pode proporcionar menores conversões dos monômeros a polímeros interferindo nas propriedades finais do material; ou pode demandar maiores tempos de cura, demandando um maior gasto energético.
- ii) Efeito da presença de um catalisador: a utilização do catalisador tem como principal objetivo, na maioria dos casos, a diminuição do tempo reacional. A sua utilização também pode proporcionar um aumento da seletividade da reação desejada.
- iii) Efeito da quantidade de catalisador: quanto menor a quantidade de catalisador demandada na reação, maior o custo benefício do processo. Logo, determinar a melhor quantidade de catalisador é essencial para uma possível transposição de escala e consequente comercialização dos materiais propostos.
- iv) Tempo de cura: Para atingir-se maiores valores de conversão verificou-se o efeito do tempo de cura na temperatura determinada no item i). Este parâmetro foi avaliado simultaneamente aos parâmetros ii) e iii), visto que o tempo reacional é um fator determinante na escolha do catalisador e se realmente é necessária à sua utilização.

3.3.1 Determinação da melhor temperatura de polimerização sem a utilização de um catalisador

Conhecendo-se as estabilidades térmicas dos monômeros EGSO e MGSO (previamente discutidas no Capítulo 2) foi possível realizar-se as curvas DSC das misturas monoméricas. A Figura 3.2a mostra a curva da mistura monomérica EGSO/MGSO sem a adição de nenhum catalisador. Observa-se um evento exotérmico com respectivas temperaturas *onset* (T_{onset}) e de pico (T_p) em 120,4 °C e 182,9 °C e uma entalpia (ΔH) igual a 30,0 J g⁻¹. Ao final da análise o cadinho foi aberto manualmente e observou-se que a amostra estava sólida, e não mais um líquido viscoso como observado na mistura monomérica, ambos amarelados (Figura 3.2-b). Tal observação, associada ao evento exotérmico na curva DSC indica que a reação entre os grupos epóxidos (presentes no EGSO) e anidridos (presentes no MGSO) é um processo espontâneo.

Figura 3.2- a) Curva DSC obtida para a mistura monomérica EGSO/MGSO e b) foto da mistura monomérica e do polímero resultante da polimerização sem catalisador.



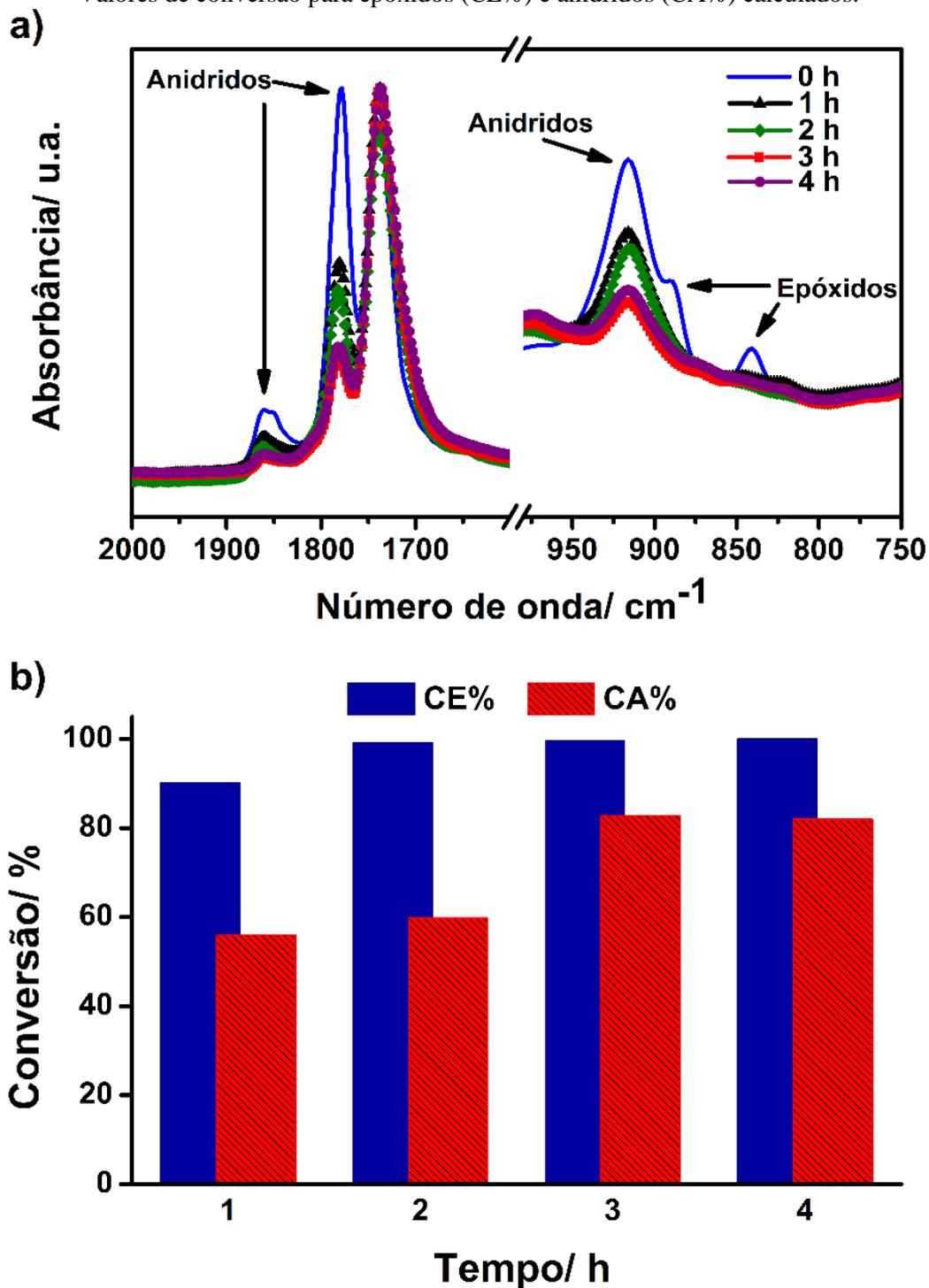
Fonte: da autora

A partir dos resultados de DSC determinou-se a temperatura de polimerização para o sistema sem catalisador: 170 °C (temperatura intermediária entre T_{onset} e T_p).

A mistura monomérica EGSO/MGSO foi então submetida a esta temperatura por diferentes tempos e a cada 1 h o espectro MIR foi coletado. Os espectros resultantes estão dispostos na Figura 3.3a, em que são mostradas as regiões entre 2000-1600 cm⁻¹ e entre 980-750 cm⁻¹ a fim de facilitar a visualização da mudança das bandas de interesse ao decorrer da polimerização: 1860,1740 e 915 cm⁻¹ para o anidrido; 889 e as bandas entre

842-823 cm^{-1} para os epóxidos (a atribuição de cada banda foi descrito no Capítulo 2, na 2.2.3). Os espectros completos podem ser visualizados na Figura AIII.4 (Apêndice 3).

Figura 3.3- a) Espectros MIR (2000-1600 cm^{-1} e 980-750 cm^{-1}) obtidos da mistura monomérica (tempo = 0 h) e dos produtos obtidos pelo aquecimento a 170 °C por diferentes tempos. b) Valores de conversão para epóxidos (CE%) e anidridos (CA%) calculados.



Fonte: da autora

As bandas associadas aos epóxidos e anidridos apresentaram diminuição de suas intensidades à medida que o tempo de polimerização aumentou. Calculando-se os valores de CE% e CA% pelas respectivas Eq. (3.2) e (3.3) (Figura 3.3b), nota-se que aproximadamente 90 % dos anéis epóxidos foram consumidos na primeira hora de reação, e que duas horas foi suficiente para proporcionar CE%_{2h} = 99 %. Já AC%_{1h} foi igual a 56 %, aumentando para aproximadamente 60% e 83% após duas e três horas de polimerização a 170 °C. Nenhuma variação significativa nos valores de CE% e CA% foi observada após a quarta hora de polimerização (Figura 3.3b) o que pode ser associada à diminuição da mobilidade monomérica com o aumento da conversão reacional. Logo, combinando-se os resultados de DSC e MIR, conclui-se que 3 h a 170 °C foi suficiente para obter-se um polímero amarelado (Figura 3.2b), de origem completamente renovável, sem a utilização de catalisador.

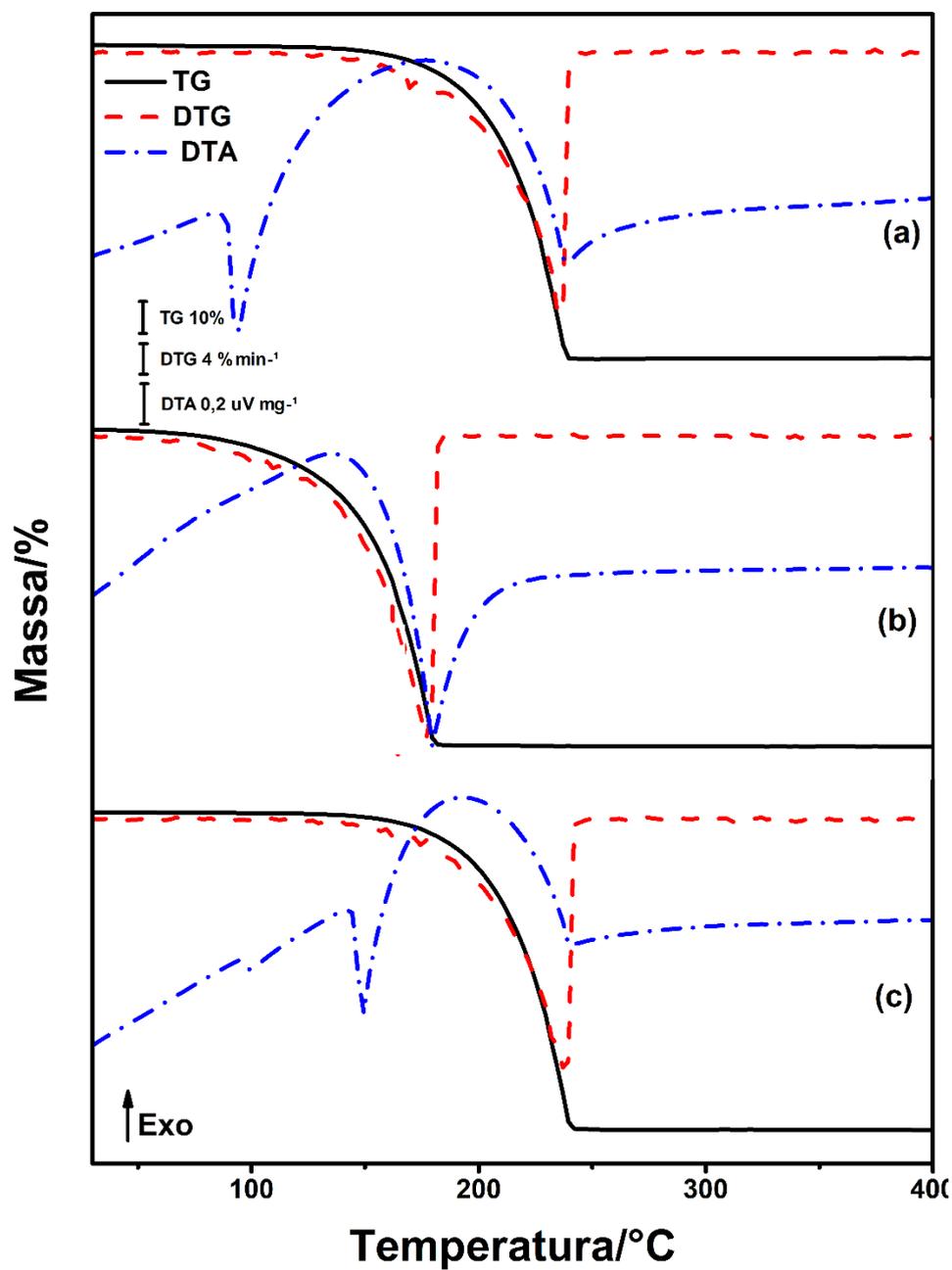
3.3.2 Efeito da utilização de um catalisador

Previamente à aplicação das moléculas Im, 1Im e 2Im serem testadas como catalisadores na reação, realizou-se as curvas TG/DTG-DTA das moléculas (Figura 3.4). A molécula Im (Figura 3.4a) apresenta um evento endotérmico na curva DTA ($T_p = 94$ °C) que ocorre sem alteração na curva TG, o qual pode ser atribuído à fusão da molécula. Observa-se que o Im foi termicamente estável até 138 °C, temperatura em que se iniciou a primeira e única etapa de perda de massa da amostra (138-247 °C, $\Delta m = 99,2$ %). Esta perda de massa resultou em um evento endotérmico na curva DTA ($T_p = 238$ °C) e pode ser atribuído a evaporação da molécula. A taxa máxima de evaporação (TME), bem como a temperatura desta taxa máxima (T_{TME}) foram iguais a 31,5 % min⁻¹ e 235 °C, respectivamente. A Tabela 3.2 apresenta os intervalos de temperaturas (θ) e valores das perdas de massas observadas nas curvas TG/DTG, bem como os eventos endotérmicos observados nas curvas DTA de cada amostra.

As curvas TG/DTG-DTA associadas ao 1Im são mostradas na Figura 3.4b e pelas curvas TG/DTG observou-se que a amostra foi termicamente estável até 40 °C. Após esta temperatura, a amostra, que apresenta-se líquida a temperatura ambiente, inicia o processo de evaporação, o qual está completamente finalizado em 190 °C. A amostra 2Im (Figura 3.4c) foi termicamente estável até 134 °C e apresentou um perfil térmico muito similar ao Im: fusão (149,0 °C), seguida de completa evaporação. Além da fusão, um outro evento endotérmico foi observado na curva DTA antes do início da primeira perda.

O evento endotérmico ($T_p = 94,0\text{ }^\circ\text{C}$) ocorre sem nenhum indicativo de variação de massa na curva TG, sugerindo a ocorrência de um fenômeno físico [25].

Figura 3.4- Curvas TG/DTG-DTA dos catalisadores a) 1m, b) 1Im e c) 2Im.



Fonte: da autora

Tabela 3.2- Variação de massa (Δm), intervalos de temperaturas (θ) e temperaturas de pico (T_p), taxa máxima de evaporação (TME), bem como a respectiva temperatura (T_{TME}) associados às curvas TG/DTG-DTA das amostras Im, 1Im e 2Im.

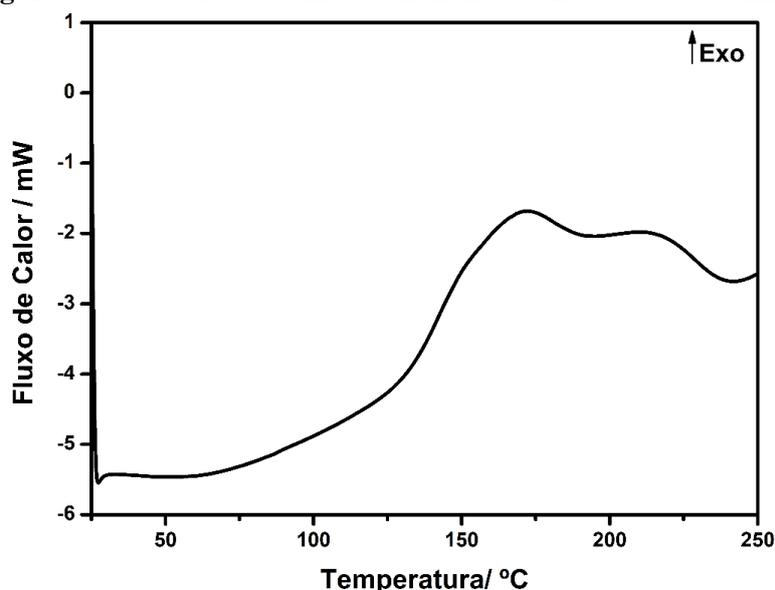
Amostra	1ª etapa de perda de massa			
	$\theta / \%$	$\Delta m / \%$	$T_{TME} / ^\circ C$ $TME / \% \text{ min}$	$T_p / ^\circ C^{**}$
Im	138,0-247,0	99,2	235,0 / 31,5	94,0 ↓
				238,0 ↓
1Im	40,0-190,0	98,7	176,0 / 37,8	180,0 ↓
				99,0 ↓
2Im	134,0-248,0	99,3	237,0 / 31,6	149,0 ↓
				240,0 ↓

Eventos determinados na curva: $**T_p$ temperatura de pico; ↓ pico endotérmico;

Na curva DSC do 2Im (Figura AIII.5 no Apêndice III) observa-se no primeiro aquecimento um evento endotérmico $T_p = 98,9 \text{ }^\circ C$ ($\Delta H = 18,5 \text{ J g}^{-1}$) e um segundo evento endotérmico em $148,9 \text{ }^\circ C$ ($\Delta H = 140,3 \text{ J g}^{-1}$), associado a fusão 2Im. No primeiro resfriamento observa-se um evento exotérmico associado a cristalização da amostra ($T_p = 138,8 \text{ }^\circ C$ e $\Delta H = 133,0 \text{ J g}^{-1}$). No segundo aquecimento não se observa nenhum evento por volta de $100 \text{ }^\circ C$, apenas um evento endotérmico ($T_p = 149,6 \text{ }^\circ C$ e $\Delta H = 135,8 \text{ J g}^{-1}$). Enquanto no segundo resfriamento observa-se a cristalização em temperatura um pouco menor que aquela observada no primeiro resfriamento ($T_p = 137,2 \text{ }^\circ C$ e $\Delta H = 127,4 \text{ J g}^{-1}$). Tais dados sugerem que o 2Im pode conter alguma impureza, possivelmente algum reagente residual da sua síntese ou até mesmo algum subproduto.

A Figura 3.5 apresenta a curva DSC da mistura monomérica EGSO/MGSO-1Im-1. Diferente do sistema sem catalisador (Figura 3.2a) observa-se dois eventos exotérmicos com respectivas temperaturas de picos iguais a $T_{p1} = 169,0 \text{ }^\circ C$ e $T_{p2} = 216,0 \text{ }^\circ C$, ambos resultaram em $\Delta H = 57,0 \text{ J g}^{-1}$. Logo, observa-se que a presença do catalisador afetou a reação de polimerização. A fim de verificar-se o efeito na conversão final e no tempo, escolheu-se a temperatura de $150 \text{ }^\circ C$ para realizar-se a polimerização das misturas monoméricas EGSO/MGSO-Im-1, EGSO/MGSO-1Im-1, EGSO/MGSO-2Im-1. Os espectros MIR resultantes podem ser visualizados na Figura 3.6-a, e como esperados eles são muito similares ao sistema sem catalisador (Figura 3.3a).

Figura 3.5- Curva DSC da mistura monomérica EGSO/MGSO-1Im-1.

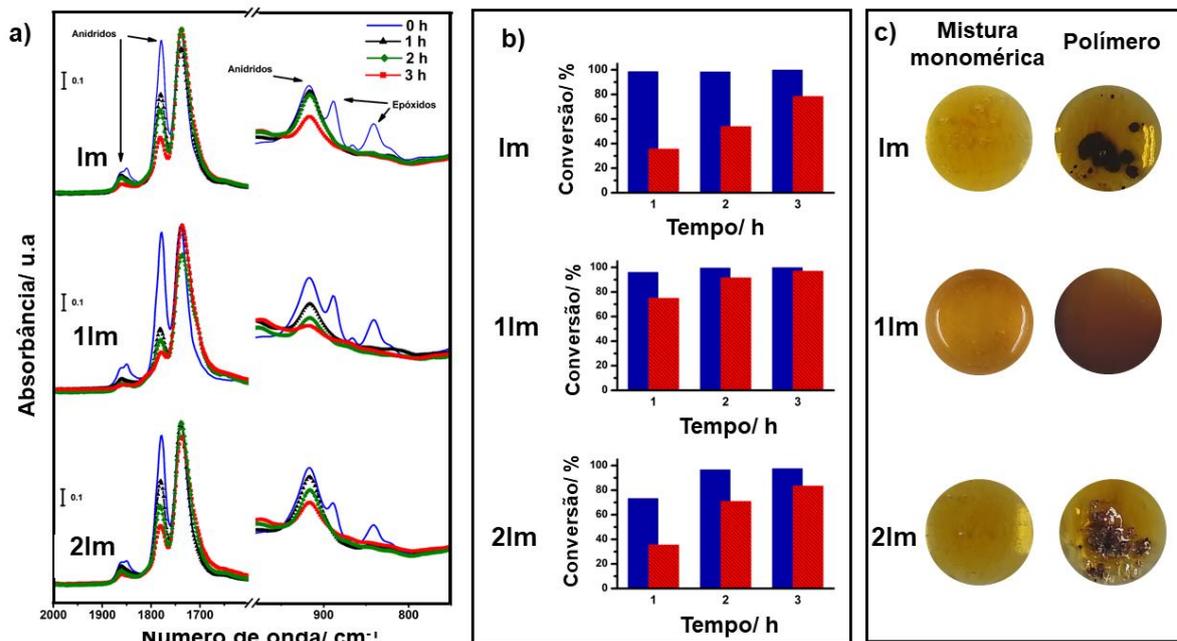


Fonte: da autora

Embora os espectros sejam similares entre si, os valores de conversão obtidos (CE% e CA%), as colorações das misturas monoméricas e dos polímeros obtidos variaram consideravelmente entre si, como pode ser observado nas Figuras 3.6b e 3.6c, respectivamente. Após a adição do catalisador 1Im à mistura monomérica, observou-se uma variação de coloração amarela para um tom amarronzado, indicando uma interação instantânea com os monômeros EGSO e MGSO. No entanto, tal interação não foi observada quando foram adicionados Im e 2Im ao sistema (Figura 3.6c). As diferenças entre as homogeneizações dos catalisadores podem ser associadas aos estados físicos a temperatura ambiente dos mesmos: 1Im encontra-se líquido, enquanto que Im e 2Im são sólidos.

Analisando-se os valores de EC%_{1h} para as misturas monoméricas com Im e 1Im (Figuras 3.6b) observa-se que eles foram maiores (~98 %) do que o obtido para sistema sem catalisador (~90 %). Como esperado, tais valores permaneceram praticamente inalterados ao decorrer da reação. O sistema com 2Im proporcionou um valor menor de EC%_{1h} (73 %), atingindo valores próximos a 98 % apenas com 2 h de reação. No entanto, os valores de CA% ao decorrer não seguiu a mesma tendência para todos os sistemas.

Figura 3.6- *a)* Espectros MIR (2000-1600 cm^{-1} e 980-750 cm^{-1}) obtidos para os sistemas com 1 % de catalisadores da mistura monomérica (tempo = 0 h) e dos produtos obtidos pelo aquecimento a 150 °C por diferentes tempos. *b)* Valores de conversão para epóxidos (CE%) e anidridos (CA%) calculados. *c)* fotos das misturas monoméricas e dos respectivos polímeros.



Fonte: da autora

Aqueles com catalisadores sólidos (1Im e 2Im) proporcionaram valores ~ 35 % na primeira hora, enquanto o sistema com 1Im atingiu CA% = 75 % no mesmo intervalo de tempo (1 h). Além dos demais catalisadores demandarem 3 h para atingirem conversões superiores a 75 % (CA%_{1Im} 2 h/3 h = 54 % / 78 % e CA%_{2Im} 2 h/3 h = 71 % / 83 %), o sistema com 1Im atingiu CA%_{2h} = 92 % e não foi alterado pelo aumento de mais uma hora na polimerização (CA%_{3h} = 93 %). Tais resultados indicam que os catalisadores 1Im e 2Im apresentaram baixa seletividade no sistema reacional, o que pode ser atribuído a solubilidade relativamente baixa de ambos nas misturas monoméricas, que pode ser observado pela presença de partículas suspensas nas respectivas misturas monoméricas (Figuras 3.6c). Logo, a formação de um complexo ativado entre catalisador e epóxido ou catalisador e anidrido é dificultada; como consequência, o catalisador pode se degradar termicamente quando mantido em isoterma a 150 °C por 3 h, pois como observado nas curvas TG/DTG-DTA dos mesmos (Figura 3.4), nesta temperatura todos eles já iniciaram o processo de evaporação em condições dinâmicas. Tais fatores podem justificar a observação de pontos de degradação nos polímeros finais PGSO-1Im-1 e PGSO-2Im

(Figuras 3.6c). A não observação de pontos de degradação no polímero PGSO-1Im-1 disposto na Figuras 3.6c, sugere que ocorreu a formação do complexo ativado entre o 1Im e os grupos epóxido e/ou anidrido presentes na mistura monomérica.

Logo, a partir dos dados supracitados o 1Im foi determinado como melhor catalisador da reação de polimerização entre EGSO/MGSO a 150 °C. Além disso, foi determinado que 2 h é o melhor tempo para atingir maiores valores de conversões monoméricas a polímeros.

3.3.3 Qual o efeito da presença do catalisador na iniciação da reação entre EGSO e MGSO?

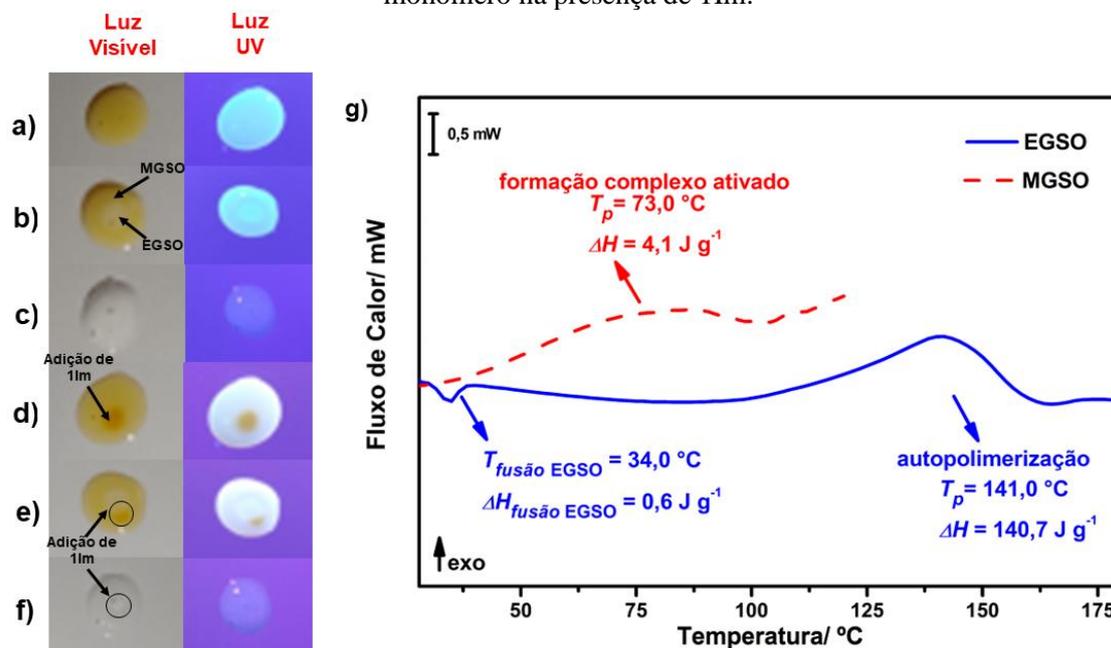
Não há um consenso sobre a atuação de catalisadores derivados de imidazol no mecanismo reacional entre epóxido-anidrido descritos pela literatura. A maioria dos trabalhos reporta a etapa de iniciação pela abertura do anel oxirano quando se utiliza derivados imidazólicos [26-28]; enquanto outros discutem a possibilidade de um ataque nucleofílico ao anidrido pelo derivado imidazólico [29-32]. Logo, a fim de investigar melhor a formação do complexo ativado, realizou-se alguns testes qualitativos nos monômeros individuais.

Primeiramente foi realizado um teste visual. MGSO (Figura 3.7a), MGSO com uma pequena gota de EGSO no centro (Figura 3.7b) e EGSO (Figura 3.7c) foram gotejados em uma superfície limpa e podem ser observados na Figura 3.7 sob luz visível (primeira coluna) e sob luz UV (370 nm, segunda coluna). Em seguida, adicionou-se uma gota de 1Im e após 1 minuto novas imagens foram coletadas (Figuras 3.7d a 3.7f.). A interação instantânea do 1Im com o monômero MGSO (que contém anidridos) é nítida até mesmo sob luz visível. Em contrapartida, o sistema com EGSO não apresentou nenhuma variação visual sob luz visível ou UV.

O segundo teste foi realizado adicionando-se 1Im aos monômeros e então realizou-se a análise DSC (Figura 3.7g). O sistema MGSO/1Im apresentou um pequeno evento exotérmico entre 35 °C e 105 °C ($T_p = 73,0$ °C e $\Delta H = 4,1$ J g⁻¹) que não foi observado na curva do MGSO sozinho (conforme apresentado na seção do Capítulo anterior); logo, sugere-se que este evento seja resultante da formação do complexo ativado entre 1Im-anidrido. Nenhum evento exotérmico foi observado na curva DSC do EGSO/1Im abaixo do 100 °C; no entanto, um evento exotérmico ($T_p = 141,0$ °C) com maior entalpia ($\Delta H = 170,7$ J g⁻¹). O evento com $T_{onset} = 106,0$ °C pode ser associado a

autopolimerização do EGSO (a amostra apresentou visualmente um maior caráter sólido ao final da análise). A autopolimerização de outros monômeros epoxidados é descrita na literatura, tais como aqueles derivados do bisfenol-A e limoneno [4,5,29,33,34].

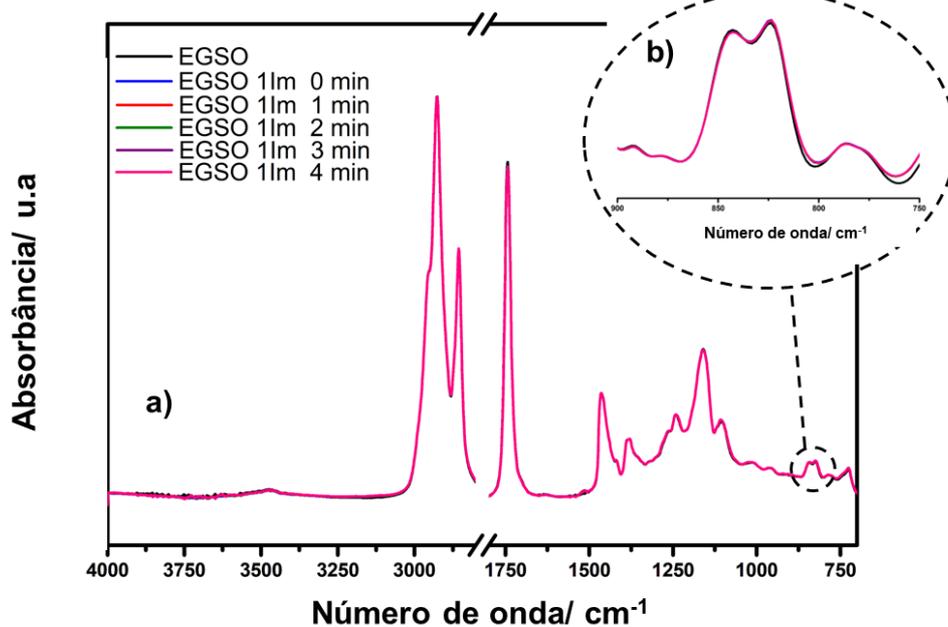
Figura 3.7- Gotas de a) MGSO, b) MGSO com EGSO no centro, c) EGSO. Após 1 minuto da adição de 1Im: d) MGSO, e) MGSO com EGSO no centro, f) EGSO sob luz visível (primeira coluna) e sob luz UV (370 nm, segunda coluna). g) curvas DSC obtidas para cada monômero na presença de 1Im.



Fonte: da autora

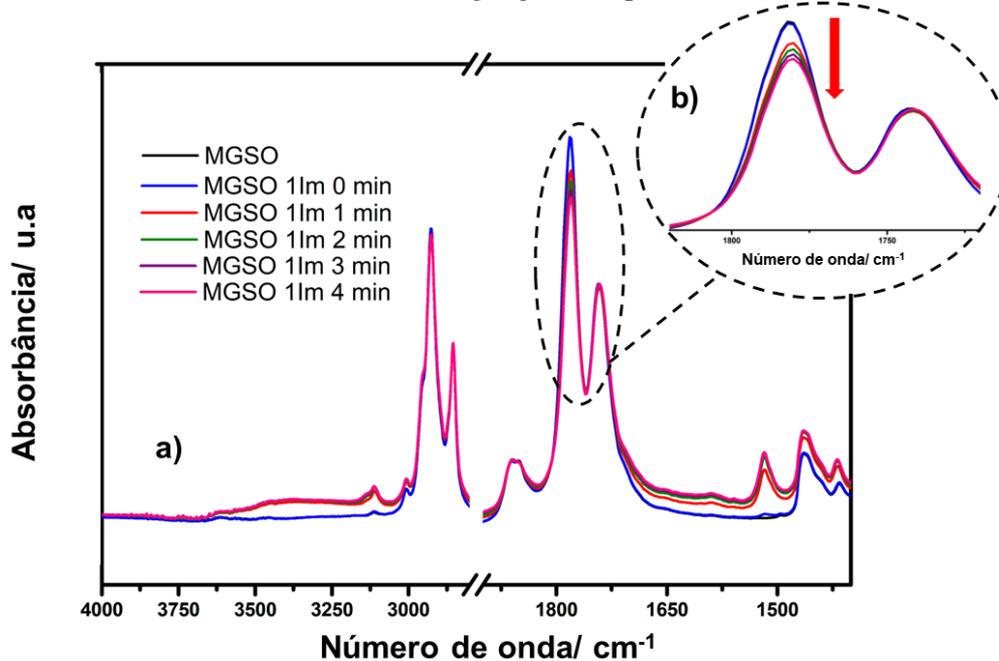
Para corroborar os dois testes anteriores, utilizou-se a técnica MIR. Os monômeros individuais foram colocados sob a janela de ATR e coletou-se um espectro. Em seguida, adicionou-se 1Im sob a amostra e a cada 1 minuto coletou-se novos espectros MIR, acompanhando *in situ* as possíveis variações do sistema por 4 minutos. Os espectros MIR resultantes para o sistema EGSO/1Im estão dispostos na Figura 3.8, e nenhuma alteração no espectro foi observada, nem mesmo na região entre 900 e 750 cm^{-1} magnificada na Figura 3.8b que contém as bandas resultantes do estiramento resultantes da deformação dos anéis epóxidos. A Figura 3.9 apresenta os espectros coletados para o sistema MGSO/1Im, e a região entre 1820 e 1720 cm^{-1} encontra-se aumentada na Figura 3.9b. Nota-se que a banda em 1780 cm^{-1} (associada ao estiramento C=O da carbonila do anidrido) diminuiu sua intensidade ao passo que se aumentou o tempo após a adição de 1Im ao MGSO.

Figura 3.8- a) Espectros MIR obtidos in situ do monômero EGSO e após a adição de 1Im (coletados a cada 1 minuto) b) ampliação da região entre 900 e 750 cm^{-1}



Fonte: da autora

Figura 3.9- Espectros MIR obtidos in situ do monômero MGSO e após a adição de 1Im (coletados a cada 1 minuto) b) ampliação da região entre 1820 e 1720 cm^{-1}



Fonte: da autora

A combinação dos testes supracitados indica que a reação se inicia preferencialmente pela ativação dos grupos anidridos pelo 1Im ao invés da ativação dos grupos epóxidos pelo catalisador, a qual pode até ocorrer, mas em menor velocidade. Tais

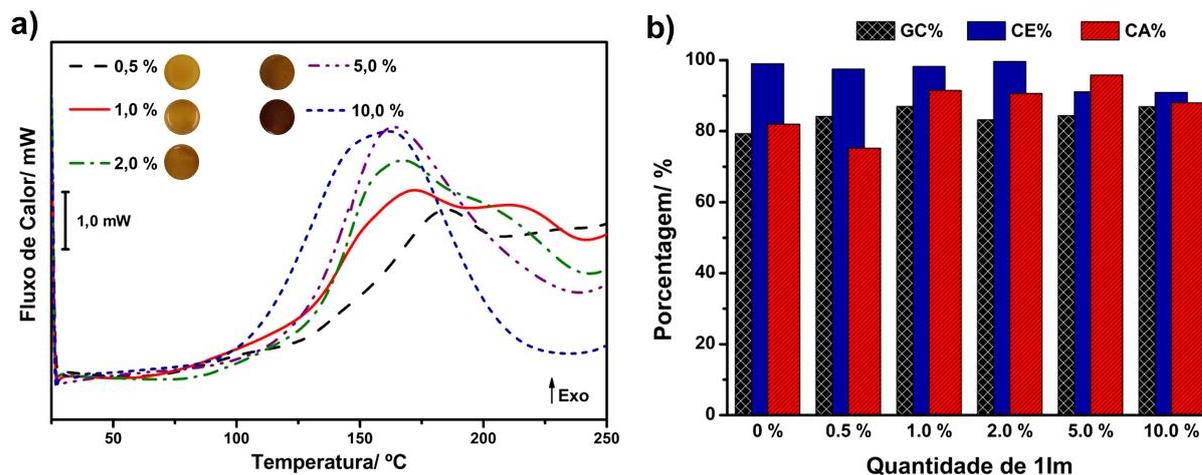
resultados corroboram com os resultados observados em um trabalho recentemente publicado pelo grupo de pesquisa, em que ao misturar o monômero EGSO com anidrido maleico e 1Im, observou-se o completo consumo das carbonilas dos anidridos, mas nenhuma modificação nos grupos epóxidos do EGSO; como consequência não foi possível obter nenhum polímero utilizando 1Im como catalisador para aquele sistema [35].

3.3.4 Efeito da quantidade de 1Im na polimerização

Uma das vantagens na utilização de catalisadores em reações orgânicas é a possível diminuição do tempo reacional. Logo, encontrar a quantidade mínima de catalisador, que maximize a reação é um parâmetro importante a ser determinado. Para isso, preparou-se misturas monoméricas com distintas quantidades de 1Im. As curvas DSC resultantes de cada uma delas são exibidas na Figura 3.10^a e os valores de temperaturas de pico e entalpia associados a cada sistema são observados na Tabela 3.3.

Comparando-se a curva do sistema EGSO/MGSO-1Im-0.5 de 1Im com o sistema EGSO/MGSO sem catalisador (EGSO/MGSO, Figura 3.2a) não foram observadas variações significativas nos valores de entalpia, bem como no formato da curva DSC. No entanto, aumentando a quantidade de 1Im para 1,0 mol% foi possível observar-se dois eventos exotérmicos, com temperaturas de picos (T_{p1} e T_{p2} na Tabela 3.3) deslocados em relação ao sistema com 0,5 mol% de 1Im. Além disso, nota-se que a entalpia total dos eventos foi 50 % maior. O sistema com 2 mol% de 1Im (EGSO/MGSO-1Im-2) apresentou a mesma tendência: dois picos exotérmicos (com valores de T_{p1} e T_{p2} levemente deslocados para menores temperaturas), com um aumento na variação de entalpia (de ~30 %) em relação ao sistema com 1 mol% de 1Im. O sistema EGSO/MGSO-1Im-5 apresentou apenas um evento exotérmico na curva DSC, sendo este associado ao primeiro evento observado nas curvas dos sistemas com 1 e 2 mol% de 1Im devido a sobreposição dos eventos e valor de T_{p1} (Tabela 3.3). Além disso, a entalpia da reação aumentou ~ 13 % e ~250 % em relação aos sistemas com 5 mol% e 0.5 mol%, respectivamente. No entanto, ao aumentar para 10 mol% a quantidade de catalisador no sistema, não houve variação significativa no valor de T_{p1} ; embora ΔH aumentou ~15 % em relação ao sistema anterior. Tais resultados indicam que o catalisador além de afetar a temperatura máxima da reação, está alterando o mecanismo reacional. No entanto, tais parâmetros deixam de variar quando se adiciona 5 mol% de catalisador no sistema.

Figura 3.10- a) Curvas DSC da mistura EGSO/MGSO-1Im com diferentes quantidades de catalisador. b) Valores de teor de gel (GC%), conversão de epóxido (CE%) e conversão de anidrido (CA%) calculados para cada polímero.



Fonte: da autora

Tabela 3.3- Dependência dos valores de temperatura de pico (T_p) e entalpia (ΔH) em função da quantidade de catalisador (1Im) adicionado à mistura monomérica.

<i>Amostra</i>	$T_{p1} / ^\circ\text{C}$	$T_{p2} / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{Total}} / \text{J g}^{-1}$
EGSO/MGSO-1Im-0.5		184,0	24,0
EGSO/MGSO-1Im-1	169,0	216,0	57,0
EGSO/MGSO-1Im-2	165,0	210,0	75,0
EGSO/MGSO-1Im-5	163,0	-	85,0
EGSO/MGSO-1Im-10	162,0	-	98,0

[‡] porcentagem em mol (mol%) de catalisador calculada a partir da quantidade total de mols de sítios reacionais na mistura monomérica (epóxidos + anidridos)

Alguns trabalhos na literatura reportam a ocorrência de dois eventos exotérmicos na curva DSC de uma mistura de monômeros contendo epóxidos e anidridos quando o monômero epoxidado encontra-se em maior quantidade [36,37]. No entanto, esta possibilidade pôde ser excluída devido ao fato de todas as reações terem sido executadas com o monômero sintetizado na mesma batelada. Além disso, a quantificação dos grupos reacionais (epóxidos e anidridos) foi realizada por titulação, em triplicata, e ao pesar-se os monômeros tomou-se o cuidado de deixar-se o mais próximo possível do valor teórico calculado. Eliminando-se tais interferências, a ocorrência de dois eventos exotérmicos nas curvas DSC dos sistemas EGSO/MGSO-1Im-1 e EGSO/MGSO-1Im-2 (Figura 3.10a) pode ser resultado da reação catalisada (primeiro pico exotérmico) e da reação não catalisada (segundo pico exotérmico). Ambas as reações podem ocorrer quando a quantidade de catalisador utilizada é menor do que a ideal. Resultados similares foram

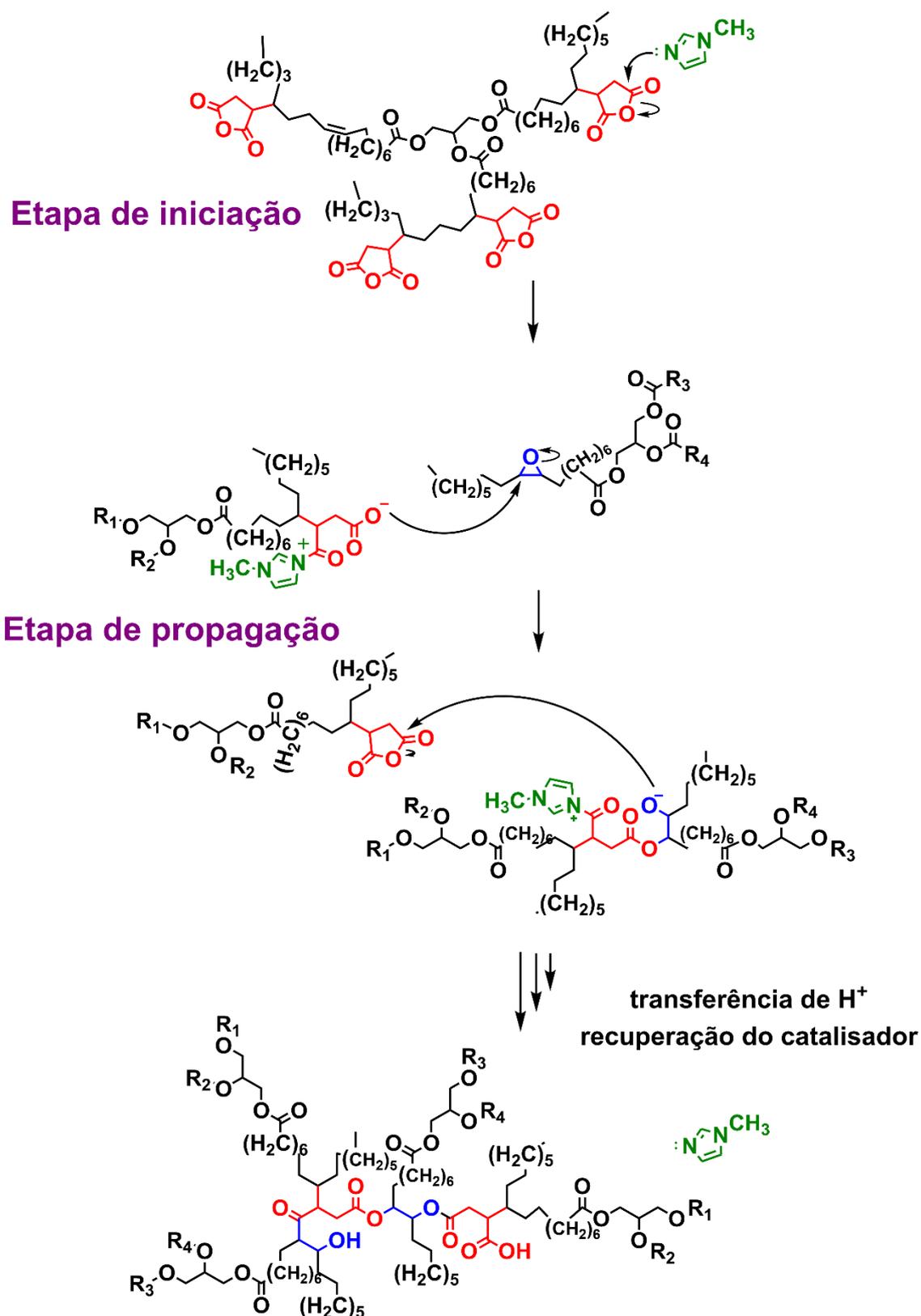
recentemente observados por Barabanova e coautores quando reagiram um epóxido cicloalifático com o anidrido 4-metil hexahidroftálico na presença de uma amina terciária [7].

Além disso, esta sugestão é corroborada pelos resultados dos valores de EC% e CA%, calculados pelas respectivas Eq. (3.3) e (3.4) dos polímeros obtidos utilizando-se diferentes quantidades de IIm. Tais valores estão dispostos na Figura 3.10b. Nota-se que todos os sistemas apresentaram valores de CA% proporcionais à mol% de IIm, comportamento não apresentado pelos valores de CE%. Para valores entre 0-2 mol% de IIm a conversão de epóxidos foram próximas à 98 %; em contrapartida, utilizando-se 5 e 10 mol% de IIm proporcionou o decaimento de CE% ~ 90 %, que foram similares aos valores de CA% para estas amostras.

Logo, a partir de tais resultados é possível sugerir que a reação catalisada é uma esterificação (Figura 3.11) que se inicia majoritariamente pelo ataque nucleofílico do IIm ao anidrido (etapa de iniciação). A etapa de propagação ocorre pelo ataque dos grupos carboxilatos ao carbono do oxirano. Já na reação não-catalisada (Figura 3.12) sugere-se que a etapa de iniciação ocorre pela quebra homolítica do oxirano (facilitada pela elevada tensão no anel de três membros) e propaga-se via eterificação: pelo ataque do alcóxido a outro oxirano (uma reação S_n2). No entanto, a etapa de propagação também pode ocorrer via esterificação, em que o alcóxido pode atacar o carbono carbonílico do anidrido (uma substituição nucleofílica acílica). Logo, sugere-se que para as misturas monoméricas EGSO/MGSO-IIm com menos de 5 mol% de catalisador, os dois mecanismos reacionais podem ocorrer, e ao passo que se aumenta a quantidade de IIm ($0 < \text{IIm} < 5 \text{ mol\%}$) a extensão da reação não catalítica vai diminuindo.

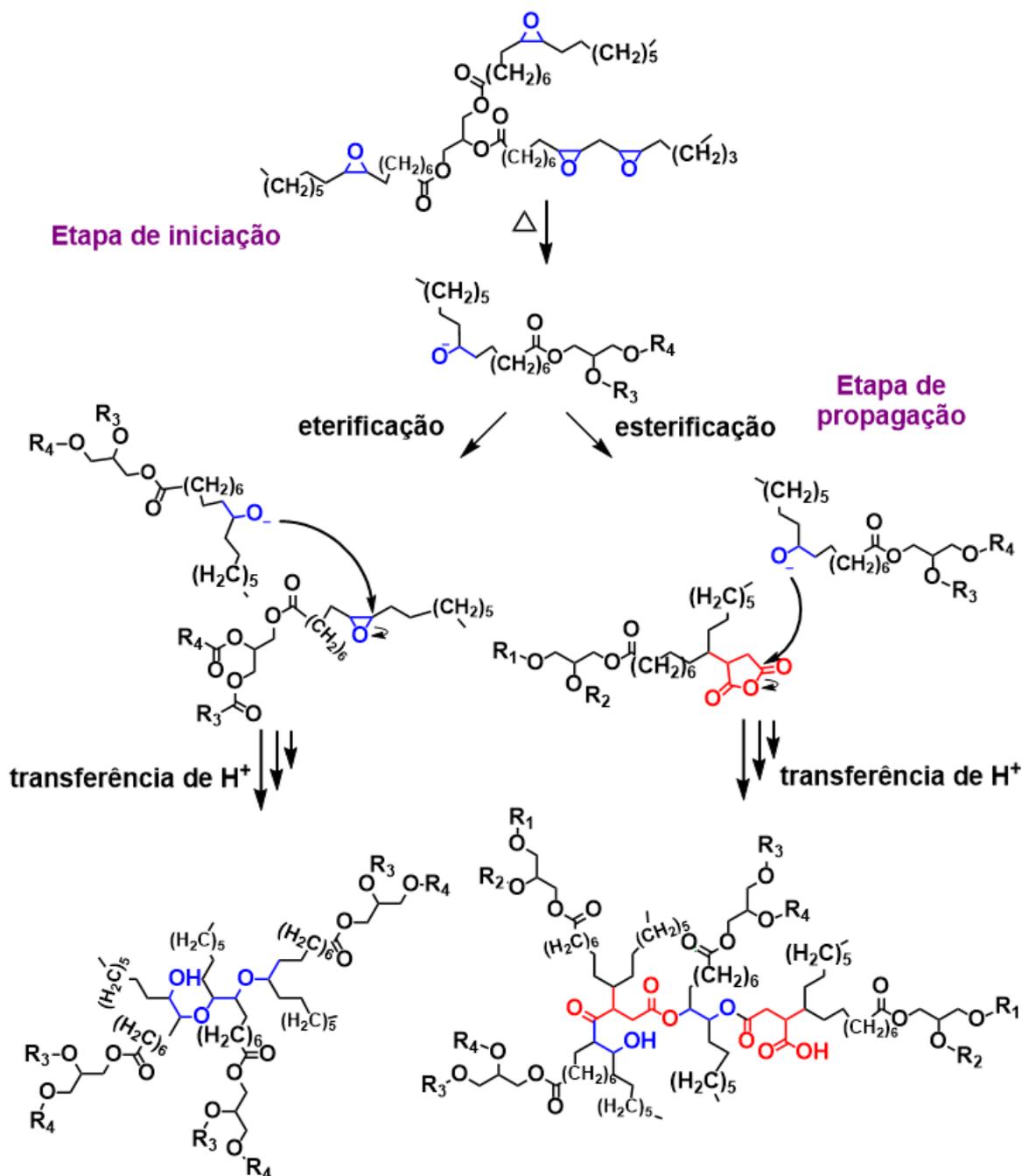
Apesar das diferenças observadas nas curvas DSC, bem como nos valores de CE% e CA% variando-se a quantidade de IIm nas misturas monoméricas, todos os polímeros finais (2 h a 150 °C) apresentaram valores de GC% próximos a 85 %, como pode ser visualizado na Figura 3.10b. A amostra PGSO-SC (obtida sem a utilização de catalisador a 170 °C por 3 h) apresentou GC% = 80 %. Estes valores indicam que a quantidade de cadeias intercrossadas foi superior a 80 % em todos os sistemas, independentemente da quantidade de catalisador no sistema. Como consequência, todos os polímeros estavam no estado sólido.

Figura 3.11- Mecanismo sugerido para a reação entre EGSO e MGSO catalisada pelo 1Im.



Fonte: da autora

Figura 3.12- Mecanismo sugerido para a reação entre EGSO e MGSO sem catalisador.



Fonte: da autora

A partir de tais resultados, 3 amostras de polímeros foram selecionadas para as caracterizações dos polímeros finais: o polímero obtido sem a utilização de um catalisador (PGSO-SC) e aqueles obtidos utilizando-se 1 e 5 mol% de 1Im (PGSO-1Im-1 e PGSO-1Im5).

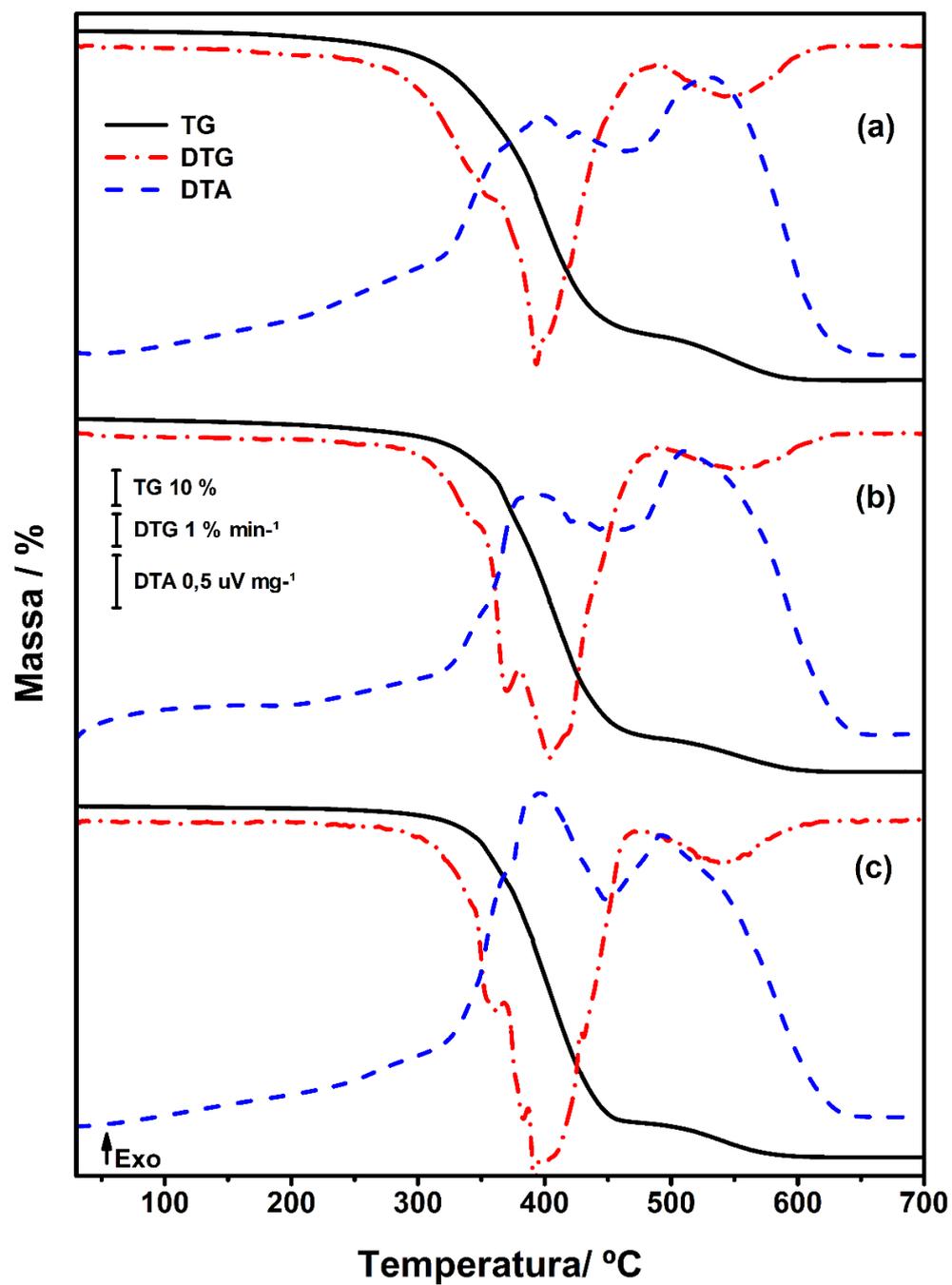
3.3.5 Comparação das propriedades finais dos polímeros

As curvas TG/DTG-DTA dos polímeros selecionados estão dispostos na Figura 3.13 e as etapas de perda de massa, bem como intervalos de temperatura e temperaturas de picos associadas a cada amostra estão dispostos na Tabela 3.4. A amostra PGSO-SC (Figura 3.13a) foi termicamente estável até 237 °C, conforme evidenciado pelas curvas TG/DTG. A amostra se decompôs em duas etapas de perdas de massa; no entanto, como observado pela curva DTG a primeira etapa pode ser associada a um evento complexo de degradação, com ao menos dois eventos consecutivos e sobrepostos que resultaram em uma taxa máxima de degradação (TMD) igual a 9,9 min⁻¹ em 394,0 °C (temperatura de taxa máxima de degradação- T_{TDM}). Esta etapa pode ser atribuída à degradação da matriz polimérica, que resultou em eventos exotérmicos na curva DTA (Tabela 3.4). A segunda etapa de perda de massa pode ser associada a oxidação e degradação do material carbonáceo residual, e também resultou em um evento exotérmico na curva DTA.

Os polímeros obtidos utilizando-se 1Im como catalisador, PGSO-1Im-1 e PGSO-1Im-5 apresentaram perfil térmico similar ao PGSO-SC: duas etapas consecutivas de perda de massa na curva TG, sendo a primeira associada a um evento complexo conforme evidenciado pela curva DTG. Embora não foi observada uma variação significativa nas temperaturas de estabilidade térmica do PGSO-1Im-1 (270,0 °C) e do PGSO-1Im-5 (282,0 °C); ambos apresentaram um aumento de aproximadamente 35 °C na estabilidade térmica em relação ao PGSO-SC, conforme observado nas Figuras 3.13b e 3.13c e Tabela 3.4. Ainda assim, todos os polímeros foram termicamente mais estáveis que os polímeros obtidos entre EGSO e diferentes anidridos na presença de 4-metilimidazol, reportados pela literatura [8].

Analisando-se as curvas DTG das amostras, nota-se que os polímeros obtidos na presença do catalisador exibiram dois picos bem definidos. O primeiro resultou em T_{MDR}~ 365 °C e MDR~ 7% min⁻¹; enquanto o segundo pico na curva DTG apresentou valores de T_{MDR} e MDR próximos a 400 °C e 10 % min⁻¹, respectivamente. Comparando-se estes valores com àqueles observados para a amostra PGSO-SC (T_{MDR}~ 394 °C e MDR~ 9,9 % min⁻¹), nota-se que estes são maiores. As diferenças nos valores de T_{MDR} e MDR indicam que os polímeros obtidos pelas reações catalisadas apresentam maior intercruzamento entre as cadeias monoméricas.

Figura 3.13- Curvas TG/DTG-DTA dos polímeros *a)* PGSO-SC, *b)* PGSO-1Im-1 e *c)* PGSO-1Im-5



Fonte: da autora

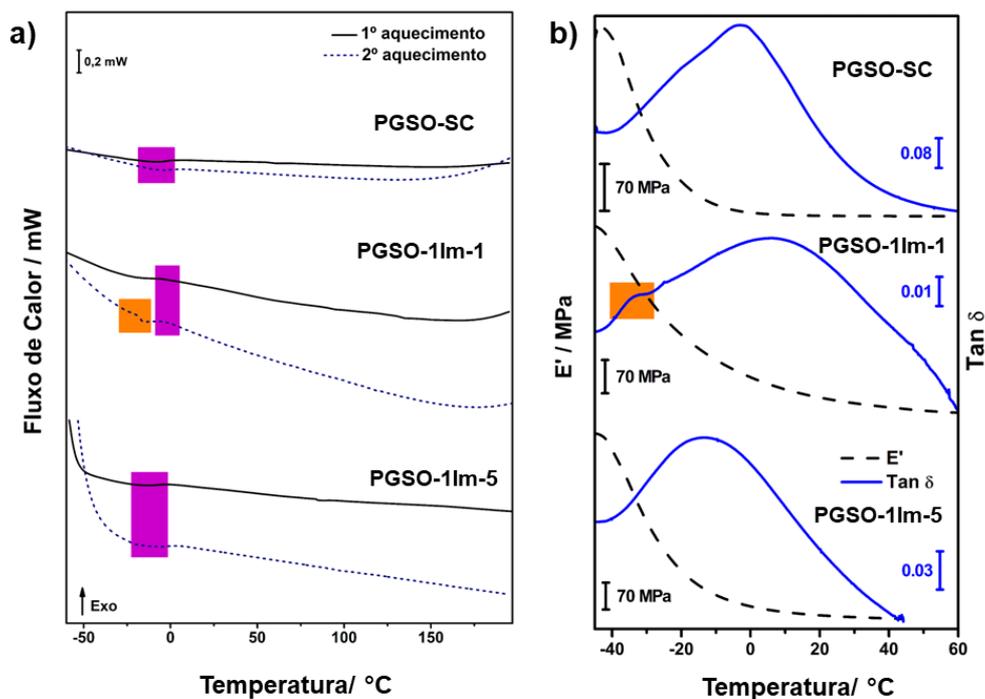
Tabela 3.4- Etapas de perda de massa (Δm), intervalos de temperatura (θ), temperaturas de pico (T_p), taxas máximas de degradação (TMD), bem como as respectivas temperaturas (T_{TMD}) associadas a cada etapa de decomposição nas curvas TG/DTG-DTA dos polímeros.

Etapa	Amostra	PGSO-SC	PGSO-1Im-1	PGSO-1Im-5
	$\Delta m / \%$	85,0	86,9	89,7
	$\theta / ^\circ C$	237,0-480,0	270,0-493,0	282,0-470,0
1^a	$T_p / ^\circ C^{**}$	398,0 ↑ 425,0 ↑	(325,0-354,0)* 396,0 ↑ 430,0 ↑ 449,0 ↑	(349,0-375,0)* 396,0 ↑
	$T_{MDR} / ^\circ C$		368,0/ 8,1	362,3/ 5,9
	$MDR / \% min^{-1}$	394,0/ 9,9	404,0/ 10,1	392,0/ 11,3
	$\Delta m / \%$	13,9	12,9	9,9
	$\theta / ^\circ C$	480,0-620,0	493,0-638,0	470,0-621,0
2^a	$T_p / ^\circ C$	531,0 ↑	510,0 ↑	492,0 ↑
	$T_{MDR} / ^\circ C$		550,0/1,2	538,0/1,3
	$MDR / \% min^{-1}$	542,0/1,6		

Eventos determinados na curva: ↑ pico exotérmico; * exoterma; ** T_p temperatura de pico

As curvas DSC dos estágios de aquecimentos (primeiro e segundo) de cada polímero são mostrados na Figura 3.14a. Devido à ausência de eventos exotérmicos no primeiro aquecimento, pode concluir-se que não houve polimerização residual. Logo, pode-se sugerir que as variáveis tempos e temperaturas de polimerização, previamente determinados, foram suficientes para atingir a conversão máxima dos sistemas monoméricos. Além disso, todas as amostras exibiram temperaturas de transições vítreas (T_g) subambientes (hachuradas em roxo na Figura 3.14-a).

Figura 3.14- Curvas a) DSC e b) Módulo de Perda e $\tan\delta$ obtidos para os polímeros selecionados.

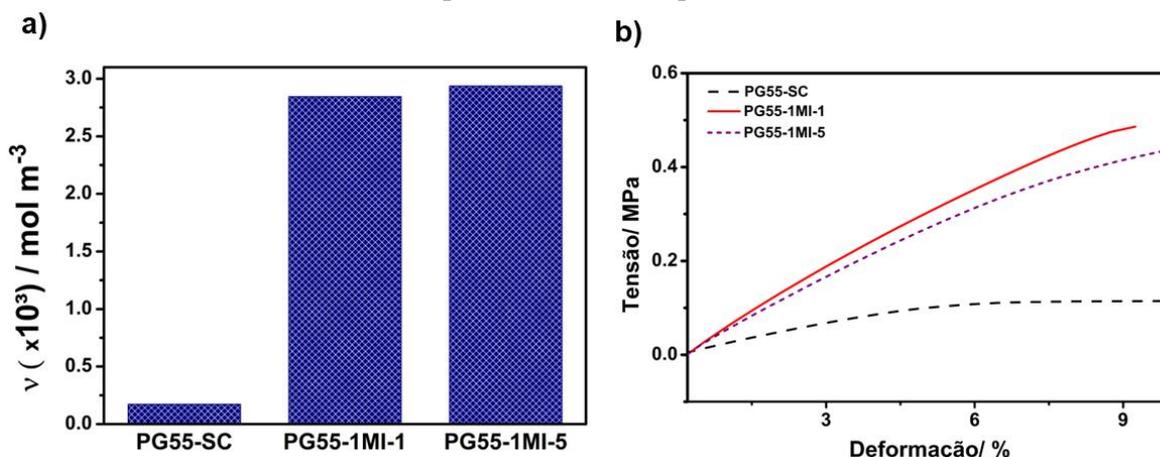


Fonte: da autora

As curvas de relaxação das amostras estão dispostas na Figura 3.14-b e as corroboram com os valores de T_g observados nas curvas DSC. A amostra PGSO-SC $T_g = -3,0\text{ °C}$; enquanto que na curva da amostra PGSO-1Im-1, observou-se uma T_g em $6,0\text{ °C}$ e também uma transição de segunda ordem por volta de $-30,0\text{ °C}$. Esta também foi observada na curva DSC do polímero e ambas se encontram hachuradas na cor laranja nas Figuras 3.14a e 3.14b. A diferença entre as T_g dos polímeros pode ser associada ao maior inter cruzamento das cadeias monoméricas nos polímeros obtidos na presença de catalisador. Tal sugestão é corroborada pelos resultados das curvas TG/DTG-DTA e também pelos valores da densidade de inter cruzamento (ν), calculada pela Eq. (3.1) e dispostos na Figura 3.15a.

O polímero PGSO-1Im-1 apresentou $\nu = 2845 \pm 85\text{ mol m}^{-3}$, o qual foi aproximadamente 16x maior do que o valor obtido para a amostra PGSO-SC ($172 \pm 7\text{ mol m}^{-3}$). No entanto, como observado na Figura 3.15a, o aumento da quantidade de 1Im não afetou significativamente o valor da densidade de inter cruzamento. Ambos polímeros sintetizados na presença do catalisador apresentaram valores de densidade de inter cruzamento superiores àqueles reportados para o óleo de linhaça epoxidado reagido com derivados de diácidos e foram similares àqueles reportados para polímeros derivados de óleos vegetais reagidos com poliaminas [22,38].

Figura 3.15- a) Densidade de intercruzamento (ν) e b) curvas de tensão vs deformação obtidos para os diferentes polímeros.



Fonte: da autora

Tabela 3.5- Valores de Módulo de Young, Tensão de ruptura, alongamento de ruptura e Tenacidade obtidos para cada polímero selecionado.

Amostra	Módulo de Young/kPa	Tensão de ruptura/ MPa	Elongação de ruptura/%	Tenacidade/kJ m ⁻³
PGSO-SC	23,8±0,9	0,11±0,01	9,8±0,5	8,1±0,2
PGSO-1Im-1	53,2±1,8	0,49±0,05	9,2±1,3	25,8±1,1
PGSO-1Im-5	52,5±1,2	0,44±0,03	9,9±1,1	24,4±0,9

As curvas de tensão vs deformação obtidas para cada polímero são mostradas na 3.15b, enquanto que as principais informações provenientes delas estão dispostas na Tabela 3.5. Os sistemas catalisados apresentaram Módulo de Young superiores ao PGSO-SC (~dobro) e também maiores valores de tensão de ruptura (Tabela 3.5), o que pode também ser associado ao maior intercruzamento das cadeias poliméricas. No entanto, as três amostras exibiram valores de alongamento de ruptura muito similares (~ 10 %), e maiores do que àqueles reportados por Di Mauro e colaboradores quando reagiram óleos vegetais epoxidados com diácidos com ligações dissulfídicas [20] e também superiores àqueles apresentados por Domicini e colaboradores quando fizeram compósitos de Arbodorm® com óleos vegetais epoxidados ou maleinizados (os autores não reagiram os óleos modificados entre si) [39]. Embora os polímeros obtidos na presença de catalisadores apresentem melhores propriedades mecânicas do que o PGSO-SC, todos os polímeros podem ser considerados como *soft materials*, sendo que o PGSO-SC apresentou uma maior ductilidade em relação aos outros. Tal efeito pode ser justificado

pelas longas cadeias triglicerídicas (C16 a C18 em sua maioria) presentes em ambos monômeros (EGSO e MGSO).

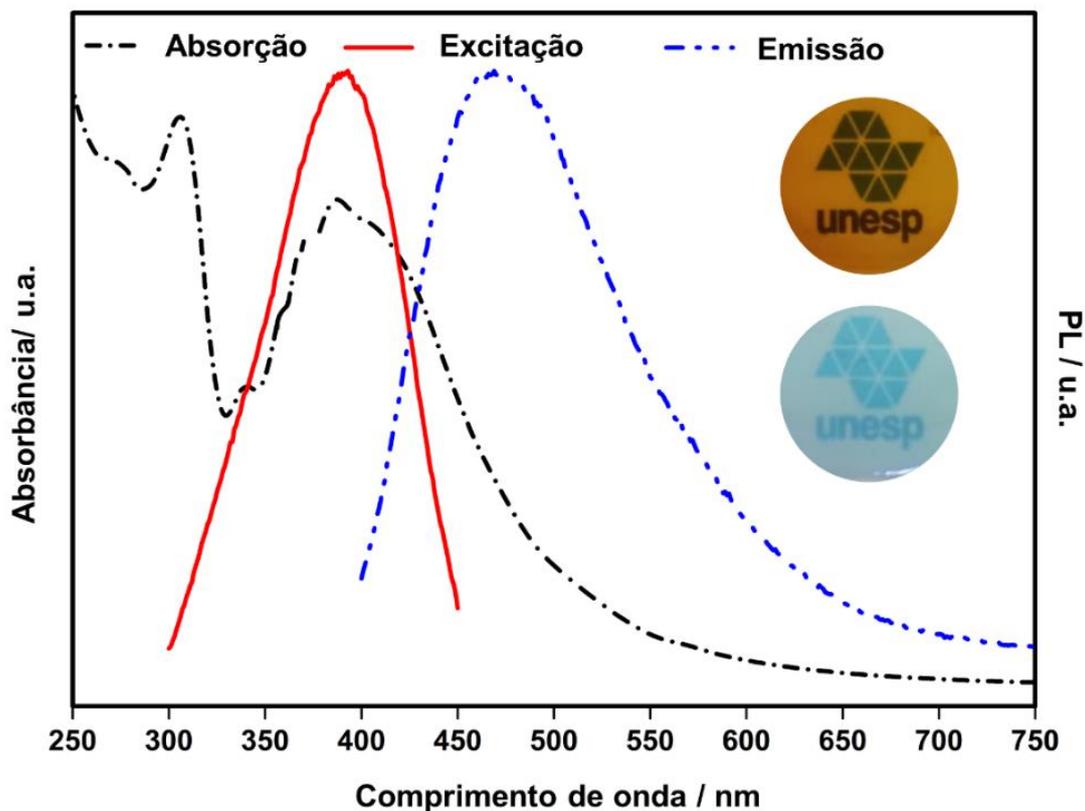
A partir dos resultados de CE%, CA%, GC%, e das caracterizações térmicas e mecânicas, sugere-se que os polímeros obtidos na presença de catalisadores apresentam propriedades melhores do que o PGSO-SC (obtido sem catalisador). Ao aumentar-se a quantidade de IIm nas misturas monoméricas, verificou-se que a extensão da reação de esterificação diminuiu; favorecendo a ocorrência da reação de esterificação. No entanto, ao utilizar-se 1 mol% ou 5 mol% de IIm não foram observadas mudanças significativas que justificassem a utilização de uma quantidade maior de catalisador nos valores de densidade de inter cruzamento, estabilidade térmica, transições vítreas e tensão de ruptura. Logo, sugere-se que o polímero que demande menos catalisador e proporcione propriedades relativamente boas (comparadas com àquelas dos demais polímeros caracterizados) seja testado para aplicações; ou seja, o PGSO-IIm-1.

A Figura 3.16 apresenta a amostra PGSO-IIm-1 sob luz visível (a qual apresenta uma coloração marrom-alaranjada) e sob luz UV (370 nm), sob a qual a amostra apresenta uma coloração azulada. O espectro UV-Vis de sólido também é mostrado na Figura 3.16 e é possível observar duas bandas de absorção, ambas com elevada intensidade. A primeira apresentou absorção máxima em 387 nm, explicando a sua luminescência sob luz UV. Enquanto que a absorção máxima da segunda banda é observada em 306 nm, justificando a coloração observada do polímero. Embora o polímero final não apresente insaturações em sua cadeia, ou grupos cromóforos característicos de luminescência, a propriedade de luminescência observada do polímero (neste caso a fluorescência) pode ser associada ao efeito de Emissão Induzida por Agregação (efeito AIE), resultante da sobreposição dos orbitais não ligantes dos átomos de oxigênio presentes da estrutura do polímero final (como observado no esquema de reação apresentado na Figura 3.11). A interação entre os orbitais proporciona a diminuição da energia de excitação, resultando na propriedade de fluorescência. Este efeito também foi observado para outros polímeros derivados de óleos vegetais modificados: após a acilação do óleo de macaúba e então fotopolimerização [40] e após a reação entre o óleo de macadâmia maleinizado com diferentes polióis para a obtenção de distintos poliésteres [41].

A Figura 3.16 também exhibe os espectros de excitação ($\lambda_{\text{max}} = 390 \text{ nm}$) e de emissão ($\lambda_{\text{max}} = 472 \text{ nm}$). Com tais dados foi possível calcular-se o deslocamento de Stokes (pela diferença entre os comprimentos de ondas máximos dos espectros de

absorção e de emissão), o qual resultou em 82 nm e justifica a visualização da fluorescência na amostra.

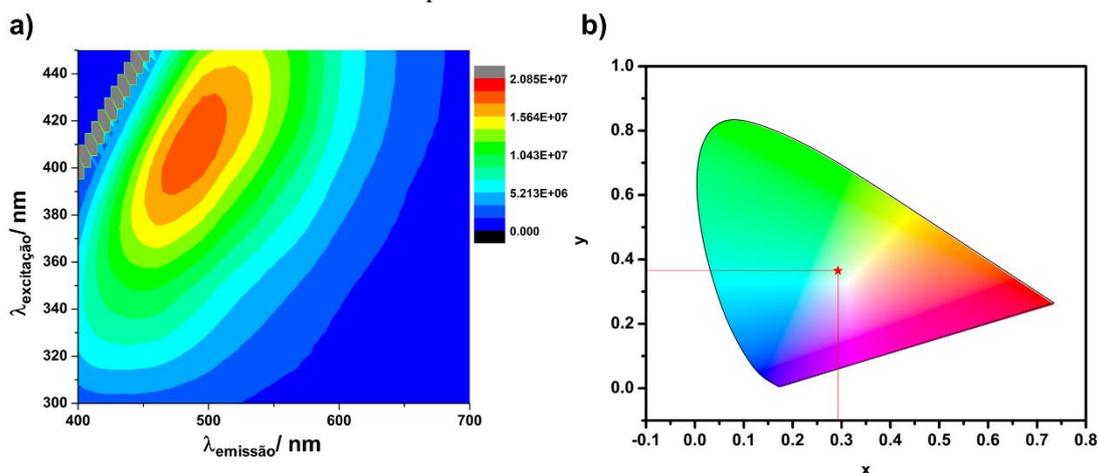
Figura 3.16- Imagens da amostra PGSO-1Im-1 sob as luzes visível e UV, bem como os espectros resultantes de absorção (UV-Vis sólido), excitação e emissão.



Fonte: da autora.

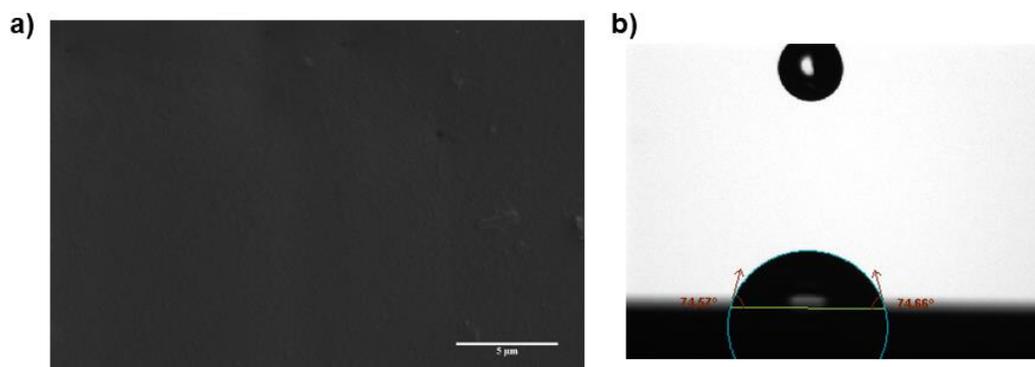
A Figura 3.17a apresenta o mapa de contorno de fotoluminescência 2D obtido para a amostra PGSO-1Im-1, e observa-se que a região de emissão máxima é entre 450 e 500 nm. Além disso, ao aumentar o comprimento de onda de excitação, a emissão é deslocada para menores valores de comprimento de onda (deslocamento batocrômico). Tais resultados estão de acordo com a coloração observada macroscopicamente na amostra (Figura 3.16) e também com o diagrama de cromaticidade (Figura 3.17b). O rendimento quântico absoluto da amostra, bem como o tempo de vida de fluorescência foram iguais a $\Phi = 1,94 \pm 0,03 \%$ e $\tau = 3.1$ ns, respectivamente.

Figura 3.17- a) Mapa de contorno de fotoluminescência 2D e b) diagrama de cromaticidade obtidos para a amostra PGSO-1Im-1.



A Figura 3.18a mostra a micrografia de MEV obtida do polímero PGSO-1Im-1. Observa-se que o material PGSO-1Im-1 apresenta uma superfície homogênea e regular, sem a presença de poros. Tais características são importantes para materiais que são aplicados como revestimento, tais como àqueles aplicados como revestimentos hidrofóbicos. A Figura 3.18b mostra o formato de uma gota de água em contato com a superfície do PGSO-1Im-1 (imagem de uma das triplicatas). O ângulo de contato médio resultante foi $74,7 \pm 0,5^\circ$ e foi similar aos descritos na literatura para materiais aplicados como revestimentos hidrofóbicos anticorrosivos, que têm reportado ângulos de contato entre 74° e 80° [42,43].

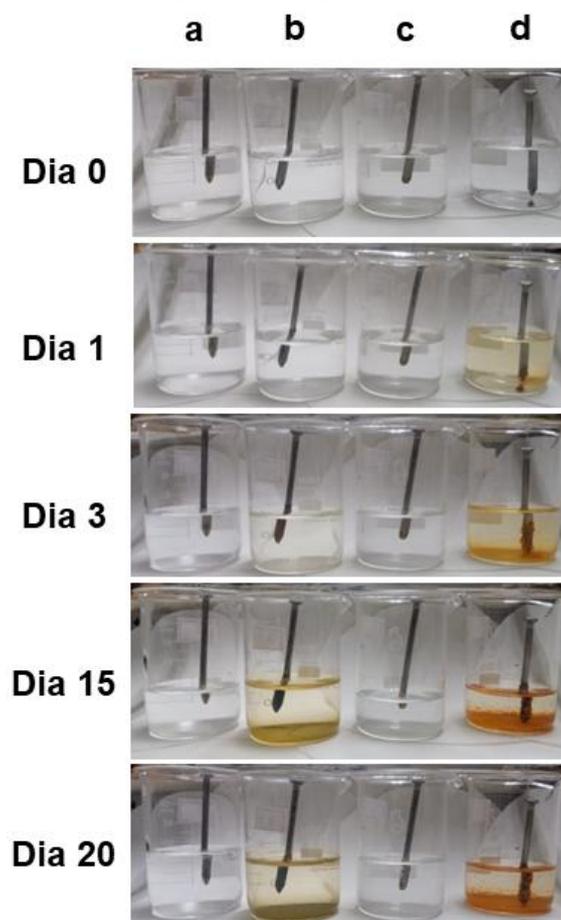
Figura 3.18- a) Micrografia de MEV da superfície do polímero PGSO-1Im-1. b) imagem de uma das medidas de ângulo de contato da água com a superfície do polímero PGSO-1Im-1.



Fonte: da autora

A fim de corroborar a sugestão de aplicação do polímero PGSO-1Im-1, ele foi testado qualitativamente como revestimento para superfícies metálicas imersas em diferentes valores de pH por 20 dias e o resultado pode ser observado na Figura 3.19

Figura 3.19- Testes qualitativos para a aplicação do polímero PGSO-1Im-1 como revestimento para superfícies metálicas imersas em diferentes condições: *a*) recoberta com o polímero em solução ácida (pH =3,0), *b*) não recoberta em solução ácida (pH =3,0), *c*) recoberta com o polímero em solução neutra (pH = 6,5) e *d*) não recoberta em solução neutra (pH = 6,5).

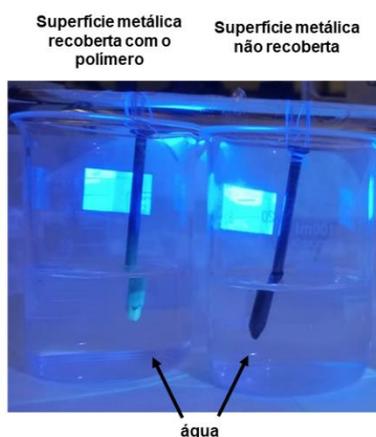


Fonte: da autora

Nota-se que quando recoberta com o polímero, a superfície não apresentou modificações visuais que indicassem a oxidação em pH ácido (Figura 3.19a) ou neutro (Figura 3.19c) ao decorrer dos 20 dias. Em contrapartida, quando a superfície foi exposta sob mesmas condições sem o revestimento polimérico, a partir do 3º dia observa-se a solução em pH ácido (Figura 3.19b) com coloração levemente amarelada, indicando o início da oxidação do material (superfície metálica); este fenômeno fica mais evidente na solução com pH neutro (Figura 3.19d), em que logo no primeiro dia observa-se a variação

da coloração da solução e indícios de oxidação na superfície metálica. Além disso, nota-se que mesmo após o final do experimento, o polímero ainda continuou luminescente; como pode ser visualizado na Figura 3.20.

Figura 3.20- Superfícies metálicas recobertas com o polímero PGSO-1Im-1 e sem recobrimento imersas em água por 20 dias e expostas a luz UV (370 nm).



Fonte: da autora

3.4. Conclusão

A partir de dois monômeros derivados do óleo de uva, foram sintetizados polímeros renováveis com elevado grau de intercrossamento. Foi demonstrado que a reação de polimerização entre o óleo de uva epoxidado e o óleo de uva maleinizado, sem a utilização de nenhum catalisador, demanda 3 h a 170 °C para proporcionar elevados valores de conversão monomérica a polímeros. No entanto, utilizando-se o 1-metilimidazol como catalisador na reação, o tempo demandado decai para 2 h e a temperatura de polimerização para 150 °C. Neste capítulo foi demonstrado que o 1-metilimidazol foi mais seletivo e interagiu melhor com o sistema monomérico do que os demais catalisadores testados (imidazol e 2-metilimidazol), resultado associado à formação do complexo ativado entre o catalisador e o anidrido presente no monômero maleinizado. Sugere-se que a ocorrência deste complexo seja favorecida com o 1-metilimidazol por este encontrar-se no estado líquido a temperatura ambiente, proporcionando maior homogeneização na mistura monomérica. Demonstrou-se por testes qualitativos que a ativação pelo catalisador ocorre majoritariamente no anidrido (grupo reacional do óleo de uva maleinizado) e não pelo epóxido (grupo reacional do óleo de uva epoxidado), como descrito por diversas literaturas para outros sistemas epóxido/anidrido. Além disso, foi verificado que a diminuição da entalpia e da temperatura de pico de polimerização do

(observados nas curvas DSC) são proporcionais ao aumento da quantidade de catalisador no meio reacional. Tais efeitos podem ser associados ao favorecimento da reação de esterificação e diminuição da reação de esterificação (proporcionada pela autopolimerização do monômero epoxidado). Comparando-se os polímeros sintetizados sem a presença de catalisador, com aqueles obtidos utilizando-se 2 mol% e 5mol% de catalisador, notou-se que os dois últimos apresentaram maior temperatura de estabilidade térmica; o que pode ser associado ao maior intercruzamento das cadeias monoméricas proporcionado pela utilização do catalisador. No entanto, comparando-se as curvas TG/DTG-DTA dos polímeros obtidos utilizando-se 1 ou 5 mol% de 1-metilimidazol, não foi observada diferença significativa nos perfis térmicos. Resultados similares foram obtidos a partir das propriedades mecânicas: a utilização de catalisador proporcionou melhores propriedades sem diferenças significativas entre as amostras com catalisador. Logo, a partir de tais resultados e buscando-se um material polimérico com menor custo, determinou-se que utilizar apenas 1 mol% de catalisador na reação de polimerização é suficiente para a melhoria das propriedades finais do polímero (quando comparado ao sistema sem catalisador), mesmo ocorrendo ambas as reações de esterificação e eterificação ao decorrer da polimerização. A partir dos resultados das caracterizações espectroscópica, térmica, mecânica, e morfológica, realizou-se os estudos de luminescência e de hidrofobicidade do material polimérico; os quais levaram a sugestão de aplicação deste na área de revestimento de superfícies devido ao seu elevado grau de intercruzamento, elevada estabilidade térmica, transições vítreas em temperaturas subambientes, superfície homogênea e hidrofobicidade comparáveis aos de materiais utilizados neste campo tecnológico. Logo, os materiais poliméricos sintetizados e caracterizados no presente trabalho apresentam potencial alternativo à materiais para recobrimentos derivados de poliuretanas sintetizadas a partir de isocianatos (um campo tecnológico também em ascensão). Ademais, o material obtido pode ser utilizado para aplicações que demandem luminescência sob a luz UV, visto que ele apresenta fluorescência quando excitado nesta região do espectro.

3.5. Referências

[1] PLASTIC EUROPE. **Plastic the Facts 2021**. Disponível em: <https://plasticseurope.org/wpcontent/uploads/2021/12/Plastics-the-Facts-2021-web-final.pdf>. Acesso: 22 Feb. 2022.

- [2] SARDON, H.; DOVE, P.A. Plastics recycling with a difference: A novel plastic with useful properties can easily be recycled again and again. **Science**, v. 360, p. 380–381, 2018. Disponível em: <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.aat4997>
- [3] GEYER, R.; JAMBECK, J. R.; LAW, K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made. **Science Advances**, v. 3, n. 7, p. 3–8, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>
- [4] HAM, Y. R.; *et. al.* A comparison of some imidazoles in the curing of epoxy resin. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 16, no. 4, p. 556–559, 2010. DOI 10.1016/j.jiec.2010.03.022.
- [5] HART, K. R.; SOTTOS, N. R.; WHITE, S. R. Repeatable self-healing of an epoxy matrix using imidazole initiated polymerization. **Polymer**, v. 67, p. 174–184, 2015. DOI 10.1016/j.polymer.2015.04.068.
- [6] MUSTAPHA, R.; *et. al.* Vegetable oil-based epoxy resins and their composites with bio-based hardener: a short review. **Polymer-Plastics Technology and Materials**, v. 58, n.º. 12, p. 1311–1326, 2019. DOI 10.1080/25740881.2018.1563119
- [7] BARABANOVA, A. I.; *et. al.* Curing cycloaliphatic epoxy resin with 4-methylhexahydrophthalic anhydride: Catalyzed vs. uncatalyzed reaction. **Polymer**, v. 178, no. April, p. 121590, 2019. DOI 10.1016/j.polymer.2019.121590.
- [8] KAVALLI, T.; WOLF, R.; OZEN, S.; LALEVÉE, J. Comparison of Pure Epoxy vs. Epoxy-Anhydride Photopolymerization. **European Polymer Journal**, v. 166, no. December 2021, p. 111031, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111031>.
- [9] RYZHAKOV, D.; *et. al.* Organo-catalyzed/initiated ring opening co-polymerization of cyclic anhydrides and epoxides: An emerging story. **Polymer Chemistry**, v. 12, no. 20, p. 2932–2946, 2021. <https://doi.org/10.1039/d1py00020a>.
- [10] LIANG, X.; TAN, F.; ZHU, Y. Recent Developments in Ring-Opening Copolymerization of Epoxides With CO₂ and Cyclic Anhydrides for Biomedical Applications. **Frontiers in Chemistry**, v. 9, no. April, p. 1–20, 2021. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.647245>.
- [11] TODOROVIC, A.; *et. al.* Curing of epoxidized linseed oil: Investigation of the curing reaction with different hardener types. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 138, no. 16, p. 1–13, 2021. <https://doi.org/10.1002/app.50239>.
- [12] SHAFIQ, M. D.; ISMAIL, H. The effect of epoxidized vegetable oil and phthalic anhydride as compatibilizers on properties of rubber seed shell/polypropylene composites. **Iranian Polymer Journal (English Edition)**, v. 30, no. 6, p. 547–557, 2021. DOI 10.1007/s13726-021-00911-2.
- [13] DINU, R.; BRIAND, N.; MIJA, A. Influence of Keratin on Epoxidized Linseed Oil Curing and Thermoset Performances. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 9, no. 46, p. 15641–15652, 2021. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c06112>.
- [14] HEGDE, M. B.; *et; al.* Reduced graphene oxide-epoxidized linseed oil nanocomposite: A highly efficient bio-based anti-corrosion coating material for mild

steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 159, p. 106399, 2021. DOI 10.1016/j.porgcoat.2021.106399.

[15] CLARK, A. J.; ROSS, A. H.; BON, S. A. F. Synthesis and Properties of Polyesters from Waste Grapeseed Oil: Comparison with Soybean and Rapeseed Oils. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 25, no. 1, p. 1–10, 2017. <https://doi.org/10.1007/s10924-016-0883-3>.

[16] FOMBUENA, V.; *et. al.* Maleinized linseed oil as epoxy resin hardener for composites with high bio content obtained from linen byproducts. **Polymers**, v. 11, no. 2, 2019. <https://doi.org/10.3390/polym11020301>.

[17] SAMPER, M. D.; *et. al.* Properties of biobased epoxy resins from epoxidized linseed oil (ELO) crosslinked with a mixture of cyclic anhydride and maleinized linseed oil. **Express Polymer Letters**, v. 13, no. 5, p. 407–418, 2019. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2019.34>.

[18] SIGMA-ALDRICH. **1-Methylimidazole**. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/aldrich/m50834>. Acesso: 14 feb. 2022.

[19] SIGMA-ALDRICH. **2-Methylimidazole**. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/aldrich/m50850>. Acesso: 14 feb. 2022.

[20] di MAURO, C.; *et. al.* Enhancing the Recyclability of a Vegetable Oil-Based Epoxy Thermoset through Initiator Influence. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 8, no. 20, p. 7690–7700, 2020.

[21] TRAN, T. N.; MAURO, C. Di; GRAILLOT, A.; MIJA, A. Chemical Reactivity and the Influence of Initiators on the Epoxidized Vegetable Oil/Dicarboxylic Acid System. **Macromolecules**, v. 53, no. 7, p. 2526–2538, 2020. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b02700>.

[22] DONG, J.; *et. al.* Bio-based healable non-isocyanate polyurethanes driven by the cooperation of disulfide and hydrogen bonds. **Polymer Chemistry**, v. 11, n^o. 47, p. 7524–7532, 2020. <https://doi.org/10.1039/d0py01249a>.

[23] CALLISTER Jr., W.; RETHWISCH, D. G. Características, aplicações e processamento dos polímeros. *In: Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução*. Tradução: Sergio M. S. Soares, 8^a ed. Rio de Janeiro: LTC, 2015. p. 486-533.

[24] LIU, X.; *et. al.* Fully Bio-Based Polyhydroxyurethanes with a Dynamic Network from a Terpene Derivative and Cyclic Carbonate Functional Soybean Oil. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 9, no. 11, p. 4175–4184, 2021. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c00033>.

[25] IONASHIRO, M.; CAIRES, F.J.; GOMES, D.J.C. **Giolito: Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial**. 2^a ed. São Paulo: Giz Editorial, 2014.

[26] ALTUNA, F. I.; *et. al.* Effect of an anhydride excess on the curing kinetics and dynamic mechanical properties of synthetic and biogenic epoxy resins. **International Journal of Polymer Science**, 2019. <https://doi.org/10.1155/2019/5029153>.

- [27] LEENA, K.; SOUMYAMOL, P. B.; BABY, M.; SURAJ, S.; RAJEEV, R.; MOHAN, D. S. Non-isothermal cure and decomposition kinetics of epoxy–imidazole systems. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 130, no. 2, p. 1053–1061, 2017. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6410-5>.
- [28] MAHENDRAN, A. R.; WUZELLA, G.; KANDELBAUER, A.; AUS, N. Thermal cure kinetics of epoxidized linseed oil with anhydride hardener. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 107, no. 3, p. 989–998, 2012. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1585-7>.
- [29] COUTURE, G.; *et al.* Limonene-based epoxy: Anhydride thermoset reaction study. **Molecules**, v. 23, no. 11, 2018. <https://doi.org/10.3390/molecules23112739>.
- [30] MAROTTA, A.; *et al.* Curing Behavior and Properties of Sustainable Furan-Based Epoxy/Anhydride Resins. **Biomacromolecules**, v. 20, no. 10, p. 3831–3841, 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.9b00919>.
- [31] KUMAR, S.; *et al.* Epoxidized Soybean Oil-Based Epoxy Blend Cured with Anhydride-Based Cross-Linker: Thermal and Mechanical Characterization. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 56, no. 3, p. 687–698, 2017. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b03879>.
- [32] PARAMARTA, A.; WEBSTER, D. C. Bio-based high performance epoxy-anhydride thermosets for structural composites: The effect of composition variables. **Reactive and Functional Polymers**, v. 105, p. 140–149, 2016. DOI 10.1016/j.reactfunctpolym.2016.06.008.
- [33] LÓPEZ-BARAJAS, F.; *et al.* Curing kinetics of diglycidyl ether of Bisphenol-A epoxy system using a tertiary amine, through the study of its rheometric characteristics. **Polymer Testing**, v. 73, no. September 2018, p. 346–351, 2019. DOI 10.1016/j.polymertesting.2018.11.043.
- [34] EKBRANT, B. E. F.; SKOV, A. L.; DAUGAARD, A. E. Epoxy-Rich Systems with Preference for Etherification over Amine-Epoxy Reactions for Tertiary Amine Accelerators. **Macromolecules**, v. 54, no. 9, p. 4280–4287, 2021. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c02630>.
- [35] GAGLIERI, C.; *et al.* Thermal behavior of some cyclic anhydrides: an important characterization for synthesis in the polymer field. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, no. 0123456789, 2022. DOI 10.1007/s10973-022-11213-x.
- [36] MAURI, A. N.; RICCARDI, C. C. The effect of epoxy excess on the kinetics of an epoxy-anhydride system. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 85, no. 11, p. 2342–2349, 2002. <https://doi.org/10.1002/app.10867>.
- [37] PARK, W. H.; LEE, J. K.; KWON, K. J. Cure behavior of an epoxy-anhydride-imidazole system. **Polymer Journal**, v. 28, no. 5, p. 407–411, 1996. <https://doi.org/10.1295/polymj.28.407>.
- [38] FALCO, G.; SBIRRAZZUOLI, N.; MIJA, A. Biomass derived epoxy systems: From reactivity to final properties. **Materials Today Communications**, v. 21, no. October, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.100683>. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c01419>.

- [39] DOMINICI, F.; *et. al.* Improved toughness in lignin/natural fiber composites plasticized with epoxidized and maleinized linseed oils. **Materials**, v. 13, no. 3, 2020. <https://doi.org/10.3390/ma13030600>.
- [40] ALARCON, R. T.; *et. al.* A new acrylated monomer from macaw vegetable oil that polymerizes without external photoinitiators. **Journal of Polymer Research**, v. 28, p. 425-437, 2021. <https://doi.org/10.1007/s10965-021-02787-5>
- [41] ALARCON, R. T.; *et. al.* AIE Effect by Oxygen Clustering in Vegetable Oil-Based Polymers. **ChemistrySelect**, v. 6, no. 31, p. 7838–7844, 2021. <https://doi.org/10.1002/slct.202100889>.
- [42] NOÈ, C.; *et. al.* New UV-Curable Anticorrosion Coatings from Vegetable Oils. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 306, no. 6, p. 1–11, 2021. <https://doi.org/10.1002/mame.202100029>.
- [43] PAWLAK, F.; *et. al.* Effect of different compatibilizers on injection-molded green fiber-reinforced polymers based on poly(lactic acid)-maleinized linseed oil system and sheep wool. **Polymers**, v. 11, no. 9, 2019. <https://doi.org/10.3390/polym11091514>.

Conclusão Geral

O presente trabalho utilizou o óleo de uva para a produção de monômeros e materiais poliméricos que podem ser aplicados em distintos campos tecnológicos. O óleo de uva, é uma matéria-prima relativamente barata, já que é um dos subprodutos das indústrias de suco de uva e de vinho. Logo, aqui foi apresentado rotas viáveis para agregar valor a um resíduo da indústria de alimentos.

As rotas sintéticas utilizadas para a produção dos monômeros, bem como a produção dos polímeros podem ser consideradas vantajosas em relação àquelas descritas na literatura em escala laboratorial, visto que sempre que possível as etapas de síntese foram otimizadas buscando-se diminuir o tempo, consumo energético e reagentes necessários. Além disso, buscou-se utilizar métodos de síntese, purificação e utilização de reagentes que fossem relativamente de fácil acesso e apresentassem custo relativamente baixo, sendo o mais verde possível; tais fatores foram levados em consideração para que uma possível transposição da escala laboratorial para a escala industrial possa ser futuramente considerada para a produção destes materiais.

Os monômeros produzidos neste trabalho podem ser utilizados nas sínteses de outros materiais poliméricos, tais como intercruzados com poliois, poliois, aminas, e etc. Muitos dos polímeros resultantes podem apresentar propriedades *self-healing* (autorregeneração) ou efeito memória, além da possível fluorescência. Ainda há a possibilidade de utilizar estes monômeros em resinas para impressoras 3D, para a produção de novos materiais renováveis a partir da fotopolimerização.

Como consequência, os dados aqui apresentados corroboram com a ascensão da produção de biopolímeros que possam apresentar propriedades similares àqueles que são de origem fóssil, podendo atuar como uma alternativa aos materiais poliméricos não renováveis.

Apêndice I- Titulações

Todas as titulações foram realizadas em triplicata e utilizando-se uma bureta automática Difitrate Pro (Jencons). Os procedimentos apresentados pelas normas técnicas utilizadas no presente trabalho, expressam seus resultados em concentração normal, ou não expressam as concentrações das soluções utilizadas. Logo, aqui serão mostrados os valores em concentração molar (mol L^{-1}). Os valores mostrados podem variar de acordo com a pureza dos reagentes utilizados.

Determinação do índice de iodo (IV)

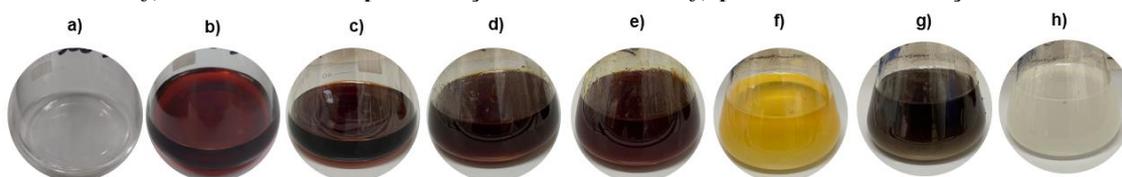
A titulação foi realizada seguindo-se a norma ASTM D5554-15. Reagentes utilizados: solução de Wijs, amido solúvel (de batata), ácido salicílico, tiosulfato de sódio pentahidratado ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), carbonato de sódio (Na_2CO_3) e iodeto de potássio (KI).

Soluções utilizadas:

- Solução Wijs (iodo-cloro em ácido acético);
- Iodeto de potássio (KI): preparou-se uma solução aquosa $0,90 \text{ mol L}^{-1}$
- Indicador de amido: preparou-se uma solução 1% m/m de amido solúvel (batata) em água destilada. Pesou-se 2,5 g de amido e solubilizou-se em uma pequena quantidade de água destilada (aproximadamente 20 mL) e agitou para completa solubilização. Esse volume foi transferido para um balão volumétrico de 250 mL e adicionou-se água destilada (previamente fervida e deixada resfriar) até completar o volume do balão. Após a transferência do volume para o frasco de armazenamento adicionou-se 0,3125 g (1,25 g/mL) de ácido salicílico.
- Tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$): preparou-se uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A solução foi preparada em água destilada previamente fervida e resfriada (para a remoção de CO_2) e adicionou-se Na_2CO_3 (0,1 mg/mL). A norma recomenda a titulação de tiosulfato de sódio com de dicromato de potássio (0,1 N); no entanto, devido a toxicidade dos resíduos com cromo, utilizou-se iodato de potássio com excesso de iodeto de potássio em meio ácido (adicionado em cada erlenmeyer 5 mL de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$).

Metodologia: Em um erlenmeyer pesou-se 0,2 g da amostra e após a adição de 10 mL de clorofórmio (Figura AII.1a) e de 25 mL da solução de Wijs (Figura AII.1b), o sistema foi agitado, tampado e mantido em ambiente escuro por 2 h (Figura AII-1c). Em seguida, adicionou-se 20 mL da solução aquosa de KI (Figura AII-1d), seguida da adição de 10 mL de água destilada ao sistema (Figura AII-1e). Após cada adição o sistema foi sempre agitado. A solução do erlenmeyer foi então titulada com uma solução aquosa 0,1 mol L⁻¹ de Na₂S₂O₃ (previamente padronizada com KIO₃) até apresentar coloração amarela clara (Figura AII-1f). Neste ponto adicionou-se o indicador de amido (Figura AII-1g) e continuou-se a titulação até a solução perder a coloração e não ter indicativo da presença de aglomerados pretos-azulados (Figura AII-1h). Uma solução “branco” deve ser preparada e titulada nas mesmas condições das soluções com as amostras, exceto pela adição da amostra.

AI.1- Exemplo genérico da variação da coloração da solução no erlenmeyer (contendo o óleo vegetal, neste caso o de uva) ao decorrer da titulação para determinação o índice de iodo. *a)* óleo solubilizado em clorofórmio, *b)* após a adição da solução de Wijs, *c)* após 2 h no escuro, *d)* após adição de KI, *e)* após adição de Na₂S₂O₃ imediatamente antes de adicionar-se o indicador, *f)* imediatamente após a adição do indicador e *g)* ponto final da titulação.



Fonte: da autora

Determinação do índice de peróxido (PV)

A titulação foi realizada seguindo-se a norma AOCS Cd 8-53 (*Peroxide value acetic-acid- chloroform method*). Reagentes: ácido acético glacial, clorofórmio, tiosulfato de sódio, iodeto de potássio, indicador de amido.

Soluções utilizadas:

➤ Iodeto de potássio (KI), tiosulfato de sódio 0,1 mol L⁻¹, solução indicador de amido são as mesmas preparadas na titulação para determinação do índice de iodo.

Metodologia: Em um erlenmeyer pesou-se aproximadamente 5,0 g da amostra e adicionou-se 25 mL de uma solução ácido acético: clorofórmio (3:2 v/v) e agitou-se o sistema, resultando em uma solução levemente amarelada (dependendo da coloração da amostra). Em seguida, adicionou-se 0,5 mL da solução saturada de KI e agitou-se por pelo menos 1 min (a solução deve ficar amarelo forte (amarelo ocre). 30 mL de água

destilada foram adicionadas ao sistema, o qual foi agitado e então titulado com a solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (previamente padronizada) até atingir coloração amarelo claro. Adicionou-se 2-5 gotas da solução de indicador e então prosseguiu-se com a titulação até desaparecimento da cor azul da solução. Necessário realizar um branco (erlenmeyer com todos as espécies supracitadas exceto a amostra), em que é esperado não gastar mais do que 0,1 mL de tiosulfato de sódio, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

Determinação do índice de acidez (FFA)

A titulação foi realizada seguindo-se a norma AOCS 3d 63 com adaptações. Reagentes: álcool isopropílico, tolueno, hidróxido de sódio (NaOH) e fenolftaleína.

Metodologia: Em um erlenmeyer pesou-se aproximadamente 5,0 g de óleo (se não for utilizado bureta automática deve-se pesar uma massa maior, que dependerá da precisão da bureta utilizada). A amostra foi solubilizada em uma solução tolueno: álcool isopropílico (1:1 v/v) e foi então titulada com uma solução de NaOH de álcool isopropílico $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. Até observação da coloração levemente rosa na solução. Um branco (erlenmeyer com as mesmas espécies supracitada sem a amostra) foi titulada sob mesmas condições.

Determinação da quantidade de epóxido na amostra de óleo epoxidado

A titulação foi realizada seguindo-se a norma ASTM D1652-11. Reagentes utilizados: hidrogenofalato de potássio (KPH), anidrido acético, ácido acético glacial, violeta cristal, brometo de tetraetilamônio (TEAB) e ácido perclórico (HClO_4 , $\tau = 72\%$). A norma recomenda a utilização de HClO_4 ($\tau = 60\%$); logo, os volumes aqui mencionados são distintos daqueles indicados na norma.

Soluções utilizadas:

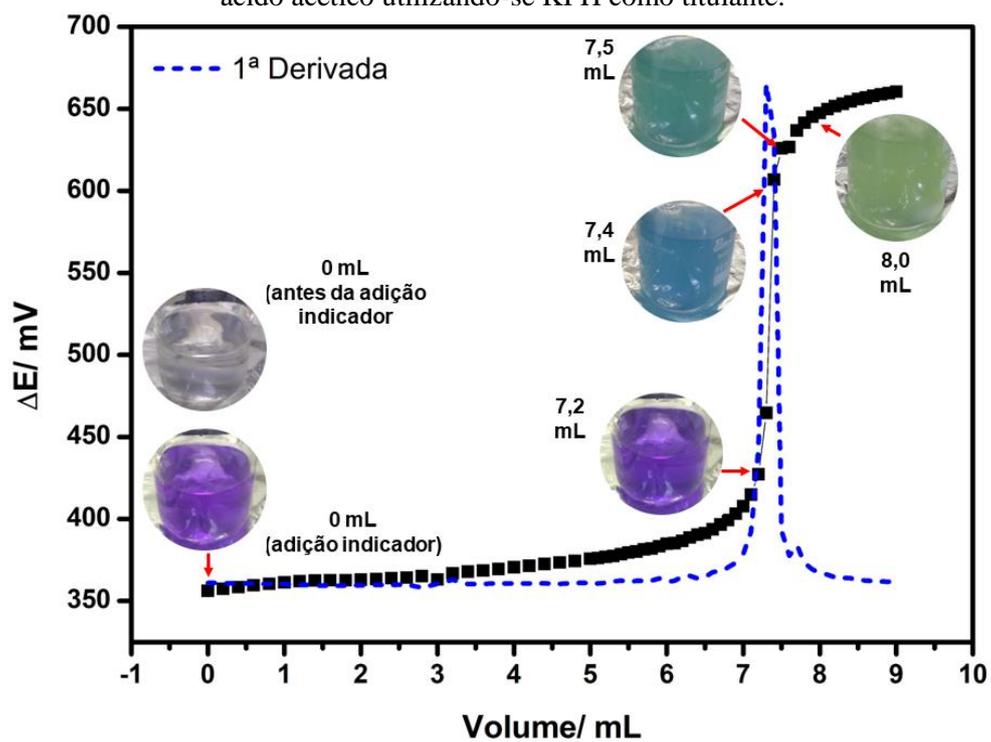
- Solução de violeta cristal (Indicador): preparou-se uma solução 1% m/m de violeta cristal em ácido acético;
- Solução TEAB: preparou-se uma solução 25% m/V em ácido acético (soluto dissolvido sob agitação constante);
- Preparo da HClO_4 em ácido acético: A solução comercial (aquosa) de HClO_4 ($\tau = 72\%$) foi titulada com NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (previamente padronizado com KPH) e obteve-se uma concentração igual a $11,87 \pm 0,02 \text{ mol L}^{-1}$. Então, realizou-se os cálculos

para obter uma solução diluída de HClO_4 em ácido acético $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Em um balão volumétrico de 250,0 mL adicionou-se 70 mL de ácido acético glacial e então o volume calculado de HClO_4 (2,10 mL) e misturou-se. Adicionou-se então 5,5 mL de anidrido acético (cuidadosamente) e agitou-se novamente o sistema (também cuidadosamente). Após alguns minutos, o menisco do balão foi aferido com ácido acético glacial. O sistema foi deixado em repouso por uma noite.

A padronização da solução foi realizada com KPH. Em um erlenmeyer pesou-se aproximadamente 0,1 g de KPH, adicionou-se 20,0 mL de ácido acético glacial e aqueceu-se a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ até completa solubilização. Após o resfriamento do sistema, adicionou-se 3-5 gotas da solução do indicador violeta cristal e foi iniciada a titulação até observar-se a mudança da coloração de roxo para azul-esverdeado. Como não era conhecido as colorações associadas, realizou-se uma titulação potenciométrica para padronizar a variação da cor, o resultado pode ser visualizado na Figura AII.2.

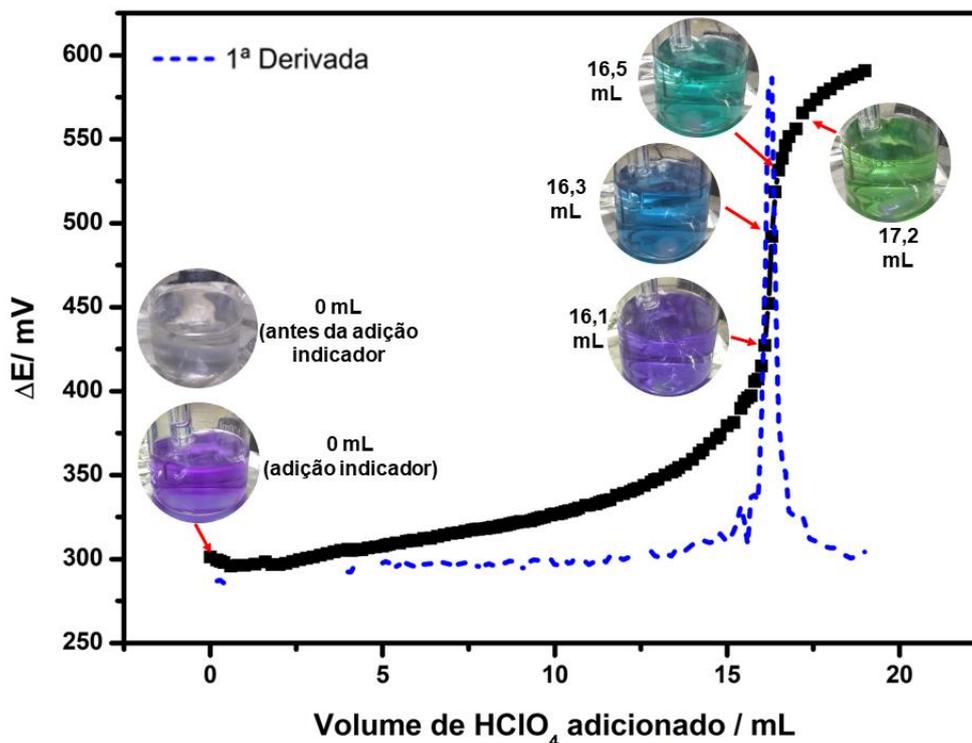
Metodologia para titulação da amostra de óleo epoxidado: Em um erlenmeyer foram adicionados 0,5 g da amostra, 10,0 mL de CHCl_3 (a norma recomenda a utilização de diclorometano; no entanto, este é menos recomendado pela Química Verde e a utilização de clorofórmio não afetou o resultado final). Adicionou-se ao meio 10,0 mL da solução de TEAB e por fim 3-5 gotas da solução de indicador violeta cristal. Após cada adição o sistema foi sempre agitado. A solução foi então titulada com a solução de HClO_4 em ácido acético, previamente padronizada ($0,108 \pm 0,002 \text{ mol L}^{-1}$). A Figura AII.3 mostra a variação da coloração da solução titulada ao passo que o volume da solução titulante era adicionado.

AI.2- Curva de titulação potenciométrica obtida para a padronização da solução HClO_4 em ácido acético utilizando-se KPH como titulante.



Fonte: da autora

AI.3- Curva de titulação potenciométrica obtida para a determinação da quantidade de epóxido presente na amostra de óleo epoxidado utilizando-se HClO_4 como titulante.

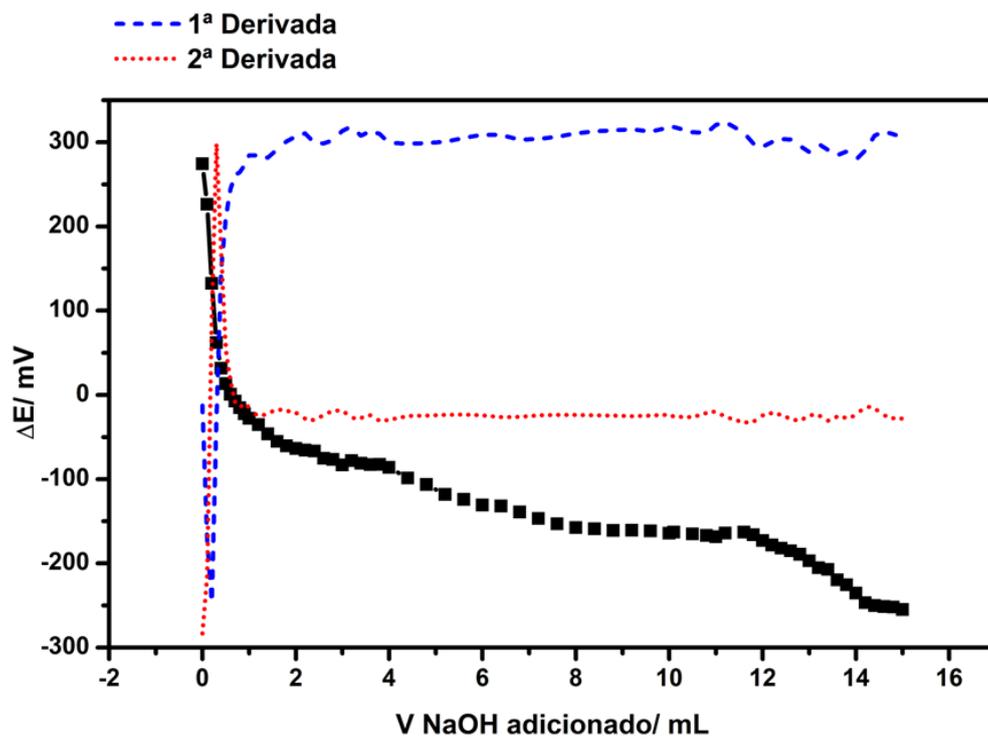


Determinação da quantidade de anidrido na amostra de óleo maleinizado

A titulação realizada é uma reação de neutralização. A coloração do óleo maleinizado depende muito da quantidade de anidrido incorporada; logo, a coloração da solução titulada pode variar e conseqüentemente a coloração observada do indicador também. A titulação do óleo de uva maleinizado foi realizada sem a utilização de indicadores; no entanto, caso deseje-se utilizar algum indicador, recomenda-se a calibração da coloração da solução em função da variação do potencial da amostra.

Em um erlenmeyer pesou-se 0,4 g de óleo maleinizado e então a amostra foi completamente solubilizada em 30,0 mL de acetona (necessário agitar). Adicionou-se 1 mL de água destilada, agitou-se novamente e o sistema foi aquecido em uma chapa de aquecimento a 70 °C por 30 minutos (para a hidrólise do anidrido). Após o resfriamento, a solução foi titulada com uma solução aquosa de NaOH 0,1 mol L^{-1} (previamente padronizada com KPH). A Figura AII.4 exhibe a curva potenciométrica da titulação, bem como a variação da coloração do sistema.

AI.4- Curva potenciométrica obtida para a titulação do óleo maleinizado sem a presença de indicador e utilizando-se NaOH como solução titulante.



Fonte: da autora

Apêndice II- referente ao Capítulo 2

Figura AII.1- Regressão linear para determinação da viscosidade do GSO em diferentes temperaturas.

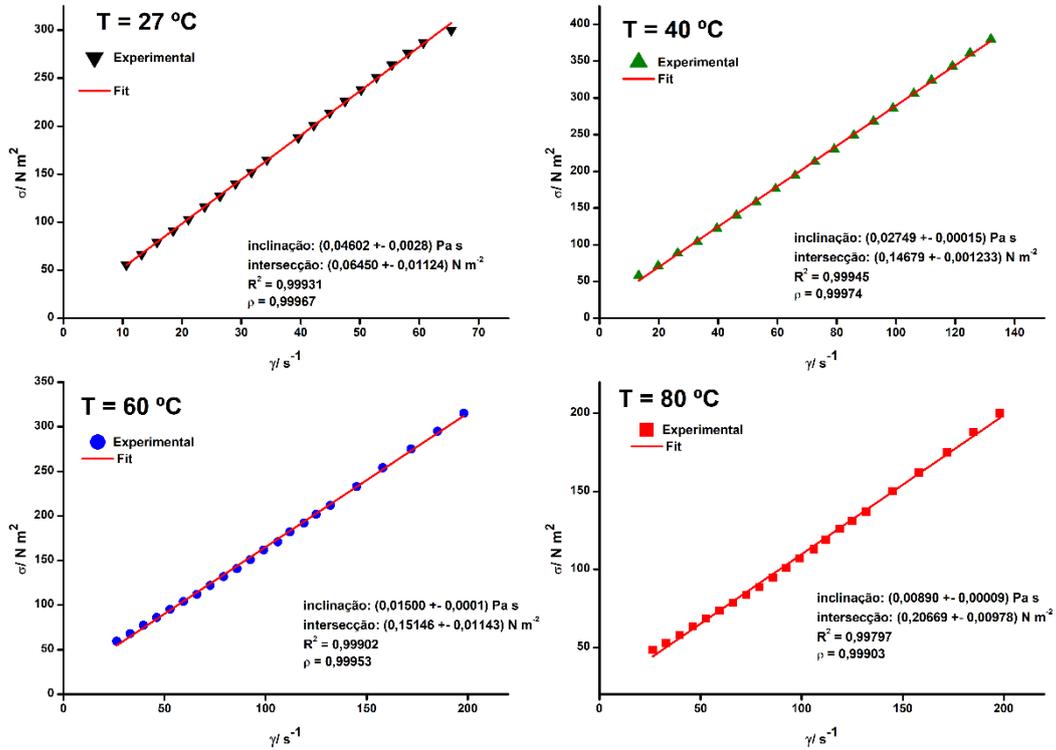


Figura AII.2 Regressão linear para determinação da viscosidade do EGSO em diferentes temperaturas.

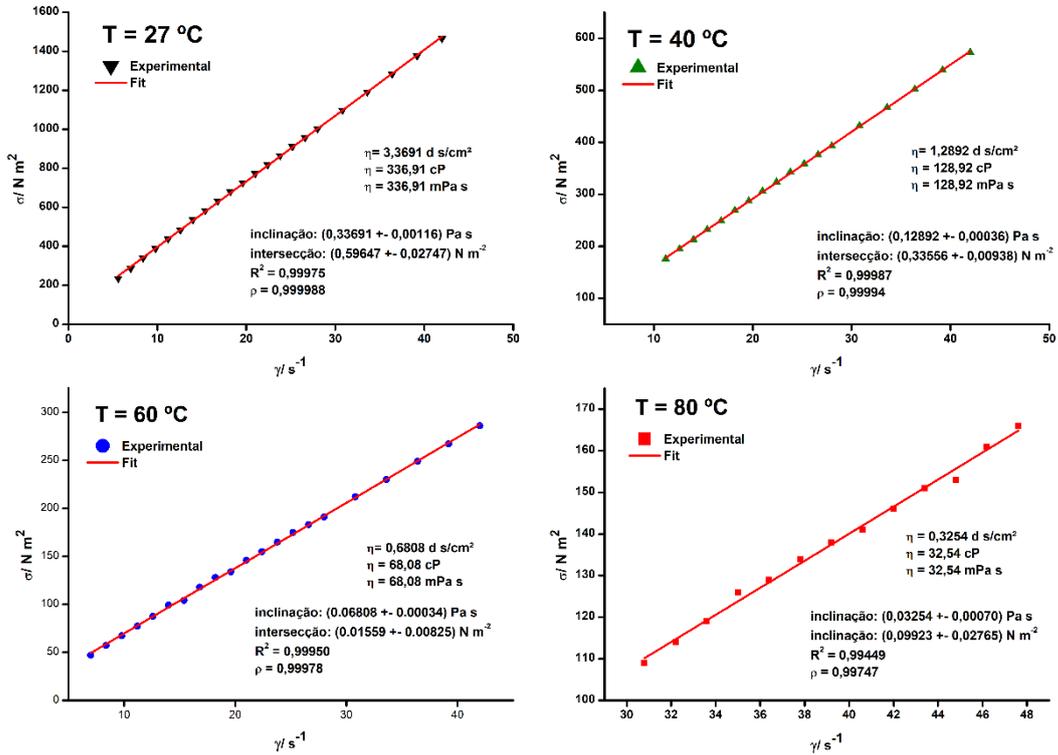
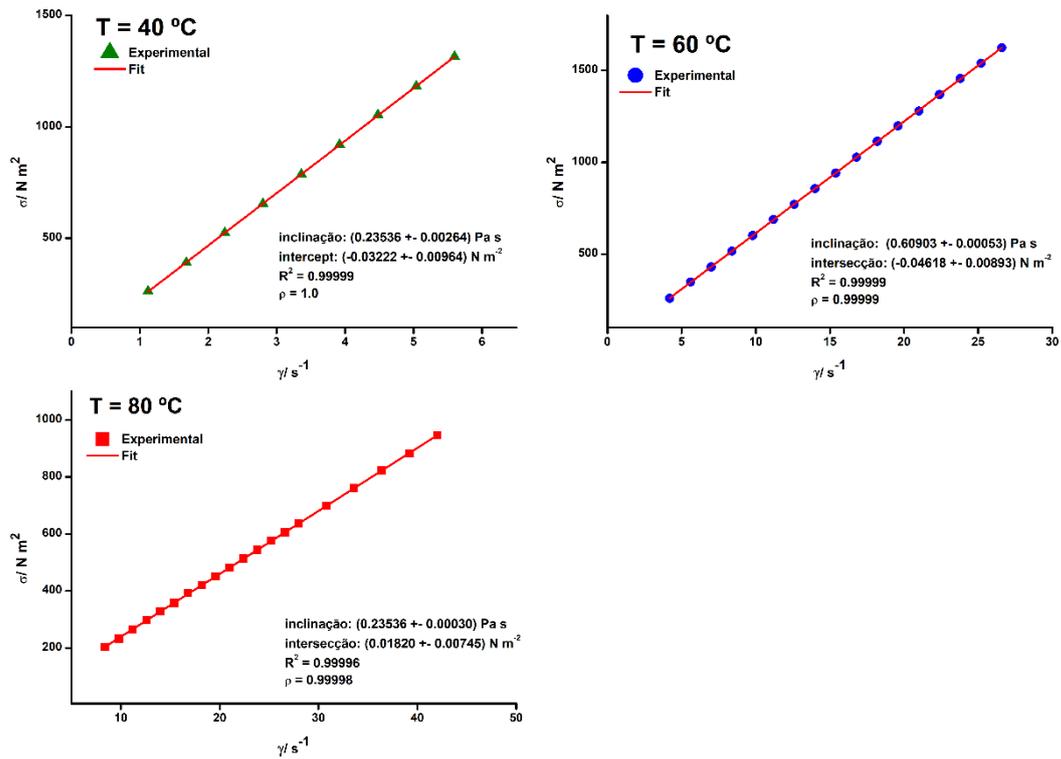
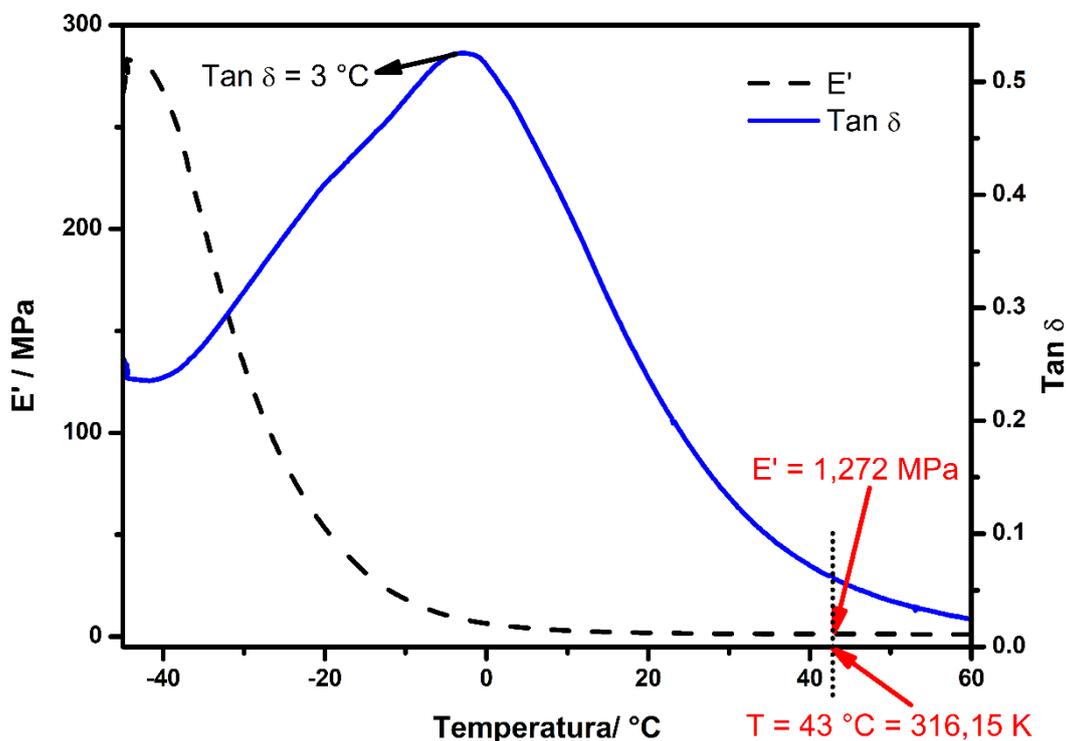


Figura AII.3 Regressão linear para determinação da viscosidade do MGSO em diferentes temperaturas.



Apêndice III- referente ao Capítulo 3

Figura AIII. 1 Exemplo de como determinar as variáveis utilizadas na equação do cálculo da densidade de inter cruzamento (ν).



$$\nu = \frac{E'}{3RT} \quad \text{Eq. (3.1)}$$

Em que, ν : é a densidade de inter cruzamento das cadeias poliméricas;

T (K): é calculada como $\text{Tan } \delta + 40 \text{ K}$ (temperatura na região borrachosa),

E' é o módulo de perda na região borrachosa (determinada na temperatura T);

R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

Assumindo os valores na Figura A2.1, tem-se:

$$\nu = \frac{(1,272 \times 10^6 \text{ Pa})}{3 \left(8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}}\right) (316,15 \text{ K})} = 161,3 \text{ mol m}^{-3}$$

Figura AIII.2 Exemplo genérico da determinação das variáveis “tensão de ruptura”, “alongamento de ruptura”, “módulo de Young” e “tenacidade” a partir de uma curva “tensão vs deformação”.

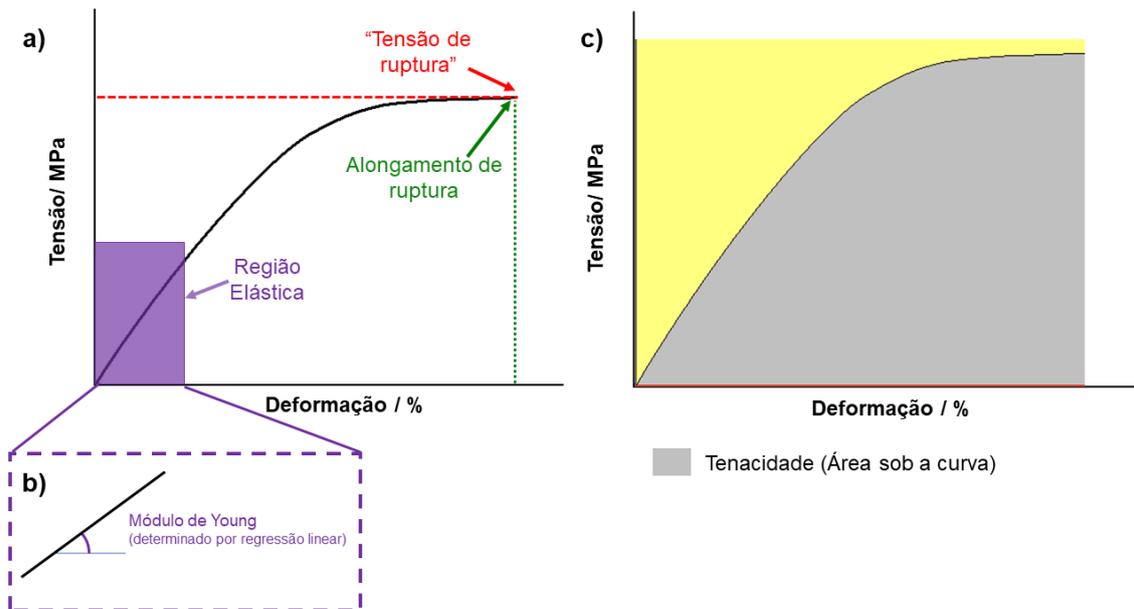
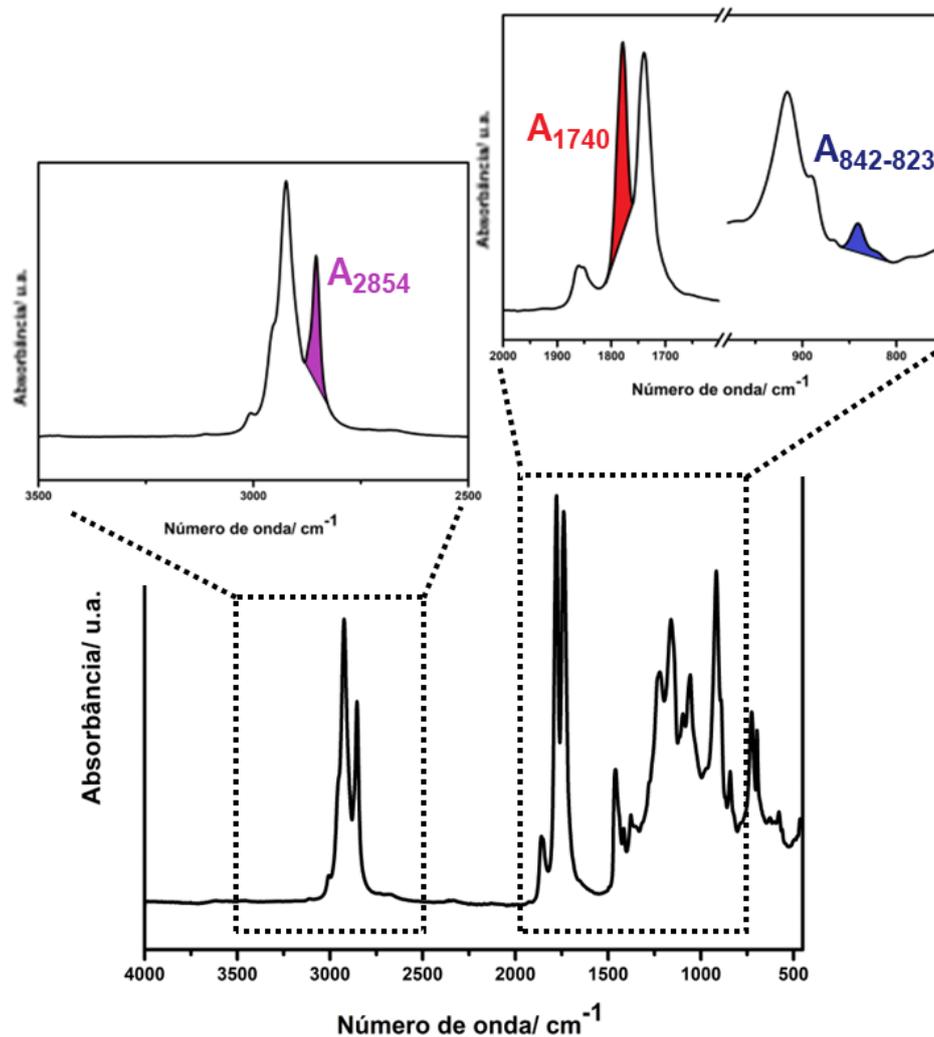


Figura AIII.3 Espectro MIR representativo da mistura monomérica EGSO/MGSO entre 4000 e 400 cm^{-1} e as magnificações das regiões utilizadas para o cálculo das conversões dos grupos epóxidos (CE%) e anidridos (CA%).



$$\text{CE}\% = \left\{ 1 - \left[\left(\frac{A_{842-823}}{A_{2854}} \right)_{t=X} / \left(\frac{A_{842-823}}{A_{2854}} \right)_{t=0} \right] \right\} \times 100 \quad \text{Eq. (3.2)}$$

$$\text{CA}\% = \left\{ 1 - \left[\left(\frac{A_{1780}}{A_{2854}} \right)_{t=X} / \left(\frac{A_{1780}}{A_{2854}} \right)_{t=0} \right] \right\} \times 100 \quad \text{Eq. (3.3)}$$

Em que, 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);

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);

A_{2854} : é a área da banda centrada em 2854 cm^{-1} referente ao estiramento C-H dos grupos metilenos.

Os termos associados ao termo “ $t = 0$ ” são referentes ao tempo zero de reação; ou seja, da mistura monomérica. Enquanto os termos associados ao termo “ $t = x$ ” são referentes ao tempo x de polimerização. Exemplo, se a conversão foi calculada após 1 h de polimerização, $t = 1$.

Figura AIII.4 Espectros MIR obtidos da mistura monomérica (tempo = 0 h) e dos produtos obtidos pelo aquecido a $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ por diferentes tempos.

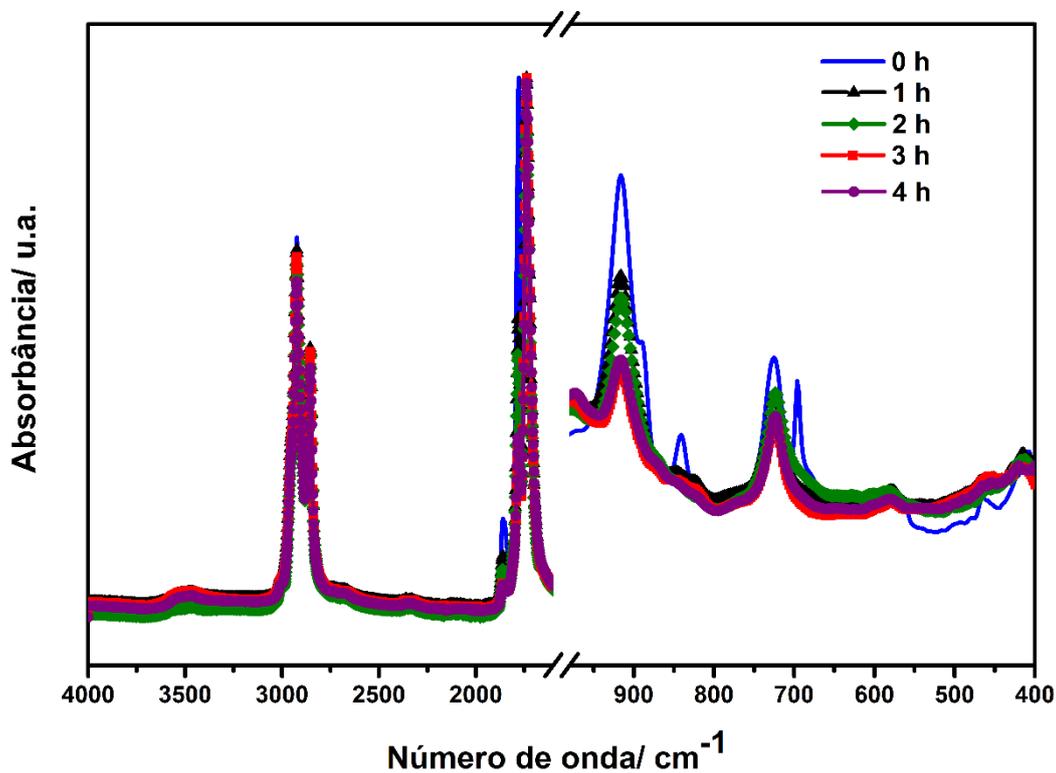


Figura AIII.5 Curva DSC do 2Im.

