



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE BAURU – FACULDADE DE CIÊNCIAS

RAFAEL TURRA ALARCON

**DESENVOLVIMENTO DE NOVAS APLICAÇÕES PARA O GLICEROL, VISANDO
OBTENÇÃO DE MATERIAIS DE INTERESSE TECNOLÓGICO**

Bauru
2018



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE BAURU – FACULDADE DE CIÊNCIAS



POSMAT
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

RAFAEL TURRA ALARCON

**DESENVOLVIMENTO DE NOVAS APLICAÇÕES PARA O GLICEROL, VISANDO
OBTENÇÃO DE MATERIAIS DE INTERESSE TECNOLÓGICO**

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

Bauru

2018

Alarcon, Rafael Turra.

Desenvolvimento de novas aplicações para o glicerol, visando obtenção de materiais de interesse tecnológico/ Rafael Turra Alarcon, 2018. 180 f. : il.

Orientador: Gilbert Bannach

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

1.Glicerol 2. Química verde 3. Biomassa.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Bauru

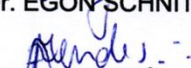


ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE RAFAEL TURRA ALARCON, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 23 dias do mês de fevereiro do ano de 2018, às 14:00 horas, no(a) Sala 2 do prédio da Pós-graduação - Faculdade de Ciências, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. GILBERT BANNACH - Orientador(a) do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências - UNESP - Bauru, Prof. Dr. EGON SCHNITZLER do(a) Departamento de Química / Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG - Ponta Grossa, Prof. Dr. RONI ANTÔNIO MENDES do(a) Instituto de Ciência e Tecnologia da Universidade Federal de Alfenas / Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL - Alfenas, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de RAFAEL TURRA ALARCON, intitulada **Desenvolvimento de novas aplicações para o glicerol, visando obtenção de materiais de interesse tecnológico**. Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. GILBERT BANNACH


Prof. Dr. EGON SCHNITZLER


Prof. Dr. RONI ANTÔNIO MENDES

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a minha mãe Sônia e a minha avó Maria Gertrudes por sempre terem me incentivado no estudo e por todo o apoio que me deram.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Gilbert Bannach, por todos os ensinamentos desde a minha graduação, pela confiança em mim depositada, e pela amizade. Agradeço também aos meus amigos de laboratório, Laura, Arthur, Aniele, José Eduardo e Bruno por terem me ajudado de diversas maneiras durante essa etapa do mestrado.

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

Agradeço aos professores do departamento de química, Dr. Daniel Rinaldo e Dr. Luiz Carlos da Silva Filho, pelo suporte e sugestões na área de química orgânica; Dr. Flávio Junior Caires, pela sua experiência e ajuda na área de análise térmica e ao Dr. Aroldo Geraldo Magdalena, pelas inúmeras sugestões e ideias e pela grande ajuda na parte de estudo cinético.

Agradeço ao Dr. Marcos Vinícius de Almeida pela ajuda na pesquisa e pela amizade. Agradeço também ao Prof. Dr. Massao Ionashiro por ter cedido os equipamentos de seu laboratório para a realização de algumas análises durante esses anos, ao Prof. Dr. Éder Tadeu Gomes Cavalheiro por ter contribuído com materiais e equipamentos do seu laboratório e aos Professores Drs. Egon Schnitzler e Roni Antônio Mendes pela participação da banca de defesa.

Agradeço ao Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho e a sua equipe, pelas medidas de infravermelho por transformada de Fourier (MIR).

Aos técnicos de laboratório Ralph, David e Toninho e aos secretários Vagner e Daniel, pela grande disposição em sempre ajudar.

Agradeço ao órgão de fomento Capes pela bolsa concedida e à FAPESP pelo projeto 2017/08820-8.

“Absorva ideias de todas as fontes.”

-Thomas Alva Edison

RESUMO

A síntese de polímeros a partir de resíduos industriais e biomassa é o foco de muitas pesquisas realizadas atualmente, as quais buscam a sustentabilidade, viabilidade econômica e a preservação ambiental. Desta forma, um dos reagentes utilizados é o glicerol, proveniente da produção do biodiesel, este já é utilizado na síntese orgânica como solvente e como monômero na síntese de polímeros. Uma vantagem do glicerol é ser de baixo custo, considerado um composto *verde*, ou seja, apresenta baixo risco a saúde e ao meio ambiente. O foco do trabalho foi obter novos materiais de interesse tecnológico seguindo os conceitos da química verde e utilizando glicerol como principal reagente nas sínteses poliméricas; um dos sistemas abordados foi a fotopolimerização do glicerol com monômeros dimetacrilatos (uretano dimetacrilato, Bisfenol A dimetacrilato etoxilado, Bisfenol A dimetacrilato glicerolado e Dimetacrilato de trietilenoglicol) uma vez que é de conhecimento que o glicerol pode atuar como coiniador radicalar na reação. Outro sistema proposto foi utilizando ácido acrílico com éster de glicerol no processo de fotopolimerização. Por fim, os dois últimos sistemas utilizam o glicerol para a obtenção de polímeros a partir de óleos vegetais. Na caracterização dos polímeros sintetizados foram utilizadas as técnicas termoanalíticas como Termogravimetria-Análise Térmica Diferencial Simultânea (TG-DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), para a determinação da estabilidade térmica, etapas de degradação, polimerização térmica, transição vítrea, fusão e volatilização. Foi utilizada a espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho médio com transformada de Fourier (MIR) para o estudo do grau de conversão dos monômeros em polímeros, identificação e análise das modificações nos sítios reacionais nos monômeros antes e após o processo de polimerização. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi usada para estudar a morfologia de cada polímero sintetizado. O glicerol apresentou resultados positivos na formação dos polímeros, sendo que esses podem ser utilizados como adesivos, filtros, revestimentos, adsorventes e um dos polímeros teve característica termoplástica.

Palavras-chave: Glicerol, Química verde, Biomassa.

ABSTRACT

Polymers synthesis from industrial waste and biomass is the aim of researchers nowadays that seek sustainability, economic viability, and environmental preservation. Thus, one of the used reactants is glycerol, from biodiesel production, which is used as a solvent in organic synthesis and monomer in polymers syntheses. One glycerol advantage is that it be cheap and considered a *green* compound, in the other words, it shows low health and environmental risk. The principal aim of this work is to get some new technological materials following green chemistry principles, and using glycerol as the principal reactant in polymer syntheses. The photopolymerization was used to get polymers from dimethacrylate monomers (urethane dimethacrylate, bisphenol A glycerolate dimethacrylate, bisphenol A ethoxylate dimethacrylate and triethylene glycol dimethacrylate) and glycerol, which could be used as radicalar coinitiator in its reaction. Another system in this work used acrylic acid and a glycerol ester in photopolymerization process. The last two system used the glycerol and vegetable oil to obtain polymers. To polymers characterization were used thermoanalytical techniques such as Simultaneous Thermogravimetry-Differential Thermal Analysis (TG-DTA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) to determination of thermal stability, degradation steps, thermal polymerization, glass transition, melt point, and volatilization, as well as Middle Infrared Spectroscopy (MIR) to studies about degree of conversion and identification of reaction sites and its modification after polymerization, and Scanning Electronic Microscopy (SEM) was used to study the polymer's morphology. The glycerol showed good results in polymers formation, these polymers could be used as adhesives, filters, coatings, adsorbents and one of these polymers had the thermoplastic characteristic.

Keywords: Glycerol, Green chemistry, Biomass.

LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS

AA	- ácido acrílico
ASTM	- american society for testing & materials
Bis-EMA	- dimetacrilato etoxilado
Bis-GMA	- dimetacrilato glicerolado
CQ	- canforquinona
CUR	- curcumina
DSC	- calorimetria exploratória diferencial
DTA	- análise térmica diferencial
DTG	- termogravimetria derivada
FDA	- food and drug administration
GA	- éster formado entre glicerol e anidrido maleico
GC	- grau de conversão
GRAS	- generally regarded as safe
ICTAC	- international confederation for thermal analysis and calorimetry
MEV	- microscopia eletrônica de varredura
MIR	- espectroscopia vibracional na região do infravermelho médio
PAA 100	- polímero formado com 100 % de ácido acrílico
PAA 75	- polímero formado com 75 % de ácido acrílico
PAA 50	- polímero formado com 50 % de ácido acrílico
PAA 25	- polímero formado com 25 % de ácido acrílico
PCURUDMA	- polímero de uretano dimetacrilato com curcumina
PCURUDMA11	- polímero de uretano dimetacrilato com curcumina e 0,01 mol de glicerol
PCURUDMA13	- polímero de uretano dimetacrilato com curcumina e 0,03 mol de glicerol
PCURUDMA15	- polímero de uretano dimetacrilato com curcumina e 0,05 mol de glicerol

PCURUDMAS	- polímero de uretano dimetacrilato com curcumina sem amina terciária
PCURUDMAS11	- polímero de uretano dimetacrilato com curcumina e 0,01 mol de glicerol sem amina terciária
PCURUDMAS13	- polímero de uretano dimetacrilato com curcumina e 0,03 mol de glicerol sem amina terciária
PCURUDMAS15	- polímero de uretano dimetacrilato com curcumina e 0,05 mol de glicerol sem amina terciária
PEMA	- polímero de dimetacrilato etoxilado
PEMA11	- polímero de dimetacrilato etoxilado com 0,01 mol de glicerol
PEMA13	- polímero de dimetacrilato etoxilado 0,03 mol de glicerol
PEMA15	- polímero de dimetacrilato etoxilado 0,05 mol de glicerol
PGMA	- polímero de dimetacrilato glicerolado
PGMA 11	- polímero de dimetacrilato glicerolado com 0,01 mol de glicerol
PGMA13	- polímero de dimetacrilato glicerolado com 0,03 mol de glicerol
PGMA15	- polímero de dimetacrilato glicerolado com 0,05 mol de glicerol
PGR	- polímero a partir de óleo de girassol
PLIN-BR	- polímero a partir de óleo de linhaça pela patente BR0201601805-6
PSJ	- polímero a partir de óleo de soja
PSJ-BR	- polímero a partir de óleo de soja pela patente BR0201601805-6
PTEGDMA	- polímero de dimetacrilato de trietilenoglicol
PTEGDMA 11	- polímero de dimetacrilato de trietilenoglicol com 0,01 mol de glicerol
PTEGDMA13	- polímero de dimetacrilato de trietilenoglicol com 0,03 mol de glicerol
PTEGDMA15	- polímero de dimetacrilato de trietilenoglicol com 0,05 mol de glicerol
PUDMA	- polímero de uretano dimetacrilato
PUDMA11	- polímero de uretano dimetacrilato com 0,01 mol de glicerol
PUDMA13	- polímero de uretano dimetacrilato com 0,03 mol de glicerol
PUDMA15	- polímero de uretano dimetacrilato com 0,05 mol de glicerol

PUV	- polímero a partir de óleo de semente de uva
TEGDMA	- polímero de dimetacrilato trietilenoglicol
TG	- termogravimetria
Tg	- Temperatura de transição vítrea
UDMA	- uretano dimetacrilato

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

Figura 1: Transesterificação de um triglicerídeo.....	6
Figura 2: Dimetacrilatos: UDMA (a), TEGDMA (b), Bis-GMA (c) e Bis-EMA (d).....	10
Figura 3: Estrutura química dos compostos: Canforquinona (a), curcumina (b), etil- <i>p</i> -dimetilaminobenzoato (c) e glicerol (d)..	10
Figura 4: Formação de radical iniciador pela excitação de um cromóforo pela luz	11
Figura 5: Mecanismo de reação para formação dos radicais iniciadores.....	11
Figura 6: Produção de novos radicais (a) e etapas de propagação e terminação nos monômeros dimetacrilatos (b).....	12
Figura 7: Reação tipo “Ene” ou de maleinização entre o anidrido maleico e o ácido oleico.	13

CAPÍTULO 2

Figura 1: Molde utilizado para polimerização	29
Figura 2: Curvas TG/DTG-DTA do glicerol.....	32
Figura 3: Curvas TG/DTG-DTA do monômero UDMA	33
Figura 4: Curvas TG/DTG-DTA do PUDMA	34
Figura 5: Curvas DSC do monômero UDMA (a) e do PUDMA (b).	34
Figura 6: Imagens do monômero UDMA obtidas pelo DSC-fotovisual (a) 25,0 °C, (b) 180,0 °C, (c) 190,0 °C, (d) 260,0 °C, (e) 270,0 °C, (f) 280,5 °C, (g) 300,0 °C, (h) 310,0 °C, e (i) 350,0 °C	35
Figura 7: Imagens do monômero UDMA obtidas pelo DSC-fotovisual (a) 25.0 °C, (b) 170.0 °C, (c) 180.0 °C, (d) 260.0 °C, (e) 270.0 °C, (f) 280.0 °C, (g) 300.0 °C, (h) 310.0 °C, e (i) 320.0 °C	35
Figura 8: DSC cíclico (25,0-250 °C) do PUDMA.....	36
Figura 9: Curvas TG do PUDMA em diferentes razões de aquecimento.	37
Figura 10: E_{α} por α obtido pela análise não isotermal da primeira etapa do PUDMA usando o método de Ozawa-Flynn-Wall.....	38
Figura 11: Tempo de vida do PUDMA para despolimerizar 5 % em diferentes temperaturas	39
Figura 12: Espectros de MIR do PUDMA (a), monômero UDMA comercial (b) e monômero UDMA gerado na despolimerização	39

Figura 13: Curvas TG/DTG-DTA do PUDMA 11	41
Figura 14: Curvas TG/DTG-DTA do PUDMA 13	41
Figura 15: Curvas TG/DTG-DTA do PUDMA 15	42
Figura 16: Curvas TG/DTG-DTA do monômero TEGDMA	44
Figura 17: Curvas TG/DTG-DTA do PTEGDMA	44
Figura 18: Curvas TG/DTG-DTA do PTEGDMA 11	45
Figura 19: Curvas TG/DTG-DTA do PTEGDMA 13.	45
Figura 20: Curvas TG/DTG-DTA do PTEGDMA 15	45
Figura 21: Curvas TG/DTG-DTA do monômero Bis-GMA	47
Figura 22: Curvas TG/DTG-DTA do PGMA	47
Figura 23: Curvas TG/DTG-DTA do PGMA 11.	48
Figura 24: Curvas TG/DTG-DTA do PGMA 13.	48
Figura 25: Curvas TG/DTG-DTA do PGMA 15.....	48
Figura 26: Curvas TG/DTG-DTA do monômero Bis-EMA.....	50
Figura 27: Curvas TG/DTG-DTA do PEMA.....	50
Figura 28: Curvas TG/DTG-DTA do PEMA 11.....	51
Figura 29: Curvas TG/DTG-DTA do PEMA 13.....	51
Figura 30: Curvas TG/DTG-DTA do PEMA 15.....	51
Figura 31: Curvas TG/DTG-DTA em N ₂ do PUDMA 15.....	53
Figura 32: Curvas TG/DTG-DTA em N ₂ do PTEGDMA 15.....	54
Figura 33: Curvas TG/DTG-DTA em N ₂ do PGMA 15.....	54
Figura 34: Curvas TG/DTG-DTA em N ₂ do PEMA 15.....	54
Figura 35: Curva DSC para o PUDMA.....	55
Figura 36: Curva DSC para o PUDMA11.....	56
Figura 37: Curva DSC para o PUDMA13.....	56
Figura 38: Curva DSC para o PUDMA15.....	56
Figura 39: Curva DSC para o PTEGDMA.....	57
Figura 40: Curva DSC para o PTEGDMA11.....	58
Figura 41: Curva DSC para o PTEGDMA13.....	58

Figura 42: Curva DSC para o PTEGDMA15.....	58
Figura 43: Curva DSC para o PGMA.....	60
Figura 44: Ampliação do evento Tg no segundo ciclo de aquecimento do PGMA.....	60
Figura 45: Curva DSC para o PGMA11.....	60
Figura 46: Curva DSC para o PGMA13.....	61
Figura 47: Curva DSC para o PGMA15.....	61
Figura 48: Curva DSC para o PEMA.....	61
Figura 49: Curva DSC para o PEMA 11.....	62
Figura 50: Curva DSC para o PEMA 13.....	63
Figura 51: Curva DSC para o PEMA 15.....	63
Figura 52: Espectros MIR normalizados para o monômero UDMA (vermelho) e o polímero (preto) para a amostra PUDMA.....	64
Figura 53: Grau de conversão para as amostras utilizando o monômero UDMA.....	65
Figura 54: Grau de conversão para as amostras utilizando o monômero TEGDMA.....	66
Figura 55: Grau de conversão para as amostras utilizando o monômero Bis-GMA.....	67
Figura 56: Grau de conversão para as amostras utilizando o monômero Bis-EMA.....	68
Figura 57: Imagens de MEV com ampliação de 300 X: PUDMA (a), PUDMA 11 (b), PUDMA 13 (c) e PUDMA 15 (d).....	69
Figura 58: Imagens de MEV com ampliação de 300 X: PTEGDMA (a), PTEGDMA 11 (b), PTEGDMA 13 (c) e PTEGDMA 15 (d).....	69
Figura 56: Imagens de MEV com ampliação de 300 X: PGMA (a), PGMA 11 (b), PGMA 13 (c) e PGMA 15 (d).....	70
Figura 60: Imagens de MEV com ampliação de 300 X: PEMA (a), PEMA 11 (b), PEMA 13 (c) e PEMA 15 (d).....	70

CAPÍTULO 3

Figura 1: Curvas TG/DTG-DTA do PCURUDMA 11.....	84
Figura 2: Curvas TG/DTG-DTA do PCURUDMA S11.....	85

Figura 3: Curva DSC para o PCURUDMA.....	86
Figura 4: Curva DSC para PCURUDMA S.....	86
Figura 5: Grau de conversão para as amostras PCURUDMA e PCURUDMA S.....	88
Figura 6: Grau de conversão para as amostras PCURUDMA 11 e PCURUDMA S11.....	88
Figura 7: Grau de conversão para as amostras PCURUDMA 13 e PCURUDMA S13.....	89
Figura 8: Grau de conversão para as amostras PCURUDMA 15 e PCURUDMA S15.....	89
Figura 9: Imagens de MEV com ampliação de 300 X: PCURUDMA (a), PCURUDMA 11 (b), PCURUDMA 13 (c) e PCURUDMA 15 (d).....	90
Figura 10: Imagens de MEV com ampliação de 300 X: PCURUDMA S (a), PCURUDMA S11 (b), PCURUDMA S13 (c) e PCURUDMA S15 (d).....	90

CAPÍTULO 4

Figura 1: Mecanismo de reação proposto para formação de <i>crosslink</i> entre as cadeias de GA utilizando AA como agente de cruzamento.....	97
Figura 2: Curvas TG/DTG-DTA do ácido acrílico (AA).....	101
Figura 3: Curvas TG/DTG-DTA do anidrido maleico.....	102
Figura 4: Curvas TG/DTG-DTA do éster de glicerol/anidrido maleico (GA).....	103
Figura 5: Curvas TG/DTG-DTA do PAA 100.....	103
Figura 6: Curvas TG/DTG-DTA do PAA 75.....	103
Figura 7: Curvas TG/DTG-DTA do PAA 50.....	104
Figura 8: Curvas TG/DTG-DTA do PAA 25.....	104
Figura 9: Curva DSC para PAA 100.....	107
Figura 10: Curva DSC para PAA 75.....	107
Figura 11: Curva DSC para PAA 50.....	107
Figura 12: Curva DSC para PAA 25.....	108
Figura 13: Espectros de MIR do glicerol (a), anidrido maleico (b) e GA (c).....	109
Figura 14: Espectros de MIR do ácido acrílico (a) e PAA 100 (b).....	110
Figura 15: Espectros de MIR da mistura monomérica 25% AA (a) e PAA 25 (b).....	111

Figura 16: Grau de conversão para as amostras PAA 100, PAA 75, PAA 50 e PAA 25.....112

Figura 17: Imagens de MEV com ampliação de 300 X: PAA 100 (a), PAA 75 (b), PAA 50 (c) e PAA25 (d).....113

CAPÍTULO 5

Figura 1: Reação entre glicerol e o óleo maleinizado.....121

Figura 2: Imagens dos polímeros a base de óleo de soja (a), girassol (b) e semente de uva (c).....124

Figura 3: Curvas TG/DTG-DTA do óleo de soja.....126

Figura 4: Curvas TG/DTG-DTA do óleo de girassol.....126

Figura 5: Curvas TG/DTG-DTA do óleo de semente de uva.....127

Figura 6: Curvas TG/DTG-DTA do PSJ.....128

Figura 7: Curvas TG/DTG-DTA do PGR.....128

Figura 8: Curvas TG/DTG-DTA do PUV.....129

Figura 9: Curva DSC do PSO.....130

Figura 10: Curva DSC do PGR.....130

Figura 11: Curva DSC do PUV.....130

Figura 12: Espectros de MIR do óleo de semente de uva (a), óleo maleinizado (b) e PUV (c)131

CAPÍTULO 6

Figura 1: Curvas TG/DTG-DTA do óleo de linhaça.....143

Figura 2: Curvas TG/DTG-DTA do PLIN-BR.....143

Figura 3: Curvas TG/DTG-DTA do PSJ-BR.....144

Figura 4: Curva DSC do PSJ-BR.....145

Figura 5: Curva DSC do PLIN-BR.....145

Figura 6: Ampliação dos eventos térmicos ocorrido no PLIN-BR: enriquecimento (a) e amolecimento (b).....145

Figura 7: Espectros de MIR do óleo de soja (a), pré-polímero (b) e PSJ-BR (c).....146

Figura 8: Imagens de MEV com ampliação de 700 X: PLIN-BR (a) e PSJ-BR (b).....147

Figura 9: Imagens do PLIN-BR em diferentes formas: Barra (a), barra flexionada (b), esfera (c), retângulo (d), laço trançado (e) e fio (f).....147

Figura 10: Imagem do PSJ-BR.....148

Figura 11: Imagem da adsorção de diferentes corantes (0,001M) no PSJ-BR: rodamina (a), azul de metileno (b), fluoresceína (c), verde malaquita (d) e vermelho de metila (e).....148

Figura 12: Difratoograma de Raios X dos polímeros: PLIN-BR (a) e PSJ-BR (b).....149

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 2

Tabela 1: Temperatura dos eventos térmicos ($\theta^{\circ}\text{C}$), perda de massa (Δm) e temperatura de pico (T_p) observados em cada curva TG-DTA para as amostras do sistema UDMA 42

Tabela 2: Temperatura dos eventos térmicos ($\theta^{\circ}\text{C}$), perda de massa (Δm) e temperatura de pico (T_p) observados em cada curva TG-DTA para as amostras do sistema TEGDMA.....46

Tabela 3: Temperatura dos eventos térmicos ($\theta^{\circ}\text{C}$), perda de massa (Δm) e temperatura de pico (T_p) observados em cada curva TG-DTA para as amostras do sistema Bis-GMA.....49

Tabela 4: Temperatura dos eventos térmicos ($\theta^{\circ}\text{C}$), perda de massa (Δm) e temperatura de pico (T_p) observados em cada curva TG-DTA para as amostras do sistema Bis-EMA.....52

Tabela 5: Grau de conversão (%) dos monômeros para polímeros com diferentes porcentagens de glicerol.....68

CAPÍTULO 3

Tabela 1: Temperatura dos eventos térmicos ($\theta^{\circ}\text{C}$), perda de massa (Δm) e temperatura de pico (T_p) observados em cada curva TG-DTA para as amostras dos sistemas PCURUDMA e PCURUDMA S.....85

Tabela 2: Grau de conversão (%) dos monômeros UDMA para polímeros com diferentes porcentagens de glicerol utilizando sistema iniciador de curcumina.....88

CAPÍTULO 4

Tabela 1: Temperatura dos eventos térmicos ($\theta^{\circ}\text{C}$), perda de massa (Δm) e temperatura de pico (T_p) observados em cada curva TG-DTA para as amostras do sistema éster de glicerol/anidrido maleico e ácido crílico.....104

Tabela 2: Grau de conversão (%) dos polímeros utilizando ácido acrílico.....112

CAPÍTULO 5

Tabela 1: Composição média de ácidos graxos nos óleos vegetais de soja, girassol e uva...126

CAPÍTULO 6

Tabela 1: Porcentagem de resistência das amostras PLIN-BR e PSJ-BR polímero de linhaça em diferentes solventes.....149

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS	2
2.1 OBJETIVO GERAL	2
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	2
REFERÊNCIAS.....	3
 CAPÍTULO 1 – REVISÃO DE LITERATURA.....	4
1 REVISÃO DE LITERATURA.....	5
1.1 GLICEROL	5
1.1.1 Glicerol na produção de biodiesel.....	5
1.1.2 Glicerol na produção de monômeros e polímeros	6
1.2 QUÍMICA VERDE.....	7
1.3 SÍNTESE DE POLÍMEROS UTILIZANDO DIMETACRILATOS E GLICEROL POR FOTOPOLIMERIZAÇÃO	9
1.4 SÍNTESE DE POLÍMEROS UTILIZANDO GLICEROL E ÓLEOS VEGETAIS	12
1.5 ANÁLISE TÉRMICA	13
1.5.1 Termogravimetria (TG)	14
1.5.2 Análise Térmica Diferencial (DTA)	14
1.5.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	15
1.6 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (MIR)	15
1.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	16
REFERÊNCIAS.....	17
 CAPÍTULO 2 – FOTOPOLIMERIZAÇÃO DE MONÔMEROS DIMETACRILATOS COM GLICEROL	24
1 INTRODUÇÃO	27
2 MATERIAL E MÉTODOS	28
2.1 FOTOPOLIMERIZAÇÃO COM DIMETACRILATOS E GLICEROL	28
2.1.1 Preparo da solução de fotoiniciador	28

2.1.2 Preparo das misturas monoméricas	28
2.1.3 Síntese dos polímeros dimetacrilatos.....	29
2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS.....	29
2.2.1 Termogravimetria-Análise Térmica Diferencial (TG-DTA)	29
2.2.1.1 Parâmetros Cinéticos	30
2.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	30
2.2.3 Grau de conversão por espectroscopia vibracional na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (MIR)	30
2.2.4 Microscopia Eletônica de Varredura (MEV)	31
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	32
3.1 ANÁLISE TG/DTG-DTA DO GLICEROL	32
3.2 ESTUDO APROFUNDADO DO MONÔMERO UDMA E SEU POLÍMERO	32
3.3 ANÁLISE TG/DTG-DTA DOS POLÍMEROS FOTOPOLIMEZADOS COM DIFERENTES PORCENTAGENS DE GLICEROL.....	40
3.4 ANÁLISE DE DSC DOS POLÍMEROS FOTOPOLIMERIZADOS COM DIFERENTES PORCENTAGENS DE GLICEROL.....	55
3.5 GRAU DE CONVERSÃO POR MIR DOS POLÍMEROS FOTOPOLIMERIZADOS COM DIFERENTES PORCENTAGENS DE GLICEROL.....	63
3.6 MORFOLOGIA DOS POLÍMEROS FOTOPOLIMERIZADOS COM DIFERENTES PORCENTAGENS DE GLICEROL.....	68
4 CONCLUSÃO.....	72
REFERÊNCIAS.....	74

CAPÍTULO 3 – FOTOPOLIMERIZAÇÃO DO UDMA UTILIZANDO SISTEMA INICIADOR CURCUMINA/GLICEROL.....	77
1 INTRODUÇÃO	80
2 MATERIAL E MÉTODOS	81
2.1 FOTOPOLIMERIZAÇÃO DO UDMA COM O SISTEMA CURCUMINA/GLICEROL.....	81
2.1.1 Preparo da solução de fotoiniciador	81
2.1.2 Preparo das misturas monoméricas	81
2.1.3 Síntese dos polímeros dimetacrilatos.....	82
2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS.....	82

2.2.1 Termogravimetria-Análise Térmica Diferencial (TG-DTA)	82
2.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	83
2.2.3 Grau de conversão por espectroscopia vibracional na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (MIR)	83
2.2.4 Microscopia Eletônica de Varredura (MEV)	83
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	84
3.1 ANÁLISE TG/DTG-DTA DOS POLÍMEROS UDMA COM GLICEROL UTILIZANDO SISTEMA INICIADOR DE CURCUMINA	84
3.2 ANÁLISE DE DSC DOS POLÍMEROS DE UDMA COM GLICEROL UTILIZANDO SISTEMA INICIADOR DE CURCUMINA	86
3.3 GRAU DE CONVERSÃO POR MIR DOS POLÍMEROS FOTOPOLIMERIZADOS DE UDMA UTILIZANDO SISTEMA INICIADOR CURCUMINA/GLICEROL	87
3.4 MORFOLOGIA DOS POLÍMEROS FOTOP COM DIFERENTES PORCENTAGENS DE GLICEROL	89
4 CONCLUSÃO.....	91
REFERÊNCIAS.....	92

CAPÍTULO 4 – FOTOCOPOLIMERIZAÇÃO ENTRE ÁCIDO ACRÍLICO E O ÉSTER GLICEROL/ANIDRIDO MALEICO	94
1 INTRODUÇÃO	97
2 MATERIAL E MÉTODOS	98
2.1 FOTOPOLIMERIZAÇÃO UTILIZANDO ÁCIDO ACRÍLICO E O ÉSTER GLICEROL/ANIDRIDO MALEICO.....	98
2.1.1 Síntese do éster glicerol/anidrido maleico.....	98
2.1.2 Preparo das misturas entre ácido acrílico e o éster glicerolado.....	98
2.1.3 Síntese dos polímeros AA:GA	99
2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS.....	99
2.2.1 Termogravimetria-Análise Térmica Diferencial (TG-DTA)	99
2.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	99
2.2.3 Grau de conversão por espectroscopia vibracional na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (MIR)	100
2.2.4 Microscopia Eletônica de Varredura (MEV)	100
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	101

3.1 ANÁLISE TG/DTG-DTA DO ÁCIDO ACRÍLICO, ANIDRIDO MALEICO E DOS POLÍMEROS PAA 100, PAA 75, PAA 50 E PAA 25	101
3.2 ANÁLISE DE DSC DOS POLÍMEROS PAA 100, PAA 75, PAA 50 E PAA 25.....	105
3.3 ESPECTROS DE MIR DOS REAGENTES UTILIZADOS E GRAU DE CONVERSÃO DOS POLÍMEROS PAA 100, PAA 75, PAA 50 E PAA 25	108
3.4 MORFOLOGIA DOS POLÍMEROS PAA 100, PAA 75, PAA 50 E PAA 25	112
4 CONCLUSÃO	114
REFERÊNCIAS.....	115

CAPÍTULO 5 – POLIMERIZAÇÃO UTILIZANDO GLICEROL, ANIDRIDO MALEICO E ÓLEOS VEGETAIS: ROTA DESCRITA POR TARIK, KÜSEFOGLU E WOOL	117
1 INTRODUÇÃO	120
2 MATERIAL E MÉTODOS	122
2.1 ROTA SINTÉTICA DESCRITA POR TARIK, KÜSEFOGLU E WOOL.....	122
2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS.....	122
2.2.1 Termogravimetria-Análise Térmica Diferencial (TG-DTA)	122
2.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	123
2.2.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (MIR)	123
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	124
3.1 CARACTERÍSTICAS DOS POLÍMEROS FORMADOS.....	124
3.2 ANÁLISE TG/DTG-DTA DOS ÓLEOS VEGETAIS DE SOJA, GIRASSOL E UVA E DOS POLÍMEROS PSJ, PGR E PUV	124
3.3 ANÁLISE DE DSC DOS POLÍMEROS PSJ, PGR E PUV	129
3.4 ANÁLISE MIR DOS ÓLEOS VEGETAIS, ÓLEOS MALEINIZADOS E POLÍMEROS PSJ, PGR E PUV	131
4 CONCLUSÃO	132
REFERÊNCIAS.....	133

CAPÍTULO 6 – POLIMERIZAÇÃO UTILIZANDO GLICEROL, ANIDRIDO MALEICO E ÓLEOS VEGETAIS: ROTA SINTÉTICA DESCRITA PELA PATENTE BR0201601805-6	135
---	------------

1 INTRODUÇÃO	138
2 MATERIAL E MÉTODOS	139
2.1 ROTA SINTÉTICA DESCRITA PELA PATENTE BR0201601805-6.....	139
2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS.....	139
2.2.1 Termogravimetria-Análise Térmica Diferencial (TG-DTA)	139
2.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	139
2.2.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (MIR)	140
2.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	140
2.2.5 Difratoograma de raio X pelo método do pó (PDRX)	140
2.2.6 Teste de resistência a solventes	140
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	142
3.1 ANÁLISE TG/DTG-DTA DO ÓLEO VEGETAL DE LINHAÇA E DOS POLÍMEROS PSJ-BR E PLIN-BR.....	142
3.2 ANÁLISE DE DSC DOS POLÍMEROS PSJ-BR E PLIN-BR.....	144
3.3 ANÁLISE MIR DOS ÓLEOS VEGETAIS E POLÍMEROS PSJ-BR E PLIN-BR	146
3.4 MORFOLOGIA DOS POLÍMEROS PSJ-BR E PLIN-BR	147
3.5 DIFRATOGRAMA DE RAIOS X PELO MÉTODO DO PÓ DOS POLÍMEROS PSJ-BR E PLIN-BR.....	148
3.6 TESTE DE RESISTÊNCIA A SOLVENTES.....	149
4 CONCLUSÃO.....	150
REFERÊNCIAS.....	151

1 INTRODUÇÃO

Atualmente na sociedade em que vivemos, grande parte dos objetos ao nosso redor são feitos de polímeros termoplásticos ou termofixos. Os materiais produzidos por polímeros têm leveza, resistência, fácil produção, entre outras características. Entretanto a maioria dos reagentes (monômeros) utilizados na síntese tem origem fóssil (petróleo). Este é uma fonte não renovável, a qual está se esgotando devido ao elevado consumo.¹ Desta forma, muitas pesquisas são realizadas no intuito de descobrir novos monômeros renováveis a partir da biomassa para a síntese de polímeros sustentáveis. A partir disso podemos dar o exemplo do glicerol, um reagente de baixo custo, atóxico e versátil para formação de novos monômeros e polímeros.²⁻⁴ O glicerol por sua vez é um resíduo industrial do biodiesel que a cada ano aumenta mais a sua produção.^{5,6}

Devido ao problema supracitado, faz-se necessário a pesquisa, síntese, caracterização e busca de aplicação de polímeros a partir de fontes renováveis como o glicerol. Todavia, deve-se sempre lembrar das questões ambientais, desta forma todo o desenvolvimento do trabalho deve seguir os princípios da Química Verde, como: não utilização de solventes, não utilização de reagentes tóxicos, síntese limpa (rápida e eficiente) e baixo gasto energético.⁷⁻⁹

Pretende-se desta forma pesquisar novas aplicações para o glicerol, visando materiais poliméricos de interesse tecnológico. Buscando-se sempre uma possível aplicação para as mesmas e utilizando reagentes de baixa toxicidade e de fácil acesso.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Pesquisar novas aplicações para o glicerol na produção de novos materiais, em sistemas de polimerização radicalar e de condensação.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Observar ocorrências de mudanças na morfologia dos diferentes polímeros utilizando diferentes porcentagens de glicerol para os polímeros fotopolimerizados e a morfologia dos polímeros com óleo vegetal.
- Submeter as amostras à análise térmica utilizando TG-DTA e DSC, para avaliar as propriedades térmicas, físicas e químicas dos polímeros sintetizados.
- Utilizar o MIR para calcular o grau de conversão dos polímeros fotopolimerizados bem como elucidar os sítios reacionais e a mudanças ocorridas após polimerização nos demais polímeros estudados.
- Sugerir possíveis aplicações para os novos materiais como revestimento, adesivos, adsorventes, entre outros.

REFERÊNCIAS

1. SCHUCHARDT, U.; RIBEIRO, M. L.; ADILSON, R.G. A indústria petroquímica no próximo século: Como substituir o petróleo como matéria-prima?. *Química Nova*. v.24, p. 247-251, 2001.
2. ZHENG, Y.; CHEN, X.; SHEN, Y. Commodity chemicals derived from glycerol, an important biorefinery feedstock. *Chemical Review* v.108, p. 5253-5277, 2008.
3. GANDINI, A.; LACERDA, T. M. From monomers to polymers from renewable resources: Recent advances. *Progress in Polymer Science*. v.48, p. 1-39, 2015.
4. BAHARU, M. N.; KADHUM, A. A. H.; AL-AMIERY, A. A.; MOHAMAD, A. B. Synthesis and characterization of polyesters derived from glycerol, azelaic acid, and succinic acid. *Green Chemistry Letters and Reviews*. v.8, p. 31-38, 2015.
5. MOTA, C. J. A; PINTO, B. P. Transformações catalíticas do glicerol para inovação na indústria química. *Revista Virtual de Química*. v. 9, p.135-149, 2017.
6. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=17680&m=5%>>. Acesso em: 02 maio 2017.
7. CORRÊA, A. G.; ZUIN, V. G. *Química verde: fundamentos e aplicações*. 1a. ed., Editora da Universidade Federal de São Carlos: São Carlos, 2012
8. CENTI, G.; PERATHONER, S. Catalysis and sustainable (green) chemistry. *Catalysis Today*. v. 77, p.287-297, 2003.
9. ALFONSI, K.; COLBERG, J.; DUNN, P. J. et al. Green chemistry tools to influence a medical Chemistry and research Chemistry based organization. *Green Chemsistry*. v. 10, p.31-36, 2018.

CAPÍTULO 1 – REVISÃO DE LITERATURA

1 REVISÃO DE LITERATURA

1.1 GLICEROL

Quimicamente, o glicerol é um composto tri-hidroxilado com três carbonos, cujo nome sistemático é 1,2,3-propanotriol. É um líquido incolor, inodoro, de sabor adocicado e muito viscoso, derivado de fontes naturais, da indústria de biodiesel e indústria petroquímica. É miscível em água e álcool em todas as proporções e pouco miscível em éter, acetato de etila, dioxano e imiscível em hidrocarbonetos. O glicerol é utilizado como aditivo alimentar, tendo propriedades antioxidantes, emulsificantes, umectantes e estabilizantes. Também pode ser utilizado em xaropes na indústria farmacêutica, devido a sua alta viscosidade.¹⁻³

O glicerol, desde 1959, é reconhecido como substância atóxica, também considerado como substância *GRAS* (*Generally Regarded as Safe*) pela *Food and Drug Administration* (FDA) dos Estados Unidos, sendo permitido o seu uso em alimentos enlatados.¹ No Brasil, o uso do glicerol em produtos alimentícios é assegurado pela Resolução de nº 45, de 3 de Novembro de 2010.²

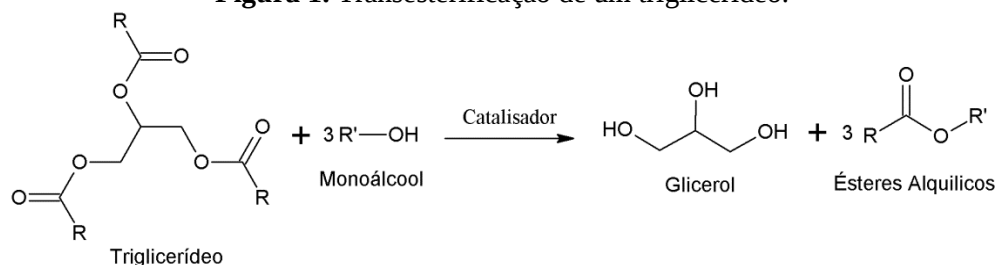
O glicerol é atóxico para animais e humanos, quanto utilizada em sua forma não diluída pode ocorrer uma leve irritação na pele, devido a desidratação do órgão causada pelo forte poder higroscópico do glicerol.¹⁻⁴

1.1.1 Glicerol da produção de biodiesel

O glicerol pode ser obtido como fonte barata no Brasil devido à grande produção de biodiesel no país, desta forma, pode ser utilizado na produção de novos materiais de interesse tecnológicos como os polímeros. O glicerol, um subproduto da síntese do biodiesel, é obtido pela transesterificação de óleos e gorduras de origem vegetal e animal com um monoálcool de cadeia curta, tipicamente metanol ou etanol, na presença de um catalisador.⁵⁻⁷ Esta reação de transesterificação (Figura 1), pode ser catalisada por ácidos ou por bases. A reação que obtém o melhor resultado é a catalisada por bases (hidróxido ou alcóxido de sódio ou potássio), pois é mais rápida e pode ser feita sob temperaturas consideradas relativamente baixas, ao contrário

da reação por catálise ácida, que necessita de temperaturas superiores a catalise básica para atingir-se a mesma conversão.⁵⁻⁷

Figura 1. Transesterificação de um triglicerídeo.



Fonte: elaborado pelo autor

Devido ao aumento da produção de biodiesel há uma grande necessidade na criação de novos produtos e comercialização do glicerol. Para cada 90 m³ de biodiesel produzidos são gerados aproximadamente, 10 m³ de glicerol. Assim, desde a adoção do B3 (3% de biodiesel no diesel fóssil). Já em 2008, foram produzidas cerca de 100 mil toneladas de glicerol por ano e, em 2013, com a introdução do B5 (5% de biodiesel no diesel fóssil), este montante subiu para cerca de 250 mil toneladas por cada ano. Atualmente estamos na era do B8, esta lei nº13.263 foi sancionada em 2016.⁸⁻¹⁰ A conversão de glicerol bruto em produtos de maior valor agregado é uma grande oportunidade para a indústria do biodiesel, assim renovando e expandindo seus produtos.

1.1.2 Glicerol na produção de monômeros e polímeros

Muitos trabalhos mostram a utilização do glicerol como fonte barata para obtenção de novos monômeros ou polímeros. Para evidenciar a importância do uso do glicerol, em 2008 um projeto intitulado “Produção de um novo Biopolímero Biodegradável com aproveitamento do Glicerol” ganhou o prêmio Solvay, tal honraria foi concedida a pesquisadores portugueses da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.¹¹

O glicerol é um reagente muito versátil, ou seja, pode ser usado para a formação de vários produtos como por exemplo carbonatos de glicerol, onde o mesmo é reagido com CO₂

na presença de catalisadores. Os carbonatos orgânicos tendem a ser *verdes* e são usados em poliuretanos como substitutos de compostos contendo isocianato (tóxicos).¹² O glicerol pode também ser utilizado como agente de reticulação para formação de filmes biopoliméricos com goma xantana ou amido.^{13,14} E em polimerização radicalar quando está na forma de acrilato de glicerol, este por sua vez é formado pela reação de esterificação do glicerol com ácido acrílico.¹⁵ O ácido acrílico pode ser sintetizado pela desidratação do glicerol, formando-se aldeído acrílico e posterior oxidação, tal processo é executado na presença de catalisadores ácidos.¹⁶⁻¹⁸

Outra maneira de se obter polímeros a partir do glicerol é a autopolimerização na presença de catalisadores básicos, formando-se assim oligogliceróis (éteres de glicerol).¹⁹ Ou na reação de esterificação com certos diácidos como ácido sebácico, succínico, adípico, azeláico e entre outros.²⁰⁻²⁴

O glicerol também mostra grande utilidade na síntese orgânica de outros compostos, sendo usado como solvente, como na síntese de benzodiazepinas e benzimidazoles dando altos rendimento;²⁵ como fornecedor de hidrogênio em reações de hidrogenação de compostos carbonílicos, nitrados e de alcenos na presença de catalisadores metálicos, mas não necessitando do gás hidrogênio como nas sínteses tradicionais;^{26,27} pode ser usado também como solvente na produção de compostos orgânicos selenatados na presença de catalisadores de cobre.²⁸

1.2 QUÍMICA VERDE

A Química Verde pode ser descrita como “O desenvolvimento de produtos químicos e seus processos com redução, eliminação, não uso e geração de substâncias perigosas” ou “Utilização de matéria prima eficiente e preferencialmente renovável, eliminação de resíduos e prevenção quanto ao uso de reagentes e solventes tóxicos e/ou perigosos na produção e aplicação de produtos químicos”.^{29,30} O termo *Química Verde* foi primeiramente usado nos Estados Unidos em 1993 pela *US Environmental Protection Agency* (EPA), entretanto desde 1990 o Reino Unido e Itália já tinham maiores iniciativas quanto ao desenvolvimento e uso da Química Verde. Para mostrar a importância desse novo campo da química, a Sociedade Real da Química (*Royal Society of Chemistry*) desenvolveu a revista *Green Chemistry* com o propósito de maior divulgação deste tema.³⁰

Com o desenvolvimento da Química Verde, foram estabelecidos 12 princípios para a mesma.²⁹⁻³³

1. É melhor prevenir resíduos do que os tratar depois de formados.
2. Métodos sintéticos devem ser desenvolvidos para maximizar a incorporação de todo o material utilizado no processo no produto final.
3. Quando possível, os métodos sintéticos devem ser desenvolvidos com o uso ou geração de produtos de baixa ou nenhuma toxicidade em humanos ou para o meio ambiente.
4. Produtos químicos devem ser desenvolvidos para preservar a eficácia ou a função, reduzindo sua toxicidade.
5. O uso de substâncias auxiliares como solventes, agentes de separação, entre outros devem ser desnecessários. Se não for possível, então os mesmos devem ser inócuos.
6. Energia nos processos deve ser minimizada, pensando no meio ambiente e no impacto econômico. Quando possível os métodos sintéticos devem ser executados em temperatura ambiente e pressão.
7. A matéria-prima deve ser renovável, quando tecnicamente e economicamente praticável.
8. Processo derivados em métodos sintéticos como grupos de proteção/desproteção e modificação química temporária devem ser evitados.
9. Catalisadores devem ser utilizados quando possíveis.
10. Os produtos químicos devem ser desenvolvidos para que ao final de sua utilização não permaneçam no meio ambiente ou que degradem em outros produtos inócuos.
11. Metodologias analíticas devem ser desenvolvidas para monitorar e controlar o processo químico, para que não haja formação de substâncias tóxicas.
12. As substâncias devem ser selecionadas para que minimizem potenciais acidentes químicos como explosões e incêndios.

Toda a metodologia sintética para novos polímeros devem seguir os princípios citados, se não todos, ao menos os que são cabíveis. O glicerol por sua vez, entra no princípio 7 e todas as sínteses poliméricas deste trabalho não produzem resíduos ou produzem resíduos atóxicos. Assim buscou-se em todas o não uso de solventes e o baixo gasto energético como na fotopolimerização.

1.3 SÍNTESE DE POLÍMEROS UTILIZANDO DIMETACRILATOS E GLICEROL POR FOTOPOLIMERIZAÇÃO

O interesse na fotoquímica de polímeros tem crescido nas últimas décadas devido não somente ao grande número de novas aplicações como também à repercussão do ponto de vista econômico, energético, técnico e ecológico.³⁴ A tecnologia é rápida e demanda baixa energia para formação de polímeros, que podem ser obtidos em temperatura ambiente, o que é uma vantagem quando comparado a polímeros sintetizados por métodos térmicos.³⁵⁻³⁸

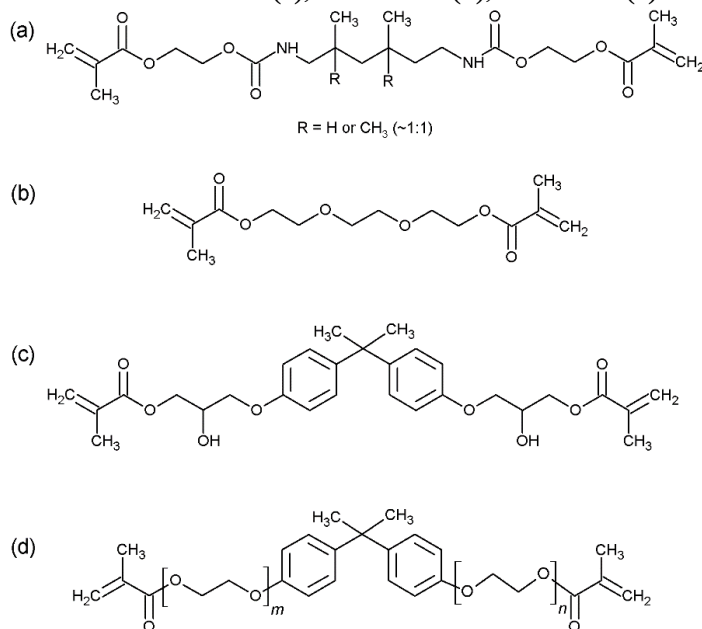
A fotopolimerização de dimetacrilatos tem sido largamente empregada na odontologia como material para restauração, selamento de fissuras, cimentação, e como adesivos dentários, além de serem utilizados na indústria para produção de uma grande variedade de outros produtos como revestimentos para lentes de contato, materiais para impressão, tintas, dispositivos holográficos, biomateriais, compósitos e objetos ópticos.^{35,39-50} Os monômeros dimetacrilatos são os mais utilizados em resinas adesivas. As resinas formadas por tais monômeros têm vantagens maiores se comparados aos polímeros lineares, são mais resistentes, tem melhores propriedades mecânicas e não são solúveis em água, isso tudo devido a formação de reticulação nas mesmas.⁵¹⁻⁵³

Os monômeros dimetacrilatos mais utilizados para formação dos polímeros são:

- UDMA - Uretano Dimetacrilato / 7,7,9-Trimetil-4,13-dioxo-3,14-dioxa-5,12-diazaheptadecano-1,16-dibis(2-metilacrilato)
- Bis-EMA - Bisfenol A dimetacrilato etoxilado / 2,2-Propanedibis(4,1-fenileneoxi-2,1-etanil) bis(2-metilacrilato)
- Bis-GMA - Bisfenol A dimetacrilato glicerolado / 2,2-Propanedibis(4,1-fenileneoxi-2-hidroxi-3,1-propanedil) bis(2-metilacrilato)
- TEGDMA - Dimetacrilato de trietilenoglicol / 1,2-Etanedibis(oxy-2,1-etanedil) bis(2-metilacrilato)

As fórmulas estruturais de todos os monômeros podem ser vistas na Figura 2.

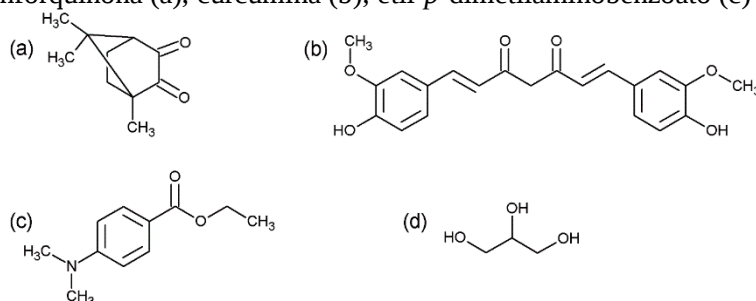
Figura 2. Dimetacrilatos: UDMA (a), TEGDMA (b), Bis-GMA (c) e Bis-EMA (d)



Fonte: elaborado pelo autor

Para ocorrer à polimerização, emprega-se fotoiniciadores. Esses produzem espécies reativas que dão início à reação. Um dos métodos mais utilizados é o sistema de dois componentes (Tipo II), onde utiliza-se um iniciador como a canforquinona (1,7,7-Trimetilbicyclo[2.2.1]heptane-2,3-diona; Figura 3-a; CQ) ou curcumina ((1E,4Z,6E)-5-Hidroxi-1,7-bis(4-hidroxi-3-metoxifenil)-1,4,6-heptatrien-3-ona); Figura 3-b; CUR) e coiniciadores como as aminas terciárias (etil-*p*-dimetilaminobenzoato, Figura 3-c) ou poliálcoois como o glicerol (Figura 3-d).^{54,55}

Figura 3. Canforquinona (a), curcumina (b), etil-*p*-dimetilaminobenzoato (c) e glicerol (d).

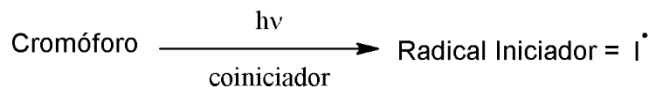


Fonte: elaborado pelo autor

No sistema Tipo II o composto cromóforo é excitado pela luz, atingindo um estado tripleto (S₃), formando assim um radical no cromóforo, que por sua vez interage com os coiniciadores, abstraindo um hidrogênio de um carbono ligado a função amina ou álcool,

formando-se os radicais que iniciam a reação de polimerização.⁵³⁻⁵⁷ Na Figura 4 é mostrada a forma simplificada da geração de radicais iniciadores por este sistema.

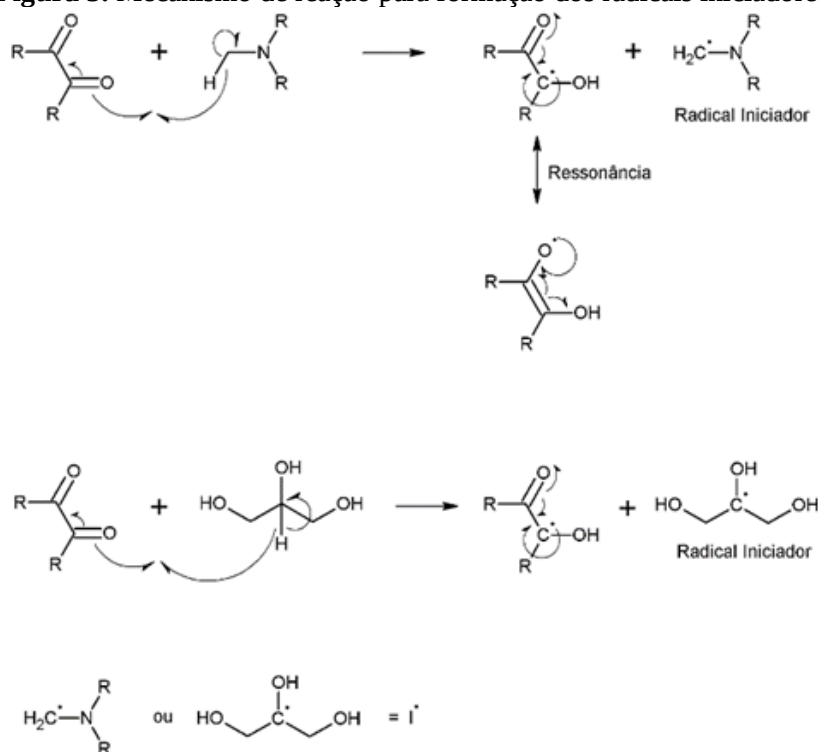
Figura 4. Formação de radical iniciador pela excitação de um cromóforo pela luz.



Fonte: elaborado pelo autor

No caso do sistema utilizando CQ como fotoiniciador, o mesmo entra em um estado de excitação na presença da luz que compreende o espectro entre 400-550 nm (Luz na região do espectro azul). O CQ quando neste estado pode abstrair um hidrogênio em um carbono ligado a uma amina, neste caso uma amina terciária (etil-*p*-dimetilaminobenzoato) ou a um poliálcool (glicerol), tal abstração se dá via cisão homolítica, gerando-se assim o radical que iniciará o processo de polimerização (Figura 5).⁵³⁻⁵⁷ Uma ressonância pode ocorrer na CQ, entre o segundo grupo carbonílico e o radical produzido na primeira etapa, assim formando um novo radical no oxigênio, esse novo radical tem a possibilidade de remover mais um H de uma amina terciária ou dos poliálcoois. É de conhecimento que os radicais formados na CQ não tem grande contribuição na iniciação da polimerização, isto devido à ressonância gerada em sua estrutura.

Figura 5. Mecanismo de reação para formação dos radicais iniciadores.

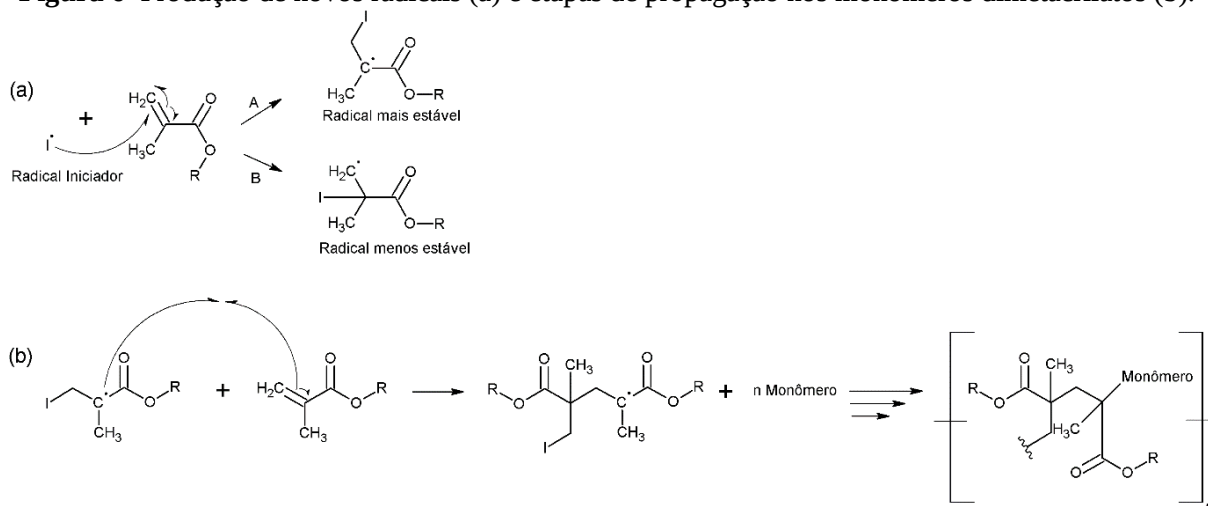


Fonte: elaborado pelo autor

O radical gerado provoca a cisão homolítica da ligação π ($C=C$) dos monômeros dimetacrilatos, produzindo assim novos radicais (etapa de propagação).^{54,55,57-60} Dois radicais podem ser formados: o terciário [estável, (A)] e o primário [menos estável, (B), Figura 6-a], ambos podem propagar a polimerização (Figura 6-b).

A etapa de terminação pode ocorrer de acordo com dois processos de reação. Na primeira reação pode ocorrer uma ligação entre o radical formado no monômero dimetacrilato e um radical de qualquer dos coiniciadores. O segundo processo envolve uma ligação entre dois radicais presentes nos monômeros, como pode ser visto na Figura 6-b.

Figura 6 Produção de novos radicais (a) e etapas de propagação nos monômeros dimetacrilatos (b).



Fonte: elaborado pelo autor

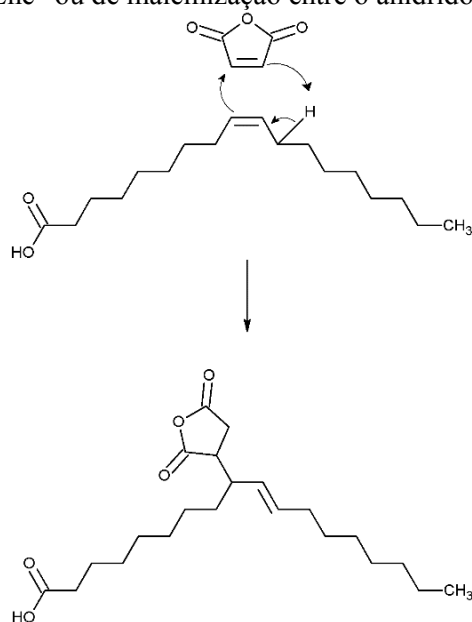
1.3 SÍNTESE DE POLÍMEROS UTILIZANDO GLICEROL E ÓLEOS VEGETAIS

Uma matéria prima barata oriunda da biomassa brasileira são os óleos vegetais (soja, linhaça, dendê, girassol, macaúba, babaçu, andiroba e entre outros). Os mesmos podem ser utilizados em várias sínteses poliméricas. Para tanto a estrutura do triglicerídeo deve ser modificada, através de reações de epoxidação (formando poliálcoois, aminas), maleinização, esterificação, oxidação com o oxigênio atmosférico, reação de Diels-Alder, imidação, sulfonação, adição de grupos acrílicos e etc.⁶¹⁻⁶³

Em 2003, Tarik, Küsefoglu e Wool⁶⁴ propuseram uma rota de polimerização do óleo de soja, a partir do anidrido maleico e de alguns poliálcoois, dentre eles o glicerol. Tal rota

consistia em reagir o óleo de soja com o anidrido maleico por uma reação tipo “Ene” (Figura 7), após este processo o óleo maleinizado era esterificado com os poliálcoois, dando origem a um polímero intercruzado. Em 2016, pesquisadores brasileiros propuseram uma nova rota de síntese polimérica utilizando glicerol, anidrido maleico e óleos vegetais.⁶⁵⁻⁶⁷ Tal rota segue os princípios da química verde, por ser rápida, eficiente e não utiliza reagentes tóxicos e solventes.⁶⁷ O anidrido maleico (2,5-Furanodiona) é muito utilizado em síntese de polímeros e é considerado um reagente verde, isto porque teve sua rota modificada em 1990, tendo economia de átomos, ou seja, não há liberação de CO₂ e não usa mais o benzeno como solvente.³² Além disso é empregado como plastificante em certos polímeros e copolímeros e na síntese de novos monômeros.^{68,69}

Figura 7. Reação tipo “Ene” ou de maleinização entre o anidrido maleico e o ácido oleico.



Fonte: elaborado pelo autor

1.5 ANÁLISE TÉRMICA

Embora versáteis e aplicáveis a quase todos os materiais, as técnicas termoanalíticas são especialmente apropriadas para o estudo de polímeros, devido à alta relação das propriedades desses compostos com a temperatura. As técnicas termoanalíticas (TG-DTA e DSC) são amplamente utilizadas para verificar a estequiometria, ligações com água, decomposição térmica, estabilidade térmica, cinética de reações, transição vítrea, rearranjo molecular, cristalização, ponto de fusão, entre outras propriedades.⁷⁰⁻⁷⁶

A Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC) dá a seguinte definição para Análise Térmica: “Análise Térmica (TA) é o estudo da relação entre uma propriedade da amostra e sua temperatura, enquanto a amostra é aquecida ou resfriada de maneira controlada”.⁷⁷

1.5.1 Termogravimetria (TG)

Termogravimetria (TG) ou Análise Termogravimétrica (TGA) é uma técnica na qual a massa da amostra é medida em função da temperatura.⁷⁸⁻⁸⁰

Os trabalhos mais comuns utilizam o modo conhecido como *Termogravimetria Dinâmica*, em que um programador submete a amostra a uma variação crescente de temperatura, a uma razão constante, enquanto se monitora a variação em sua massa.⁸¹ Com tal técnica foi possível acompanhar a variação de massa na etapa de volatilização e a estabilidade dos diferentes polímeros e suas respectivas etapas de degradação.

1.5.2 Análise Térmica Diferencial (DTA)

É uma técnica térmica de medição contínua das temperaturas da amostra e de um material de referência termicamente inerte, à medida que ambos vão sendo aquecidos ou resfriados em um forno. Estas medições de temperatura são diferenciais, pois registra-se a diferença entre a temperatura da referência T_r , e a da amostra T_a , ou seja ($T_r - T_a = \Delta T$), em função da temperatura ou do tempo, dado que o aquecimento ou resfriamento são sempre feitos em ritmo linear.⁷⁸ Tal técnica foi utilizada simultaneamente com a Termogravimetria, com isso foi possível medir a diferença de temperatura nos eventos de volatilização e decomposição da amostra.

1.5.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

É a técnica na qual se mede a diferença de fluxo de calor (ou energia) fornecida à substância e a um material de referência, em função da temperatura enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura.⁴⁵ Através dessa técnica, podem-se acompanhar os efeitos de calor associados com alterações físicas ou químicas da amostra, tais como transições de fase (fusão, ebulição, sublimação, congelamento, inversões de estruturas cristalinas) ou reações de desidratação, de dissociação, de decomposição, de óxido-redução, etc. capazes de causar variações de calor. Em geral transições de fase, desidratações, reduções e certas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto que cristalizações, oxidações, algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos.⁷⁸ Com esta técnica pode-se acompanhar nos polímeros, os efeitos de transição vítrea, cristalização, recristalização, fusão, degradação entre outras propriedades.⁷⁰⁻⁷⁶

1.6 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (MIR)

Espectroscopia é o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria. A chamada radiação infravermelha (IR) corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das micro-ondas. A porção de maior utilidade em polímeros está situada entre 4.000 e 400 cm^{-1} , a mesma é conhecida como região do IR médio (MIR).^{82,83} Embora o espectro de infravermelho seja característico da molécula como um todo, certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independente da estrutura da molécula. É justamente a presença destas bandas características de grupos que permitem a obtenção, através do exame do espectro e consulta de tabelas, de informações estruturais. É neste fato que se baseia para fazer a identificação de estruturas.^{82,83} Dessa forma o FTIR é a técnica mais utilizada e mais fácil para determinar o grau de conversão (GC) de um polímero, a partir de várias varreduras é possível relacionar a conversão dos monômeros pelo pico situado próximo de 1640 cm^{-1} (1637 cm^{-1} para o UDMA) referente as vibrações de estiramento da função $\text{C}=\text{C}$, onde é feita a primeira medida

com o monômero sem início da polimerização (medida padrão 0) e várias outras medidas consequentes com o sistema em polimerização. Através da Equação 1, pode-se construir um gráfico de Conversão X Tempo, onde $T_{t=0}$ é a transmitância no tempo zero e $T_{t=x}$ é a transmitância em qualquer tempo.^{54,55,57}

$$GC = \{1 - [(T_{t=0}(1637\text{cm}^{-1}) / T_{t=x}(1637\text{cm}^{-1}))]\} \times (-1000) \quad \text{Eq. (1)}$$

1.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

O MEV geralmente é utilizado para estudo de estruturas superficiais e subsuperficiais. Todas as imagens são tridimensionais e tem alta profundidade de foco. Estas são mais simples de serem interpretadas se comparadas a outras técnicas como a microscopia de transmissão, além de apresentar uma resolução e ampliação sem perda de nitidez muito maior que as de microscopia óptica. Esta técnica ainda pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia, identificação de elementos químicos e estrutura atômica de uma amostra sólida, como metais, polímeros e cerâmicas. Permite observações diretas das estruturas poliméricas e suas morfologias, tendo a vantagem de ter um preparo de amostra simples. O MEV é muito utilizado para estudar superfícies de materiais poliméricos variados, como filmes, compósitos, plásticos, fibras e resinas.^{82,84} Deste modo foi possível determinar a morfologia dos polímeros e correlacionar as mesmas com suas propriedades físicas, térmicas e mecânicas.

Materiais poliméricos requerem revestimentos condutivos, tal revestimento deve ser contínuo e fino, para o mesmo não mascarar a topografia do polímero. As amostras poliméricas devem ser montadas em suportes metálicos com adesivo condutivos, como fitas de carbono.^{82,84}

REFERÊNCIAS

1. MORRISON, L.R. *Glycerol. In: Encyclopedia of Chemical Technology.* New York: Wiley, pp. 921-932, 1994.
2. BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº 45 de 03 de Novembro de 2010. Aditivos alimentares autorizados para o uso segundo as Boas Práticas de Fabricação (BPF). Presidente: Dirceu Raposo de Mello. Disponível em: < <http://portal.anvisa.gov.br/documents/33916/388779/Resolu%25C3%25A7%25C3%25A3o%2Bda%2BDiretoria%2BColegiada%2B%2BRDC%2Bn%2B%2B45%2Bde%2B03%2Bde%2Bnovembro%2Bde%2B2010.pdf/c87cda6e-ba1a-4313-bb41-efaf50135eb0>>. Acesso em: 05 maio 2017.
3. JACKOBSON, G; KATHAGEN, F. W; KLATT, M. *Glycerol. In: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry.* Weinheim: VCH, p. 477-489, 1989.
4. MOTA, C. J. A; PINTO, B. P. Transformações catalíticas do glicerol para inovação na indústria química. *Revista Virtual de Química.* v. 9, p.135-149, 2017
5. RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L. L.; ROSSI, A. V.; SCHUCHARDT, U. Síntese de Biodiesel: Uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. *Química Nova.* V. 30, n.5, p. 1374-1380, 2007.
6. LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy.* v. 87, p.1083-1095, 2010
7. MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification-a review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews.* v. 10, p.248-268, 2006.
8. MOTA, C. J. A; SILVA, C. X. A; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. *Química Nova.* v. 32, p.639-648, 2009.
9. VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. integrated biodiesel production: a comparison of different homogenous catalysts system. *Bioresource Technology.* v. 92, p.297-305, 2004.
10. BRASIL. Constituição (2016) Lei nº 13.263, de Março de 2016. Disponível em: < http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2015-2018/2016/lei/L13263.htm>. Acesso em: 08 maio 2017.
11. Investigadores portugueses recebem prêmio de inovação em concurso nacional. Disponível em: < <http://www.fct.unl.pt/en/node/9954>>. Acesso em 05 maio 2017
12. OCHOA- GÓMEZ, J. R.; GÓMEZ-JIMENEZ-ABERASTURI, O.; RAMÍREZ-LÓPEZ, C.; BELSUÉ M. A brief review on industrial alternatives for manufacturing of glycerol carbonate, a green chemical. *Organic Process Research & Development.* V. 16, p. 389-399, 2012.
13. BILAVONIC, D.; STAROVETSKY, J.; ARMON, R. H. Cross-linking xanthan and other compounds with glycerol. *Food Hydrocolloids.* V. 44, p. 129-135, 2015.

14. NIAZI, M. B. K.; BROEKHUIS, A. A. Surface photo-crosslinking of plasticized thermoplastic starch films. *European Polymer Journal*. V. 64, p. 229-243, 2015.
15. MORITA, R. Y. Síntese de acrilato de glicerina e aplicação como agente de reticulação para obtenção de copolímeros com metacrilato de metila. Dissertação de mestrado na área de Química. Universidade Estadual do Paraná. p. 114. 2011.
16. WITSUTHAMMAKUL, A.; SOOKNOI, T. Direct conversion of glycerol to acrylic acid via integrated dehydration-oxidation. *Applied Catalysis A: General*. v. 414, p. 109-116, 2012.
17. CHIEREGATO, A.; BASILE, F.; CONCEPTION, P.; GUIDETTI, S.; LIOSI, G.; SORIANO, M. D.; TREVISANUT, C.; CAVANI, F.; NIETO, J. M. L. Glycerol oxidehydration into acrolein and acrylic acid over W-V-Nb-O bronzes with hexagonal structure. *Catalysis Today*. v. 197, p. 58-65, 2012.
18. DELEPLANQUE, J.; DUBOIS, J. L.; DEVAUX, J. L. UEDA, W. Production of acrolein and acrylic acid through dehydration and oxydehydration of glycerol with mixed oxide catalysts. *Catalysis Today*. v. 157, p. 351-358, 2010.
19. BEHR, A.; EILTING, J.; IRAWADI, K.; LENCHINSKI, J.; LINDNER, F. Improved utilization of renewable resources: New important derivatives of glycerol. *Green Chemistry*. v. 10, p. 13-30, 2008.
20. LI, X.; HONG, A. T. L.; NASKAR, N.; CHUNG, H. J. Criteria for quick and consistent synthesis of poly(glycerol sebacate) for tailored mechanical properties. *Biomacromolecules*. V. 16, p. 1525-1533, 2015.
21. CARNAHAN, M. A.; GRISNTAFF, M. W. Synthesis and characterization of poly(glycerol-succinic acid) dendrimers. *Macromolecules*. V. 34, p. 7648-7655, 2001.
22. YANG, Y.; LU, W.; CAI, J.; HOU, Y.; OUYANG, S.; XIE, W.; GROSS, R. A. Poly(oleic diacid-co-glycerol): Comparison of polymer structure resulting from chemical and lipase catalysis. *Macromolecules*. V. 44, p. 1977-1985, 2011.
23. ZHANG, T.; HOWELL, B. A.; DUMITRASCU, A.; MARTIN, S. J.; SMITH, P. B. Synthesis and characterization of glycerol-adipic acid hyperbranched polyesters. *Polymer*. V. 55, n. 20, p. 5065-5072, 2014.
24. BAHARU, M. N.; KADHUM, A. A. H.; AL-AMIERY, A. A.; MOHAMAD, A. B. Synthesis and characterization of polyesters derived from glycerol, azelaic acid, and succinic acid. *Green Chemistry Letters and Reviews*. V. 8253, n. 1, p. 31-38, 2015.
25. RADATZ, C. S.; SILVA, R. B.; PERIN, G.; LENARDÃO, E. J.; JACOB, R. G.; ALVES, D. Catalysts-free synthesis of benzodiazepines and benzimidazoles using glycerol as recyclable solvent. *Tetrahedron Letters*. V. 52, p. 4132-4136, 2011.

26. WOLFSON, A.; DLUGY, C.; SHOTLAND, Y.; TAVOR, D. Glycerol as solvent and hydrogen donor in transfer hydrogenation-dehydrogenation reactions. *Tetrahedron Letters*. V. 50, p. 5951-5953, 2009.
27. DÍAZ-ALVÁREZ, A. E.; CADIerno, V. Glycerol: A promising green solvent and reducing agent for metal-catalyzed transfer hydrogenation reactions and nanoparticles formation. *Applied Science*. V. 3, p. 55-69, 2013.
28. RICORDI, V. G.; FREITA, C. S.; PERIN, G.; LENARDÃO, E. J.; JACOB, R. G.; SAVEGNAGO, L.; ALVES, D. Glycerol as a recyclable solvent for copper-catalyzed cross-coupling reactions of diaryl diselenides with aryl boronic acids. *Green Chemistry*. V. 14, p. 1030-1034, 2012.
29. SHELDON, R. A.; ARENDS, I.; HANEFELD, U. *Green chemistry and catalysis*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2007.
30. ANASTAS, P. T.; KIRCHHOFF, M. M. Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry. *Accounts of Chemical Research*. V. 35, p. 686-694, 2002.
31. KERTON, F. M. *Alternative Solvents for Green Chemistry*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry; 2009.
32. CENTI, G.; PERATHONER, S. Catalysis and sustainable (green) chemistry. *Catalysis Today*. V. 77, p. 287-297, 2003.
33. CORRÊA, A. G.; ZUIN, V. G. *Química verde: fundamentos e aplicações*. 1a. ed., São Carlos :Editora da Universidade Federal de São Carlos; 2012.
34. FOUASSIER, J. P.; ALLONAS, X.; BURGET, D. Photopolymerization reactions under visible lights: principle, mechanisms and examples of applications. *Progress in Organic Coatings*. V. 47, p. 16-36, 2003
35. LIM, K. S.; SCHON, B. J.; MEKHILERI, N. V.; BROWN, G. C. J.; CHIA, C. M. S.; PRABAKAR, G. J.; HOOPER, T. B. F. Woodfield, New visible-light photoinitiating system for improved print fidelity in gelatin-based bioinks. *Biomaterials Science Engineering*. V. 10, p. 1752-1762, 2016.
36. ALLEN N. S. Photoinitiators for UV and visible curing of coatings: Mechanisms and properties. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. V.100, p. 101-107, 1996.
37. ZHAO, J.; LALEVÉE, J.; LU, H.; MACQUEEN, R.; KABLE, S.H.; SCHMIDT, T. W.; STENZEL, M.H.; XIAO, P. A new role of curcumin: as a multicolor photoinitiator for polymer fabrication under household UV to red LED bulbs. *Polymer Chemistry*. V.6, p. 5053-5062, 2015.
38. JAKUBIAK, J.; NIE, J.; LINDEN, L. A.; RABEK, J. F. Crosslinking photocopolymerization of acrylic acid (and N-vinylpyrrolidone) with triethylene glycol dimethacrylate initiated by

- camphorquinone/ethyl-4-dimethylaminobenzoate. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. V. 38, p. 876-886, 2000
39. LU, H.; LOVELL, L. G.; BOWMAN, C. N. Exploiting the heterogeneity of cross-linked photopolymers to create high-Tg polymers from polymerizations performed at ambient conditions. *Macromolecules*. V. 34, p. 8021-8025, 2001
 40. YE, Q.; SPENCER, P.; WANG, Y.; MISRA, A. Relationship of solvent to the photopolymerization process, properties, and structure in model dentin adhesives. *Journal of Biomaterial and Material Research. Part A*. V. 80, p. 342-350, 2007
 41. WORTHINGTON, K. S.; BAGUENARD, C.; FORNEY, B. S.; GUYMON, C. A. Photopolymerization kinetics in a self-assembling lyotropic liquid crystal templates. *Journal of Polymers Science*. v.55, p. 471-489, 2017.
 42. HONG, N.; YANG, G.; LEE, J.; KIM, G. 3D bioprinting and its *in vivo* applications. *Society for Biomaterials*. v.106, p. 444-459, 2018.
 43. XU, X.; HE, L.; ZHU, B.; LI, J.; LI, J. Advances in polymeric materials for dental applications. *Polymer Chemistry*. v.8, p. 807-823, 2017.
 44. SAMUSJEW, A.; KRATZER, M.; MOSER, A.; TEICHERT, C.; KRAWCZYK, K. K.; GRIESSER, T. Inkjet printing of soft, stretchable optical wavelights through the photopolymerization of high profile linear patterns. *Applied Materials & Interfaces*. v.9, p. 4941-4947, 2017.
 45. CHANG, P. Y.; YANG, C. H. Photopolymerization of electroactive film applied to full polymer electrochromic device. *Polymer Express*. V. 11, p. 176-186, 2017
 46. BAROLI, B. Photopolymerization of biomaterials: issues and potentialities in drug delivery, tissue, engineering and cell encapsulation applications. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. V. 81, p. 491-499, 2006.
 47. NGUYEN, K. T.; WEST, J. L. Photopolymerizable hydrogels for tissue engineering applications. *Biomaterials*. V. 23, p. 4307-4314, 2002.
 48. LEE J.; AN, J.; CHUA, C. K.; Fundamentals and applications of 3D printing for novel materials. *Applied Materials Today*. V. 7, p. 120-133, 2017.
 49. KLOOSTERBOER J. G. *Advances in polymer science: Network formation by chain crosslinking photopolymerization and its applications in electronics*. Berlim: Springer. V. 84, p. 1-61, 1988.
 50. LANDUYT, K. L. M.; SNAUWAERT, J.; MUNCK, D.; PEUMANS, M.; YOSHIDA, Y.; POITEVIN, A.; COUTINHO, E.; SUZUKI, K.; LAMBRECHTS, P.; MEERBEEK, B. Systematic review of the chemical composition of contemporary dental adhesives. *Biomaterials*. v.28, p.3757-3785, 2007.

51. MOSZNER, N; SALZ, U; ZIMMERMANN, J. Chemical aspects of self-etching enamel-dentin adhesives: A systematic review. *Dental Materials*. v.21, p.895-910, 2005
52. MOSZNER, N; SALZ, U. New developments of polymeric dental composites. *Progress in Polymer Science*. v.26, p.535-576, 2001
53. FOUSSIER, J. P; LALEVÉE, J. *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2012.
54. ALARCON, R. T.; HOLANDA, B. B. C.; RINALDO, D.; CAIRES, F. J.; ALMEIDA, M. V.; BANNACH, G. Synthesis, thermal studies and conversion degree of dimethacrylate polymers using new non-toxic coinitiators. *Química Nova*. V.40, p. 363-370, 2017.
55. OLIVEIRA, D. S. B. L.; OLIVEIRA, L. S. B. L.; ALARCON, R. T.; HOLANDA, B. B. C.; BANNACH, G. Use of curcumin and glycerol as an effective photoinitiating system in the polymerization of urethane dimethacrylate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. V. 128, p. 1671-1682, 2017.
56. LALEVÉE, J.; FOUASSIER, J.P. *Dyes and Chromophores in Polymer Science*. Weinhein:Wiley-John Wiley & Sons; 2015.
57. ALARCON, R. T.; GAGLIERI, C.; SILVA, B. H. S. T.; SILVA-FILHO, L. C.; BANNACH, G. New fluorescein dye derivatives and their use as an efficient photoinitiator using blue light led. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. v.343, p.112-118, 2017.
58. HARIKRISHNA, R. PONRATHMAN, S.; RAJAN, C. R.; TAMBE, S. S. Photopolymerization of bis-aromatic and alicyclic based solid urethane acrylate macromonomer in the presence of large excess of reactive diluents. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. v. 112, p. 805-813, 2013.
59. MORANCHO, J. M. CADENATO, A.; FÉRNANDEZ-FRANCO, X.; SALLA, J. M.; RAMIS, X. Isothermal kinetics of photopolymerization and thermal polymerization of bis-GMA/TEGDMA resins. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. v.95, p.513-522, 2008.
60. HAYAMA, T.; TAKAHASHI, K.; KIKUTAKE, K.; YOKOTA, I.; NEMOTO, K. Analysis of polymerization behavior of dental Dimethacrylate monomers by differential scanning Calorimetry. *Journal of Oral Science*. v.41, p.9-13, 1999.
61. SHARMA, V.; KUNDU, P. P. Addition polymers from natural oils – A review. *Progress in Polymer Science*. v.31, p.983-1008, 2006.
62. MIAO, S.; WANG, P.; SU, Z.; ZHANG, S. Vegetable-oil-based polymers as future polymeric biomaterials. *Acta Biomaterialia*. v.10, p.1692-1704, 2014.
63. ALAM, M.; AKRAM, D.; SHARMIN, E.; ZAFAR, F.; AHMAD, S. Vegetable oil based eco-friendly coating materials: A review article. *Arabian Journal of Chemistry*. V. 7, p. 469-479, 2014.

64. EREN, T.; KÜSEFOGLU, S. H.; WOOL, R. Polymerization of maleic anhydride-modified plants oils with polyols. *Journal of Applied Polymer Science*. V.90, p. 197-202, 2003.
65. ALMEIDA, M. V.; ALARCON, R. T.; BANNACH, G. Synthesis and thermal studies of new soybean and grape seed oil-based polymers: Clean and efficient pathway using green Chemistry principles. *Brazilian Journal of Thermal Analysis*. V.5, p. 16-20, 2016.
66. ALARCON, R. T.; HOLANDA, B. B. C.; OLIVEIRA, A. R.; MAGDALENA, A. G.; BANNACH, G. Produção e caracterização de um novo polímero termoplástico a partir do óleo de linhaça e glicerol seguindo os princípios da química verde. *Revista Virtual de Química*. V.9, p. 163-175, 2017.
67. ALARCON, R. T.; ALMEIDA, M. V.; BANNACH, G. Processo de obtenção de um biopolímero a partir do subproduto glicerol gerado na produção de biodiesel. 2016. (BR 10 2016 01805-6)
68. RYAN, M. E.; LEE, M. A.; BADIYAL, J. P. S. Pulsed plasma polymerization of Maleic Anhydride. *Chemistry of Material*. V. 8, p. 37-42, 2003.
69. PARK, E.; KIM, M.; LEE, I.; LEE, H.; YOON, J. Living radical copolymerization of styrene/maleic anhydride. *Journal of Polymer Science*. V. 38, p. 2239-2244, 2000.
70. HATEKAYAMA, T; QUINN, F. X. *Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science*. New York: John Wiley, p. 158, 199
71. WELLEN, R. M R; RABELLO. M. S. Redução da velocidade de cristalização a frio do PET na presença de Poliestireno. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. v. 17, n. 2, p. 113-122, 2007
72. SCURACCHIO, C. H; WAKI, D. A; BRETAS, R. E. S. Caracterização térmica e reológica de borracha de pneu desvulcanizada por micro-ondas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. v. 16, n. 1, p. 46-52, 2006
73. BLOM, H. YEH, R.; WOJNAROWSKI, R.; LING, M. Detection of degradation of ABS materials via DSC. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. v. 83, p. 113-115, 2006
74. GUO, R.; SANDERS, D. F.; SMITH, Z. P.; FREEMAN, B. D.; PAUL, D. R.; MCGRATH, J. E. Synthesis and characterization of thermally rearranged(TR) polymers: effect of glass transition temperature of aromatic poly(hydroxyimide) precursors on TR processand gas permeation properties. *Journal of Materials Chemistry A*. n. 1, p.6063-6072, 2013
75. SANTOS, W. N; SOUSA, J. A; GREGORIO JR, R. Thermal conductivity behaviour of polymers around glass transition and crystalline melting temperatures. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. v. 32, p. 987-994, 2013
76. MOLLOVA, A.; ANDROSH, R.; MILEVA, D.; GAHLEITNER, M.; FUNARI, S. S. Crystallization of isotactic polypropylene containing beta-phasesnucleating agent at rapid cooling. *European Polymer Journal*. v. 49, p. 1057-1065, 2013.

77. ICTAC Nomenclature of Thermal Analysis, 2006. Apud Ionashiro, M.; Caires, F.J.; Gomes, D.J.C. Giolito: *Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial*. 2º ed. p.14, 2014.
78. IONASHIRO, M.; CAIRES, F. J.; GOMES, D. J. C. GIOLITO: *Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial*. 2º ed. 2014.
79. WENDLANDT, W.W. *Thermal Analysis, In: Chemical Analysis*. 3. ed. New York: John Willey & Sons, p. 814, 1986.
80. CAVALHEIRO, E. T. G.; IONASHIRO, M.; BREVIGLIERI, S. T.; MARINO, G.; CHIERICE, G. O. A influência de fatores experimentais de análises termogravimétricas. *Química Nova*. v. 18, p. 305-308, 1995.
81. BROWN, M. E; GALLAGHER, P. K. *Handbook of thermal analysis and calorimetry: principles and practice*. Amsterdam:Elsevier Science. 2003.
82. CANEVAROLO JUNIOR, S.V. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. 1ºed. São Paulo:Artliber Editora. 2007
83. SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 7º Ed.; Rio de Janeiro:Livros Técnicos e Científicos Editora; 2007
84. DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. *Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras*. Porto Alegre: EDIPUCRS; 2007.

CAPÍTULO 2 – FOTOPOLIMERIZAÇÃO DE MONOMÊROS DIMETACRILATOS COM GLICEROL

RESUMO

Este trabalho investigou o comportamento térmico, grau de conversão e morfologia de polímeros utilizando monômeros dimetacrilatos como UDMA, TEGDMA, Bis-GMA e Bis-EMA com diferentes proporções de glicerol. Os polímeros foram sintetizados por fotopolimerização, um método simples e que tem vantagens econômicas e ecológicas. Termogravimetria-Análise Térmica Diferencial e Derivada da Termogravimetria (TG/DTG-DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Espectroscopia na região do Infravermelho Médio (MIR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram utilizadas para determinar as propriedades térmicas, grau de conversão e morfologia dos polímeros sintetizados. Os resultados mostraram que os sistemas utilizando UDMA e Bis-GMA com 3 mols e 1 mol de glicerol adicionados respectivamente, tiveram melhor grau de conversão quando comparados aos sistemas sem glicerol. Entretanto para os monômeros TEGDMA e Bis-GMA a adição de glicerol não foi satisfatória na síntese. Por fim um estudo mais aprofundado do polímero de UDMA foi efetuado, mostrando que o mesmo sofre um processo de despolimerização quando aquecido.

Palavras-chave: Dimetacrilato; Glicerol; Fotopolimerização

ABSTRACT

This work investigates the thermal behavior, degree of conversion and morphological features of polymers obtained using several dimethacrylate monomers such as UDMA, TEGDMA, Bis-GMA and Bis-EMA with different glycerol ratios. These polymers were synthesized by photopolymerization, a simple method with economic and ecological advantages. Simultaneous Thermogravimetry-Differential Thermal Analysis and Derivative Thermogravimetric (TG-DTA/DTG), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Middle Infrared Spectroscopy (MIR) and Scanning Electronic Microscopy (SEM) were used to determine thermal properties, a degree of conversion and morphological characteristics of polymers obtained. The dates show that system using UDMA and Bis-GMA with 3 mol and 1 mol of glycerol respectively, has been the better degree of conversion than polymers without glycerol, however, the addition of glycerol to the TEGDMA and Bis-EMA monomers system was not satisfactory. Lastly, a deep study of UDMA polymers was executed, showing a depolymerization process when undergoing heat.

Keywords: Dimethacrylates; Glycerol; Photopolymerization

1 INTRODUÇÃO

A fotopolimerização é um dos métodos mais simples para obtenção de novos polímeros, é considerada uma síntese limpa, ou seja, não gera resíduos ou utiliza solventes tóxicos, e tem baixo gasto energético quando comparado a outros métodos de polimerização.¹⁻³ Os monômeros mais utilizados para a fotopolimerização são os dimetacrilatos (exemplo: UDMA, TEGDMA, Bis-GMA e Bis-EMA). Os polímeros formados por tais monômeros são mais resistentes e não são solúveis em água, devido ao alto grau de reticulação, diferente de polímeros lineares;⁴⁻⁶ desta forma são utilizados principalmente em biomateriais, resinas adesivas e em revestimentos.^{2,3, 7-10}

Na fotopolimerização, além de se utilizar os diferentes monômeros, tem-se a necessidade de utilizar compostos cromóforos (iniciadores) e amina terciária ou poliálcoois que são os coiniciadores, moléculas responsáveis pelo início da polimerização.^{5,6,11-13} Sabendo que o glicerol é um poliálcool atóxico e de baixo custo e que já foi descrito na literatura como um bom coiniciador em fotopolimerização, o mesmo será utilizado na obtenção dos polímeros.¹²

Portanto, esta etapa do trabalho teve por objetivo sintetizar diferentes polímeros dimetacrilatos com diferentes razões molares de glicerol pela técnica de fotopolimerização e os caracterizar por TG-DTA, DSC, MIR e MEV.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 FOTOPOLIMERIZAÇÃO COM DIMETACRILATOS E GLICEROL

2.1.1 Preparo da solução de fotoiniciador

A solução de fotoiniciador (SF) foi preparada em um frasco âmbar, onde foi adicionado 20 mmol de canforquinona (CQ, Sigma-Aldrich, 97%) e 20 mmol de Etil-*p*-dimetilaminobenzoato (Sigma-Aldrich, 99%) em 10 mL de acetona (Merck P.A).

2.1.2 Preparo das misturas monoméricas

Os monômeros dimetacrilatos UDMA (Sigma-Aldrich, 97% mistura de isômeros), TEGDMA (Sigma-Aldrich, 95%), Bis-GMA (Sigma-Aldrich, 99%) e Bis-EMA (Sigma-Aldrich 99%) foram adicionados em 16 diferentes frascos na proporção de 0,01 mol de cada. Por conseguinte, adicionou-se 0,1 mL da SF em cada frasco. Por fim adicionou-se o glicerol (Merck, P.A) em cada monômero dimetacrilatos nas proporções de 0,01 mol, 0,03 mol e 0,05 mol, perfazendo um total de 3 misturas para cada monômero, destes um frasco é apenas monômero com fotoiniciador e os demais seguem a quantidade proposta de glicerol. Para fins didáticos, tais misturas foram nomeadas com a sigla do monômero dimetacrilatos seguida da quantidade em proporção de ambos os reagentes (dimetacrilato:glicerol), desta forma temos para o frasco contendo apenas UDMA mais o fotoiniciador a sigla é UDMA, para o que contém 0,01 mol de glicerol temos UDMA 11, conseqüentemente os outros dois tem a sigla UDMA 13 e UDMA 15. Este padrão foi utilizado também para os outros monômeros.

2.1.3 Síntese dos polímeros dimetacrilatos

Cada mistura foi inserida em um pequeno molde de teflon circular de 1,5 mm de profundidade e 3 mm de diâmetro (Figura 1). A polimerização teve início a partir da luz azul. Desta forma, utilizou-se o equipamento D-200 (DMC. Ltda.) que utiliza um LED para emitir a luz com comprimento de onda entre 430nm - 490nm (luz Azul). A polimerização ocorreu durante 400 segundos, após este tempo, obteve-se os polímeros que foram utilizados para as medidas termoanalíticas (TG-DTA e DSC) bem como para o estudo morfológico no MEV.

Figura 1. Molde utilizado para polimerização.



Fonte: elaborado pelo autor

2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS

2.2.1 Termogravimetria-Análise Térmica Diferencial (TG-DTA)

O teor de solventes, comportamento térmico, etapas de oxidação e de decomposição, foram obtidos por meio das técnicas simultâneas TG-DTA. As curvas TG-DTA dos polímeros foram obtidas por meio do equipamento STA Jupiter 449 F3 da Netzsch. Utilizando-se cadinhos de α -alumina 70 μ L com massas de amostra próximas a 15 mg e razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de ar seco com vazão de 50 mL min^{-1} no intervalo de temperatura de 30,0-800,0 $^{\circ}\text{C}$. A ferramenta matemática da derivada (DTG) foi utilizada na curva TG, no intuito de facilitar a visualização referente das diferentes etapas de perda de massa.

2.2.1.1 Parâmetros Cinéticos

A despolimerização do UDMA foi estudada usando o método não isotermal por TG. Os mesmos parâmetros citados foram empregados, com exceção da razão de aquecimento, que foram feitas em 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 e 25,0 °C min⁻¹. Todos os dados foram tratados no programa de computador *ThermoKinetics 3.1* fornecida pela Netzsch.¹⁴

2.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas DSC foram obtidas utilizando-se o equipamento Mettler-Toledo modelo DSC 1 Star^e System. Utilizando-se cadinhos fechados (tampas perfuradas) de alumínio 40 µL com massas de amostras próximas a 10 mg e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ em atmosfera de ar seco com vazão de 50 mL min⁻¹, no intervalo de -35,0 °C até estabilidade térmica de cada polímero em estudo com isotermas de 10 minutos em -35,0°C.

As imagens do processo de despolimerização do UDMA foram obtidas no DSC-Fotovisual 1 Star^e System, com sistema de câmera digital SC 30 3.3 Megapixel e ampliação de 6,5x. A curva DSC foram obtidas com os parâmetros já citados. No intervalo de temperatura de 25,0-350,0 °C.

2.2.3 Grau de conversão por espectroscopia vibracional na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (MIR)

Os espectros de MIR foram obtidos em um espectrômetro Bruker modelo VERTEX 70 com cristal de diamante, no intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹. Para o cálculo do grau de conversão, obteve-se um espectro a cada 10 segundos durante 400 segundos, obtendo-se um total de 40 espectros para cada polímero fotocurado. Por conseguinte, foi possível calcular o grau de conversão dos monômeros para os polímeros conforme Equação 1 (página 16).

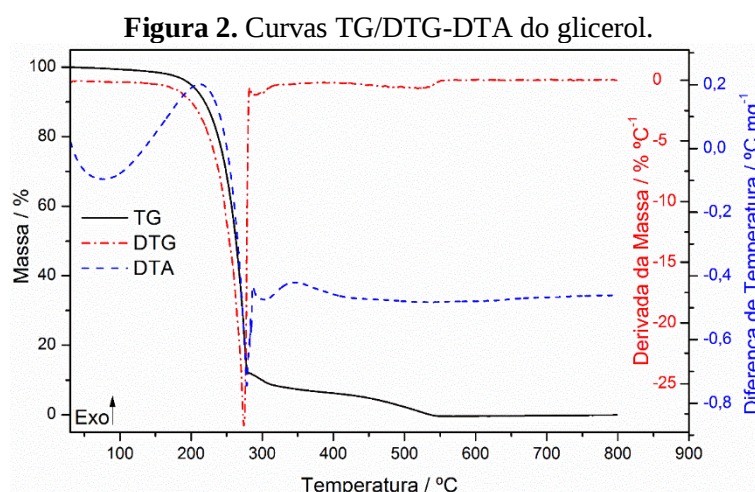
2.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens da microscopia eletrônica de varredura foram obtidas pelo equipamento Zeiss, modelo EVO LS15. As medições de todos os polímeros foram feitas com ampliação de 1000X em alto vácuo (10^{-3} Pa). Para visualização foi aplicado um revestimento de ouro.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 ANÁLISE TG/DTG-DTA DO GLICEROL

As curvas TG/DTG-DTA do glicerol pode ser vista na Figura 2. As curvas TG/DTG do glicerol mostram três perdas de massa, a primeira referente a uma pequena evaporação de voláteis na faixa de 30,0-180,0 °C com $\Delta m = 1,31\%$. O glicerol mostrou-se estável até 180,0 °C, temperatura na qual começou a evaporar (segunda perda de massa) rapidamente, este processo segue até 280,6 °C ($\Delta m = 85,30\%$) e está relacionada com o pico endotérmico em 278,5 °C na curva DTA. A terceira etapa de perda de massa está relacionada a oxidação e degradação de glicerol residual no cadinho. Esta etapa ocorre no intervalo de temperatura de 280,6-559,1 °C ($\Delta m = 13,39\%$) e está associada ao pico exotérmico em 347,0 °C na curva DTA.



Fonte: elaborado pelo autor

3.2 ESTUDO TERMOANALÍTICO DO MONÔMERO UDMA E SEU POLÍMERO.

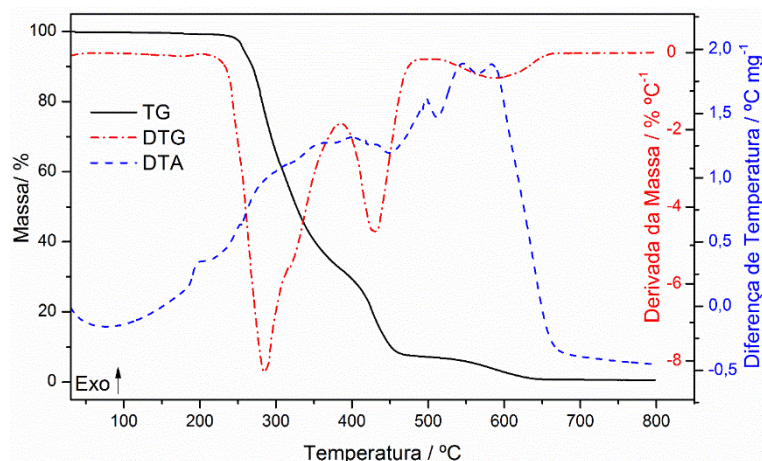
Analisando-se as curvas TG-DTA do UDMA, notou-se a ausência de qualquer evento térmico associado a primeira etapa de degradação, desta forma um estudo mais aprofundado deste polímero foi executado para esclarecer se ocorre evaporação de monômeros residuais ou despolimerização seguida de evaporação. Os demais polímeros sintetizados com os monômeros TEGDMA, Bis-GMA e Bis-EMA estão com o comportamento térmico bem discutidos na literatura.¹⁵

Como observado nas Figuras 3 e 4 a primeira etapa de degradação não está relacionada a nenhum evento exotérmico na curva DTA, desta forma surgiu uma hipótese, que o polímero UDMA pode de alguma forma por aquecimento se despolimerizar, gerando assim novamente os monômeros, como ocorre com os polímeros de metil metacrilato (PMMA).¹⁶⁻²⁰

Pela curva TG/DTG do monômero UDMA, foi possível estabelecer a estabilidade térmica do mesmo que se dá até a temperatura de 214,0 °C, a amostra se decompõe em 3 etapas. Para a primeira decomposição é possível determinar uma taxa de decomposição térmica máxima de 7,76 % min⁻¹ na temperatura de 287,5 °C. O pico exotérmico na curva DTA em 196,7 °C é associada a polimerização dos monômeros.²¹ Não é observado qualquer material residual ao final da análise.

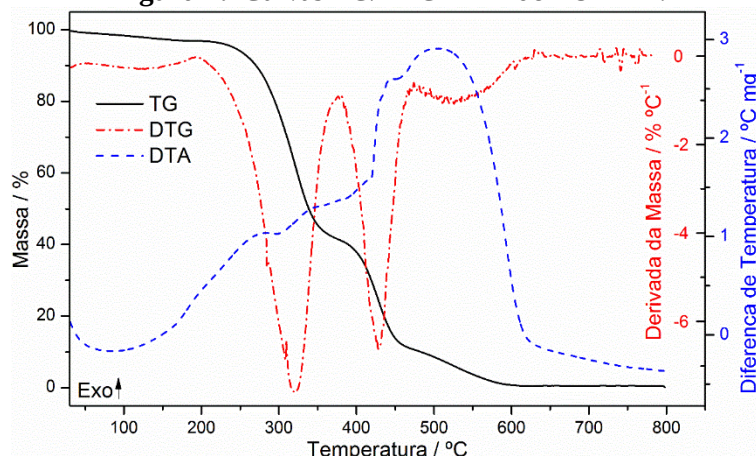
A amostra PUDMA mostra uma estabilidade térmica até 213,8 °C, a mesma tem quatro etapas de perda de massa sendo a primeira referente a perda de voláteis e outras três referentes a decomposição do polímero. A partir da DTG foi determinado a taxa de decomposição térmica máxima de 7,61 % min⁻¹ para a primeira etapa de decomposição. Não é observado resíduo após o final da análise.

Figura 3. Curvas TG/DTG-DTA do monômero UDMA



Fonte: elaborado pelo autor

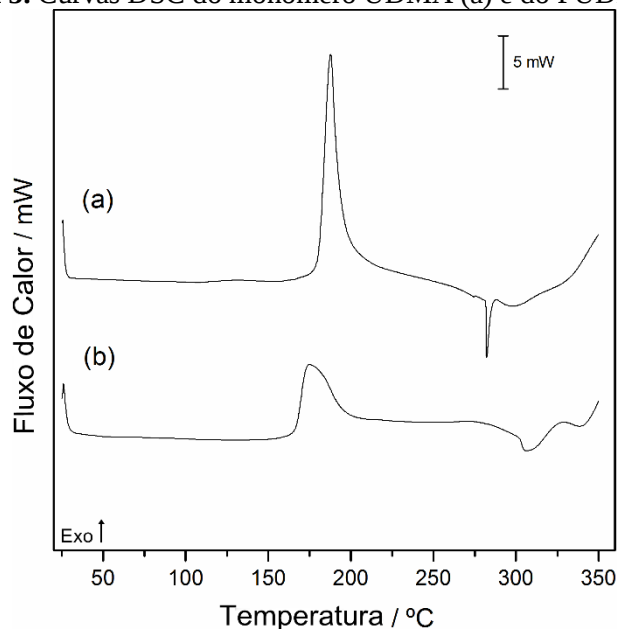
Figura 4. Curvas TG/DTG-DTA do PUDMA.



Fonte: elaborado pelo autor

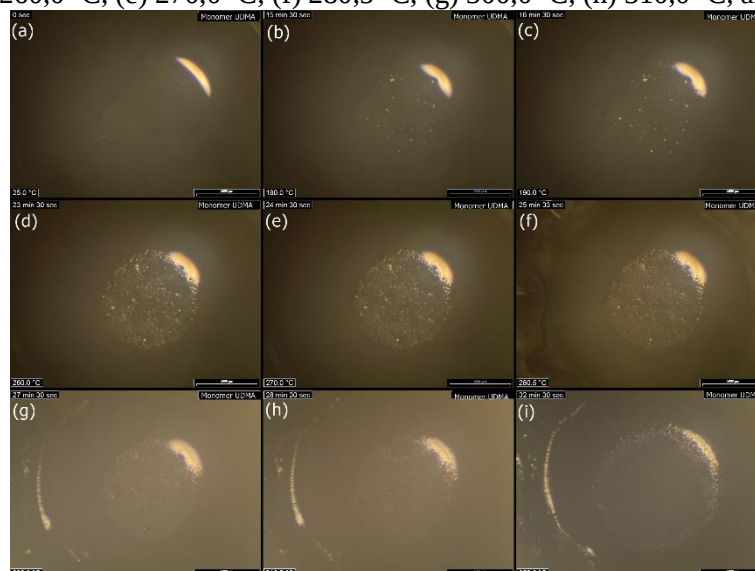
Para início das investigações utilizou-se o DSC até a temperatura de 350 °C (primeira degradação) para o monômero UDMA e o PUDMA. Na curva DSC do monômero UDMA (Figura 5-a) é observado um pico exotérmico em 187,5 °C ($\Delta H = 121,3 \text{ J g}^{-1}$) que está associado com a polimerização dos monômeros; e um pico endotérmico na temperatura de 282,3 °C que está associada a vaporização dos monômeros residuais e despolimerização. Para melhor elucidação esta curva DSC foi filmada por uma câmera SC30 3.3 megapixels com ampliação de 6,5X; as imagens obtidas nesta curva podem ser vistas na Figura 6.

Figura 5. Curvas DSC do monômero UDMA (a) e do PUDMA (b).



Fonte: elaborado pelo autor

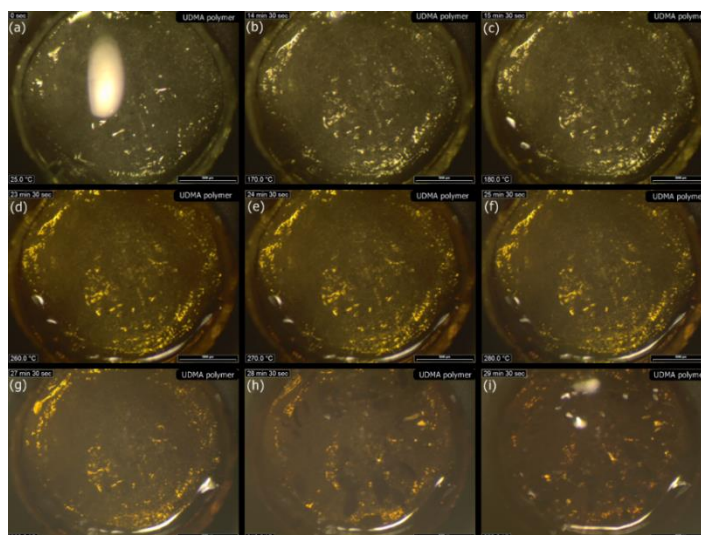
Figura 6. Imagens do monômero UDMA obtidas pelo DSC-fotovisual (a) 25,0 °C, (b) 180,0 °C, (c) 190,0 °C, (d) 260,0 °C, (e) 270,0 °C, (f) 280,5 °C, (g) 300,0 °C, (h) 310,0 °C, and (i) 350,0 °C.



Fonte: elaborado pelo autor

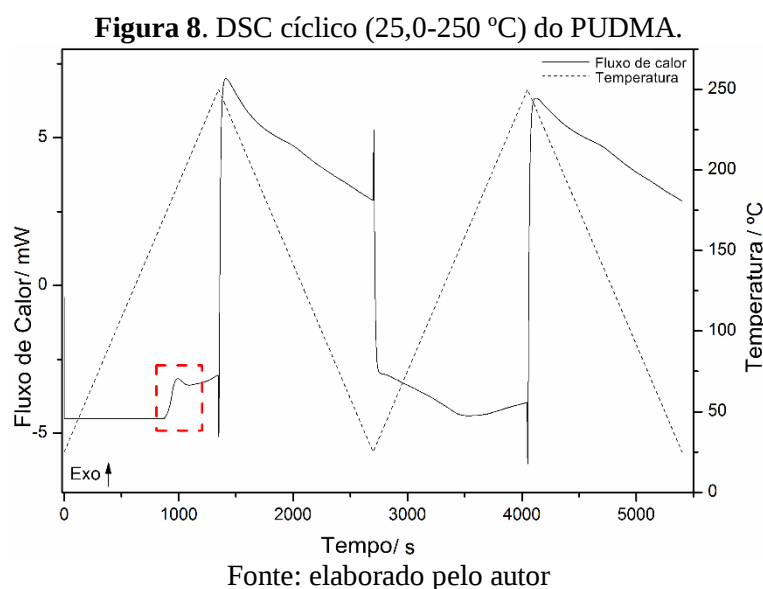
A curva DSC para o PUDMA até a temperatura de 350,0 °C pode ser vista na Figura 5-b. Nesta curva é observado um pico exotérmico na temperatura de 174,1 °C ($\Delta H = 63.46 \text{ J g}^{-1}$) referente a polimerização de monômeros residuais não fotopolimerizados. O segundo evento térmico na curva DSC é um pico endotérmico na temperatura de 306,6 °C ($\Delta H = 26.7 \text{ J g}^{-1}$) que está associada a despolimerização, formando novamente os monômeros e evaporação dos mesmos. Na Figura 7 pode ser visto todos os processos como despolimerização (Figure 7-d), evaporação (Figura 7-g) e decomposição (Figura 7-i).

Figura 7. Imagens do monômero UDMA obtidas pelo DSC-fotovisual (a) 25.0 °C, (b) 170.0 °C, (c) 180.0 °C, (d) 260.0 °C, (e) 270.0 °C, (f) 280.0 °C, (g) 300.0 °C, (h) 310.0 °C, and (i) 320.0 °C.



Fonte: elaborado pelo autor

Para comprovar que o evento endotérmico no DSC do PUDMA era referente de fato a despolimerização e não simplesmente evaporação de monômeros residuais, um DSC cíclico (25,0-250,0 °C) foi feito, este pode ser visto na Figura 8. É observado no primeiro aquecimento o evento exotérmico (marcado em vermelho) referente a polimerização dos monômeros residuais não fotopolimerizados. Entretanto no segundo aquecimento não é observado qualquer evento exotérmico o que mostra que os monômeros residuais no PUDMA são todos polimerizados por aquecimento, comprovando-se assim que o evento endotérmico na Figura 5-b é de fato devido a despolimerização do PUDMA para monômeros e a evaporação dos monômeros formados.



Para obtenção da energia de ativação desse processo de despolimerização e evaporação, foi executado o estudo cinético do PUDMA. Para tanto foi preciso fazer TGs em diferentes razões. Neste trabalho foram escolhidas as razões de 5, 10, 15, 20, 25 °C min⁻¹; o *software Thermokinetics 3.1* da Netzsch foi utilizada para o estudo. O processo de despolimerização consiste na quebra de ligações C-C, a mudança das condições térmicas pode gerar vários processos de reação em polímeros, como despolimerização e degradação térmica.²² Tal processo comumente ocorre em temperaturas superiores a 200,0 °C com outras reações em paralelo, tais fatores podem dificultar o estudo cinético pelo processo isothermal. Por este motivo que o estudo cinético não isothermal foi utilizado.

O estudo cinético não isothermal é relacionado a razão de reação e é descrita pela Equação 2:

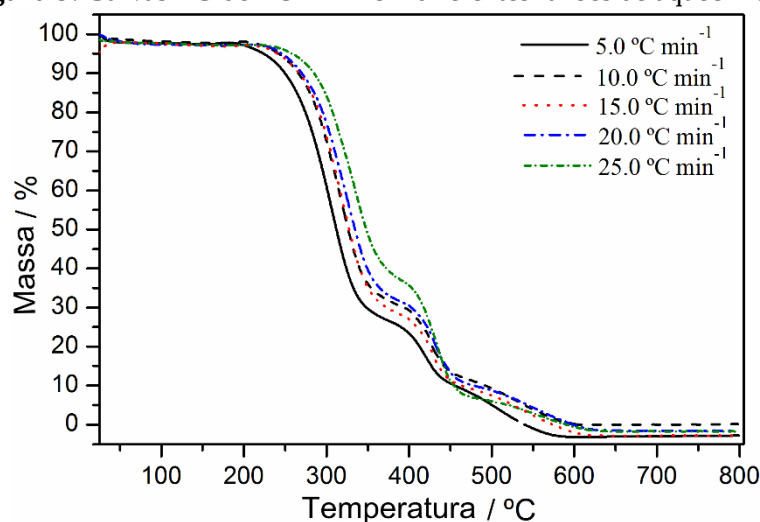
$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad \text{Eq (2)}$$

Onde da/dt é a razão de reação, α é a extensão da reação, $k(T)$ é a razão de aquecimento, T é a temperatura e $f(\alpha)$ é o modelo de reação. Usando a Equação 3 proposta por Ozawa-Flynn-Wall, foi possível definir a energia de ativação para cada ponto da extensão de reação.²²⁻²⁵

$$\ln[\beta] = \ln[A] - 5.331 - 1.052 \frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha,i}} \quad \text{Eq(3)}$$

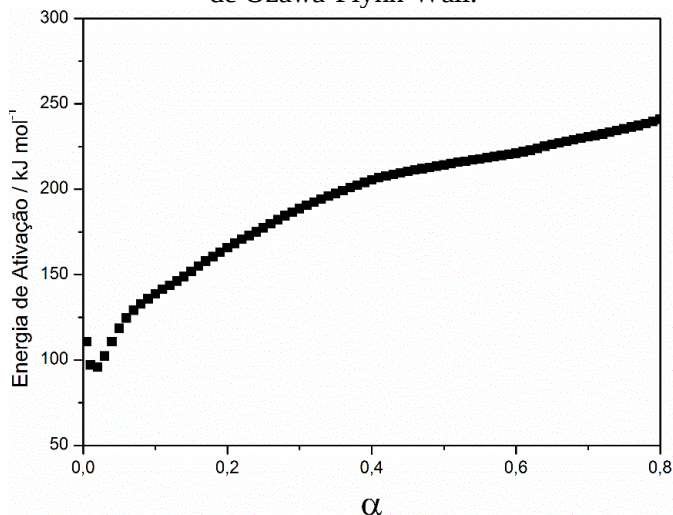
As curvas TG em diferentes razões de aquecimento para o PUDMA podem ser vistas na Figura 9.

Figura 9. Curvas TG do PUDMA em diferentes razões de aquecimento.



Fonte: elaborado pelo autor

Figura 10. E_{α} por α obtido pela análise não isotermal da primeira etapa do PUDMA usando o método de Ozawa-Flynn-Wall.



Fonte: elaborado pelo autor

A partir das curvas TG em diferentes razões e a Equação 3 foi possível montar um gráfico de Energia de ativação ($E\alpha$) por α (Figura 10). Na Figura 10 observa-se dois diferentes comportamentos de Energia de Ativação, o que sugere deste modo dois eventos térmicos diferentes na primeira perda de massa das curvas TG. O primeiro comportamento ocorre entre o $\alpha = 0,05 - 0,45$ e está associado ao processo de despolimerização, a energia de ativação para esse processo pode variar entre $170,0 - 230,0 \text{ kJ mol}^{-1}$. O segundo comportamento ($\alpha = 0,45 - 0,85$) está atribuído diretamente a degradação do polímero. A temperatura em $\alpha = 0,45$ é de $330,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$, quando utilizado a razão de $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, correlacionando esta temperatura no TG é encontrado o valor de $50,18 \%$ de perda de massa, a mesma é associada a despolimerização, esta é menor que o valor de despolimerização do PMMA (97%) encontrada na literatura.^{16,17,26,27} Isto é esperado devido ao *crosslink* entre os monômeros de UDMA devido aos dois grupos metacrilatos. Analisando novamente o DSC do PUDMA (Figura 5) é observado que o término do evento endotérmico ocorre na temperatura de $327,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ seguida por um evento exotérmico referente a degradação, corroborando assim com os resultados obtidos pela energia de ativação.

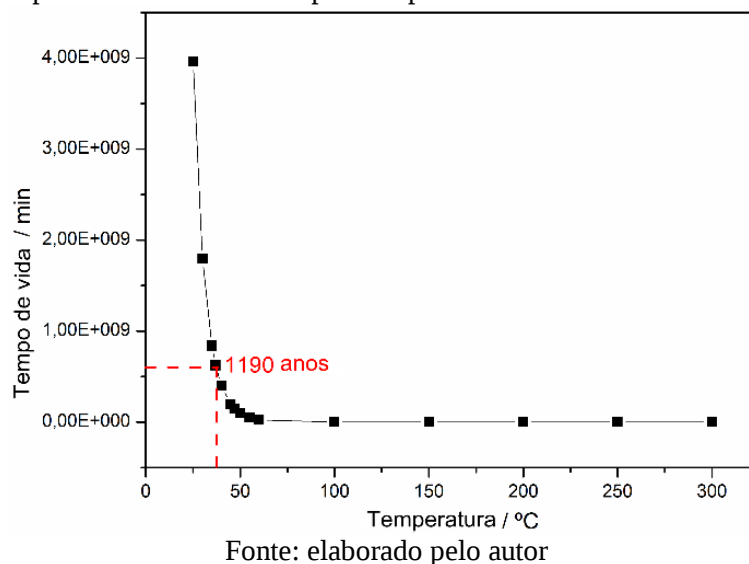
A partir da energia de ativação obtida em $\alpha=0,05$ pelo *software Thermokinetics 3.1*¹⁴ utilizando o método da ASTM E1641²⁸, foi possível calcular o tempo de vida para o PUDMA despolimerizar 5% utilizando o método ASTM (E1877)²⁹ conforme Equação 4, o gráfico resultante pode ser visto na Figura 11.

$$\log t_f = \frac{Ea}{2.303RT_f} + \log \left[\frac{Ea}{R\beta} \right] - a \quad \text{Eq. (4)}$$

Em que β é a razão de aquecimento de $15,0 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, a é um valor tabelado encontrado no método ASTM E1641, R é a constante dos gases e T_f é a temperatura onde 5% da reação ocorreu na curva da razão de $15,0 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

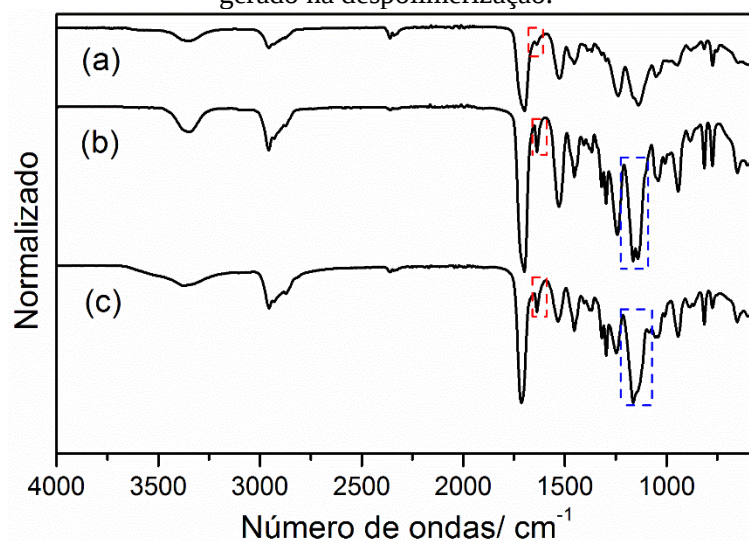
Desta forma o tempo de vida para o PUDMA despolimerizar 5% na temperatura de $37,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ é de 1190 anos, enquanto que na temperatura de $250,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ é de aproximadamente 4 minutos.

Figura 11. Tempo de vida do PUDMA para despolimerizar 5 % em diferentes temperaturas.



Por fim, para comprovar que o PUDMA realmente despolimeriza gerando monômeros novamente, a análise por MIR foi feita com o monômero comercial, com o PUDMA e o polímero gerado pela despolimerização. O monômero da despolimerização foi coletado em uma lâmina de vidro que foi deixada na boca do béquer contendo o PUDMA que foi aquecido no equipamento de ponto de fusão até a temperatura de 350,0 °C. Os espectros de MIR podem ser vistos na Figura 12.

Figura 12. Espectros de MIR do PUDMA (a), monômero UDMA comercial (b) e monômero UDMA gerado na despolimerização.



Fonte: elaborado pelo autor

O Espectro de MIR do PUDMA (Figure 12-a) mostra uma banda de baixa intensidade em 1637 cm^{-1} referente ao estiramento da C=C do grupo metacrilato (marcado em vermelho)

devido a poucos monômeros residuais em sua estrutura. O pico em 3378 cm^{-1} é atribuído a deformação axial da amida secundária (N-H), da função uretano, em 1705 cm^{-1} é observado a banda referente ao estiramento do C=O dos grupos uretano e éster.³⁰ O espectro de MIR do monômero comercial apresenta as mesmas bandas observadas no PUDMA, entretanto a banda referente ao estiramento C=C tem uma maior intensidade e uma nova banda em 1166 cm^{-1} é observada, esta é referente a deformação axial de ésteres α,β -insaturados do grupo metacrilato [C-C(=O)-O] (marcado em azul).³⁰ O Espectro MIR do monômero gerado na despolimerização apresenta exatamente as mesmas bandas com igual intensidade encontradas no monômeros comercial, isto é mais uma confirmação sobre a ocorrência da despolimerização no PUDMA.

3.3 ANÁLISES TG/DTG-DTA DOS POLÍMEROS FOTOPOLIMERIZADOS COM DIFERENTES PORCENTAGENS DE GLICEROL

As curvas TG/DTG-DTA do PUDMA 11, PUDMA 13 e PUDMA 15 podem ser vistas nas Figuras 13 a 15, como já discutido, as curvas TG do UDMA e do PUDMA não serão novamente mostradas, podem ser vistas na Figura 3 e 4 respectivamente. A ferramenta matemática da derivada foi utilizada na curva TG, a fim de ajudar na determinação da estabilidade térmica, etapas de decomposição e taxas de decomposição térmica máxima da primeira etapa de decomposição dos polímeros.

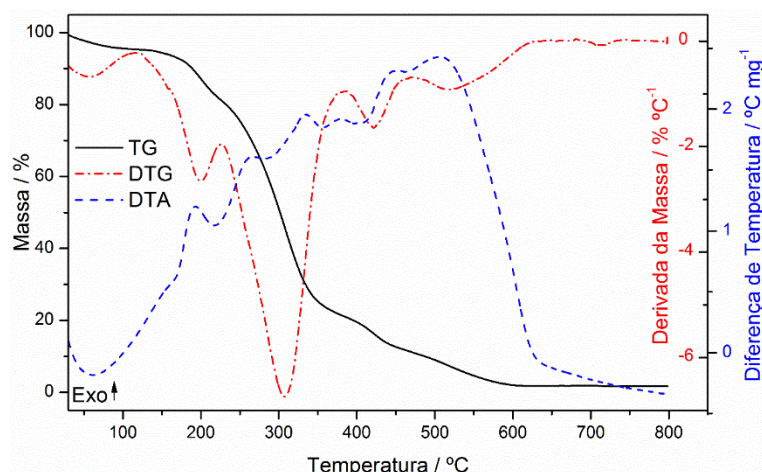
O PUDMA 11 mostra uma estabilidade térmica inferior ($145,2\text{ }^{\circ}\text{C}$) quando comparada ao polímero puro, tendo cinco etapas de perda de massa, sendo destas a primeira referente a evaporação de voláteis e outras quatro etapas de degradação. A segunda etapa de perda de massa é associada a degradação do material polimérico ($\Delta m=14,15\%$), apesar de poder ser associada também a evaporação de glicerol residual. Tal etapa está relacionada com o pico em $193,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ na curva DTA, tendo uma temperatura próxima a encontrada para a polimerização de monômeros residuais como discutido previamente. Entretanto com a análise de MIR que será apresentada posteriormente neste trabalho, a conversão de monômeros para polímeros neste sistema, foi considerada alta com $66,88\%$, ou seja, o DTA não seria sensível o suficiente para detectar a diferença de temperatura associada a reação de polimerização com esta pequena quantidade residual de monômeros ou se mesmo detectasse o evento seria um pico exotérmico ínfimo. A taxa de degradação máxima referente a essa perda de massa é de $3,03\text{ }\% \text{ min}^{-1}$.

Pela curva TG/DTG do PUDMA 13 é observado que a amostra tem comportamento similar ao do PUDMA 11 com estabilidade térmica até 147,0 °C, entretanto apresenta apenas quatro etapas de perda de massa, uma etapa referente a volatilização e as três consequintes referentes a degradação do material. Para a primeira etapa de degradação foi obtido a taxa de degradação máxima de 5,16 % min⁻¹.

O PUDMA 15 mostrou ser estável até 147,2 °C com 4 etapas de perda de massa, sendo uma referente a perda de compostos voláteis e três referentes a decomposição da cadeia polimérica juntamente com evaporação de glicerol residual. A primeira etapa de degradação tem uma taxa de degradação máxima de 8,39 % min⁻¹.

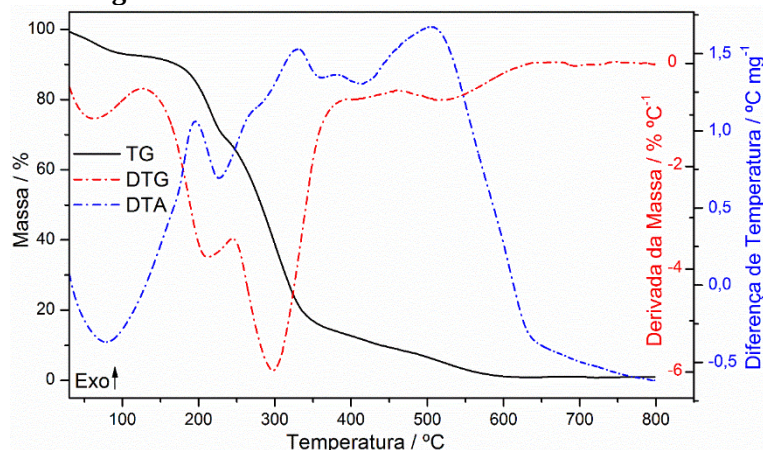
Todas as etapas de decomposição bem como seus eventos associados, do monômero UDMA e seus polímeros podem ser vistos detalhadamente na Tabela 1.

Figura 13. Curvas TG/DTG-DTA do PUDMA 11.



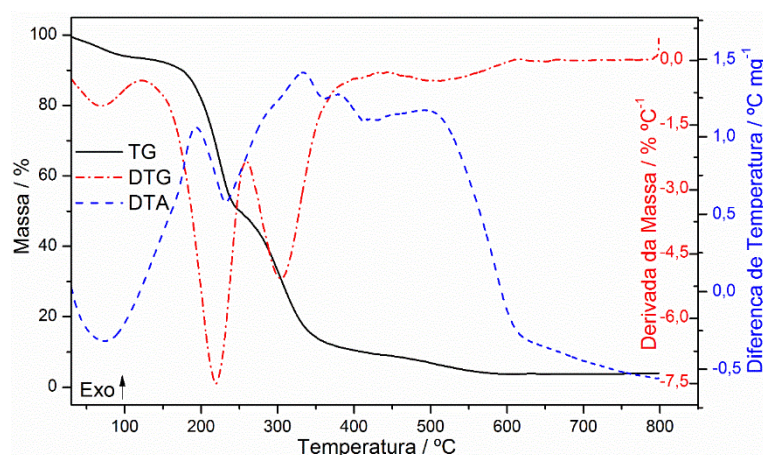
Fonte: elaborado pelo autor

Figura 14. Curvas TG/DTG-DTA do PUDMA 13.



Fonte: elaborado pelo autor

Figura 15. Curvas TG/DTG-DTA do PUDMA 15.



Fonte: elaborado pelo autor

Tabela 1. Temperatura dos eventos térmicos (θ °C), perda de massa (Δm) e temperatura de pico (T_P) observados em cada curva TG-DTA para as amostras do sistema UDMA.

Amostra		1º etapa	2º etapa	3º etapa	4º etapa	5º etapa
UDMA	θ °C	214,0-381,2	381,2-487,1	487,1-669,5	-	-
	Δm /%	67,78	25,55	6,67	-	-
	T_P /°C	257,0-320,0*;	399,2↑; 429,1↑	497,3↑; 546,0↑; 584,3↑	-	-
PUDMA	θ °C	30-213,8	213,8-373,1	373,1-474,1	474,1-623,,9	-
	Δm /%	3,29	54,99	31,11	10,17	-
	T_P /°C	-	270,1-340,7**	444,1↑	505,2↑	-
PUDMA 11	θ °C	30,0-145,2	145,2-229,1	229,1-381,7	381,7-466,6	466,6-643,0
	Δm /%	5,18	14,15	61,15	9,85	9,67
	T_P /°C	-	193,1↑	265,0↑; 334,6↑; 380,0↑	439,8 ↑	505,4 ↑

Continuação na próxima página.

Continuação da Tabela 1.

PUDMA 13	θ °C	30,0-110,8	147,0-237,6	237,6-371,2	371,2-611,5	-
	Δm /%	7,24	23,22	55,94	13,53	-
	T_p /°C	-	196,3↑	331,3↑	380,0↑; 504,6↑	-
PUDMA 15	θ °C	30,0-110,0	147,2-252,3	252,3-371,6	371,6-607,5	-
	Δm /%	6,34	42,77	42,58	8,31	-
	T_p /°C	-	193,6↑	333,1 ↑; 378,3 ↑	433,1-619,2*	-

*exoterma; ↑ = pico exo; ↓ = pico endotérmico; **endoterma.

As curvas TG/DTG-DTA do monômero TEGDMA e dos polímeros PTEGDMA, PTEGDMA 11, PTEGDMA 13 e PTEGDMA 15 podem ser vistas nas Figuras 16 a 20.

O monômero TEGDMA apresenta estabilidade térmica até 174,8 °C com três perdas de massa, referentes a decomposição do material orgânico todas associadas a eventos exotérmico da curva DTA. O evento exotérmico na curva DTA na temperatura de 141,6 °C é devido a polimerização térmica dos monômeros.²¹ A partir da DTG foi determinado a taxa de decomposição térmica máxima de 3,90% min⁻¹ para a primeira etapa de decomposição.

Com a ajuda do DTG foi possível averiguar corretamente a estabilidade térmica do PTEGDMA que é até 132,6°C. O DTG também ajudou a elucidar a quantidade de etapas de perda de massa nessa amostra, mostrando que a primeira etapa de degradação que aparece como uma única etapa no TG na verdade são duas etapas consecutivas e sobrepostas. A primeira etapa de degradação apresenta uma taxa de degradação máxima de 4,56 % min⁻¹.

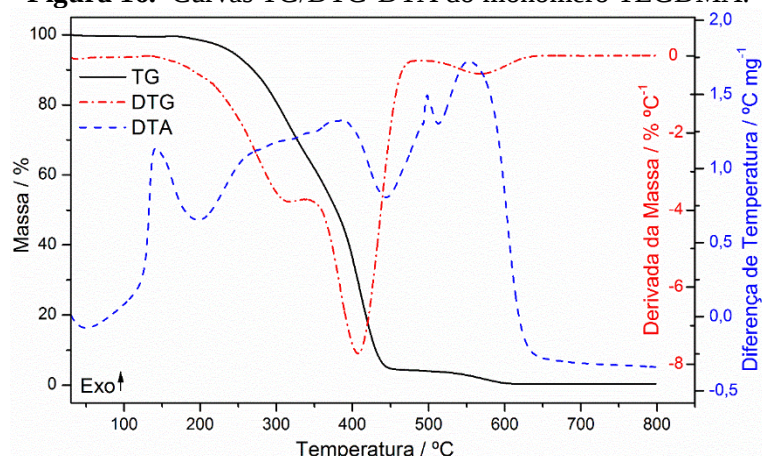
A amostra PTEGDMA 11 mostra uma estabilidade térmica até 121,0 °C, a mesma tem quatro etapas de perda de massa sendo a primeira referente a perda de voláteis e outras três referentes a decomposição da amostra. A partir da DTG foi determinado a taxa de decomposição térmica máxima de 4,15 % min⁻¹ para a primeira etapa de decomposição. Não é observado resíduo após o final da análise

As curvas TG/DTG da amostra PTEGDMA 13 mostram 5 etapas de decomposição, sendo a primeira referente a perda de solventes e as demais quatro referentes a decomposição do polímero. A primeira etapa de decomposição que tem início na temperatura de 123,2 °C é relacionada a dois picos, um exotérmico e outro endotérmico, tal evento endotérmico está associado a evaporação de glicerol residual, uma vez que miscibilidade entre o monômero e o glicerol foi baixa, resultando em polímeros esféricos e de baixa conversão (conforme dados de

MEV e MIR que serão melhores discutidos), o que evidencia a não participação do glicerol no processo de polimerização. A taxa de degradação máxima para tal etapa foi de $3,13 \text{ \% min}^{-1}$.

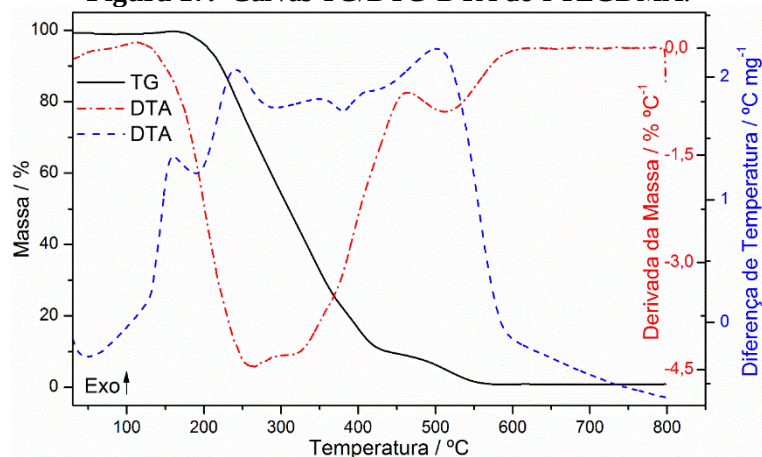
O PTEGDMA 15 mostrou ser estável até $125,3 \text{ }^{\circ}\text{C}$ com 5 etapas de perda de massa, similar ao PTEGDMA 13, onde se observa a evaporação de glicerol residual. Os polímeros formados neste sistema são esféricos, não foi possível calcular o grau de conversão utilizando MIR. A primeira etapa de degradação tem uma taxa de degradação máxima de $1,51 \text{ \% min}^{-1}$. Todas as etapas de decomposição bem como seus eventos associados, do monômero TEGDMA e seus polímeros podem ser vistos detalhadamente na Tabela 2.

Figura 16. Curvas TG/DTG-DTA do monômero TEGDMA.



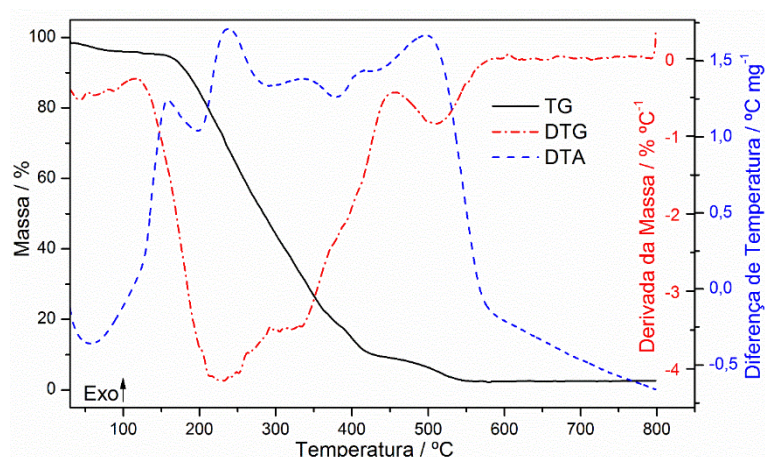
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 17. Curvas TG/DTG-DTA do PTEGDMA.



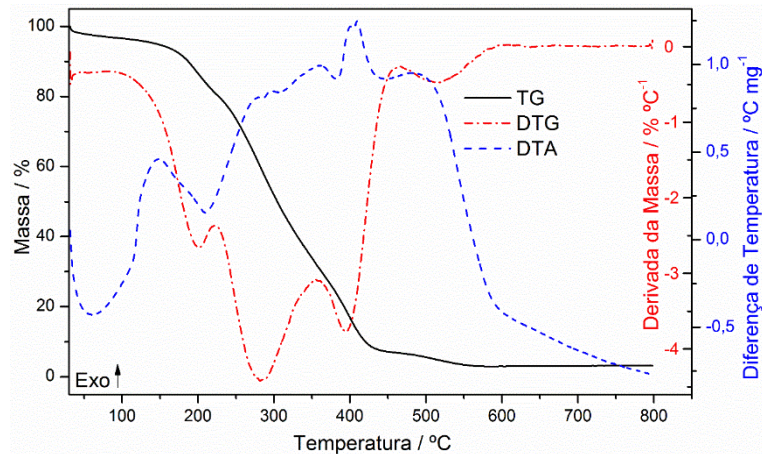
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 18. Curvas TG/DTG-DTA do PTEGDMA 11



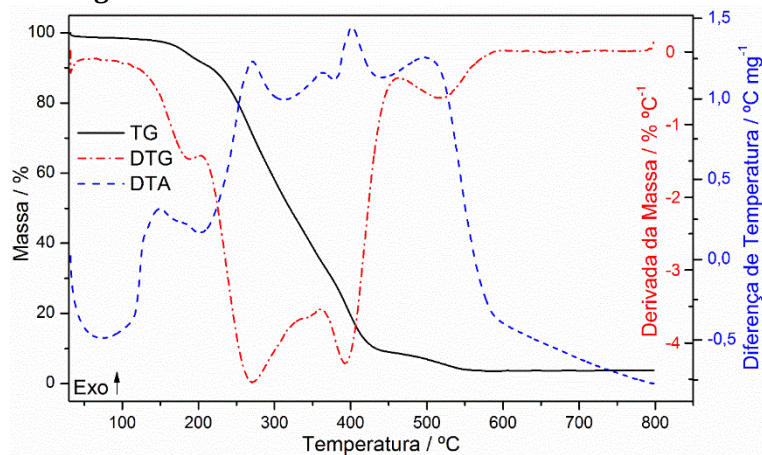
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 19. Curvas TG/DTG-DTA do PTEGDMA 13.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 20. Curvas TG/DTG-DTA do PTEGDMA 15.



Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 2. Temperatura dos eventos térmicos ($\theta^{\circ}\text{C}$), perda de massa (Δm) e temperatura de pico (T_P) observados em cada curva TG-DTA para as amostras do sistema TEGDMA.

Amostra		1º etapa	2º etapa	3º etapa	4º etapa	5º etapa
TEGDMA	$\theta^{\circ}\text{C}$	174,8-341,3	341,3-471,0	471,0-634,7	-	-
	$\Delta m / \%$	34,56	60,58	4,05	-	-
	$T_P / ^{\circ}\text{C}$	214,5-298,8*	389,9 $\uparrow$	498,3 $\uparrow$; 552,7 $\uparrow$	-	-
PTEGDMA	$\theta^{\circ}\text{C}$	30,0-117,3	132,6-294,6	294,6-456,6	456,6-607,9	-
	$\Delta m / \%$	0,14	42,50	49,00	8,28	-
	$T_P / ^{\circ}\text{C}$	-	160,3 $\uparrow$; 240,5 $\uparrow$	380,7 $\downarrow$	503,1 $\uparrow$	-
PTEGDMA11	$\theta^{\circ}\text{C}$	30,0-121,0	121,0-293,0	293,0-453,6	453,6-597,0	-
	$\Delta m / \%$	4,29	38,44	38,99	6,59	-
	$T_P / ^{\circ}\text{C}$	-	158,1 $\uparrow$; 237,8 $\uparrow$	335,2 $\uparrow$; 378,2 $\downarrow$	495,0 $\uparrow$	-
PTEGDMA 13	$\theta^{\circ}\text{C}$	30,0-123,2	123,2-225,0	225,0-354,2	354,2-457,0	457,0-606,1
	$\Delta m / \%$	3,97	15,46	49,45	27,14	3,95
	$T_P / ^{\circ}\text{C}$	-	149,4 $\uparrow$; 209,1 $\downarrow$	296,7 $\uparrow$	360,2 $\uparrow$; 409,4 $\uparrow$	447,6-592,8*
PTEGDMA 15	$\theta^{\circ}\text{C}$	30,0-125,3	125,3-210,2	210,2-341,2	341,2-459,9	459,9-596,7
	$\Delta m / \%$	1,81	7,21	48,57	33,71	5,00
	$T_P / ^{\circ}\text{C}$	-	149,6 $\uparrow$; 202,4 $\downarrow$	270,3 $\uparrow$	363,6 $\uparrow$; 401,3 $\uparrow$	495,0 $\uparrow$

*exoterma; $\uparrow$ = pico exo; $\downarrow$ = pico endotérmico; **endoterma.

As curvas TG/DTG-DTA do monômero Bis-GMA e dos polímeros PGMA, PGMA 11, PGMA 13 e PGMA 15 podem ser vistas nas Figuras 21 a 25.

O monômero Bis-GMA apresenta estabilidade térmica até 259,2 $^{\circ}\text{C}$ com três perdas de massa, referentes a decomposição do material orgânico todas associadas a eventos exotérmico da curva DTA. O DTG também ajudou a elucidar todas as etapas de degradação como as consecutivas e sobrepostas da primeira e segunda etapa.

O polímero de Bis-GMA apresentou estabilidade térmica até a temperatura de 227,6 $^{\circ}\text{C}$ conforme mostrado nas curvas TG/DTG. Apresentando quatro etapas de perda de massa, a primeira referente a evaporação de solventes e as três consecutivas indicam a degradação térmica do polímero associadas a eventos exotérmicos na curva DTA. A taxa máxima de degradação para a primeira etapa de degradação é de 4,71% min^{-1} .

A amostra PGMA 11 apresenta cinco etapas de perda de massa, sendo as duas primeiras referentes a evaporação de voláteis (acetona e água) e glicerol respectivamente, as três etapas restantes estão relacionadas a degradação térmica do material. Será considerada a estabilidade térmica do polímero na temperatura de 252,5 $^{\circ}\text{C}$, ou seja, após a etapa de evaporação do glicerol. O monômero Bis-GMA e o glicerol não mostraram alta miscibilidade o que prejudicou a síntese

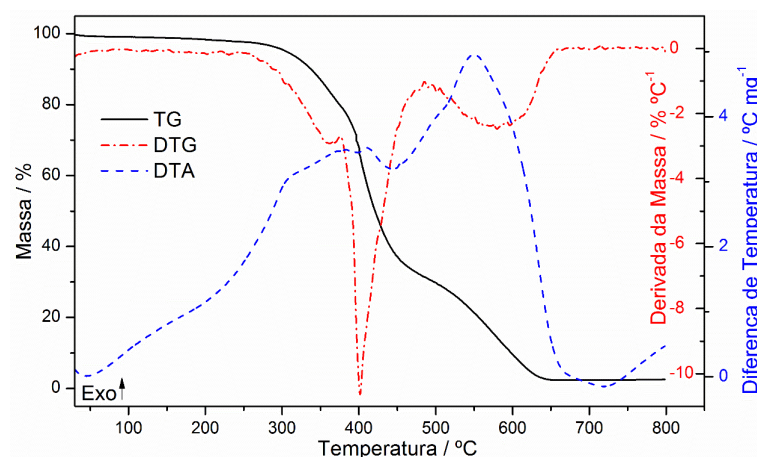
dos mesmos. Na primeira etapa de degradação, foi possível, a partir da DTG, obter a taxa de degradação térmica máxima de $4,27 \text{ \% min}^{-1}$.

O polímero PGMA 13 apresentou comportamento térmico similar ao PGMA 11, com cinco etapas de perda de massa e estabilidade térmica até a temperatura de $249,4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e taxa de degradação máxima de $4,13\% \text{ min}^{-1}$.

Como as amostras anteriores, PGMA 15 mostra as perdas de massa referentes a evaporação de solventes e glicerol, e tem uma estabilidade térmica até $257,7 \text{ }^{\circ}\text{C}$ com uma taxa de degradação térmica máxima similar as demais amostras de $4,71 \text{ \% min}^{-1}$. Entretanto se decompõe em apenas 2 etapas.

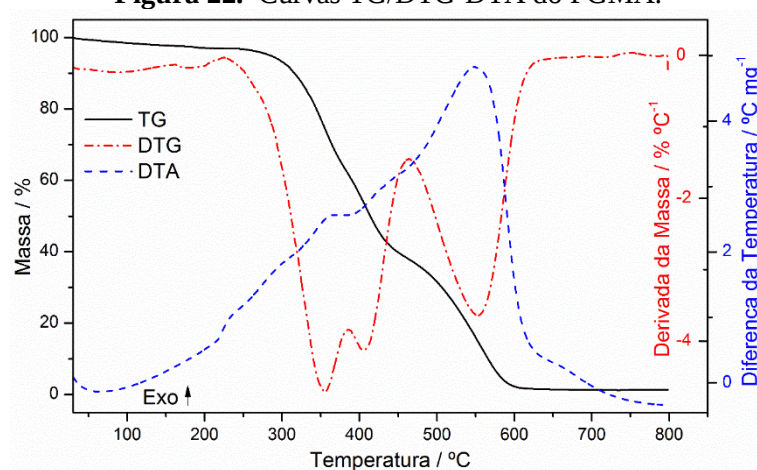
A Tabela 3 mostra com detalhes as temperaturas de início e final das perdas de massa, variação de massa nas etapas, bem como eventos térmicos associadas pela curva DTA.

Figura 21. Curvas TG/DTG-DTA do monômero Bis-GMA.



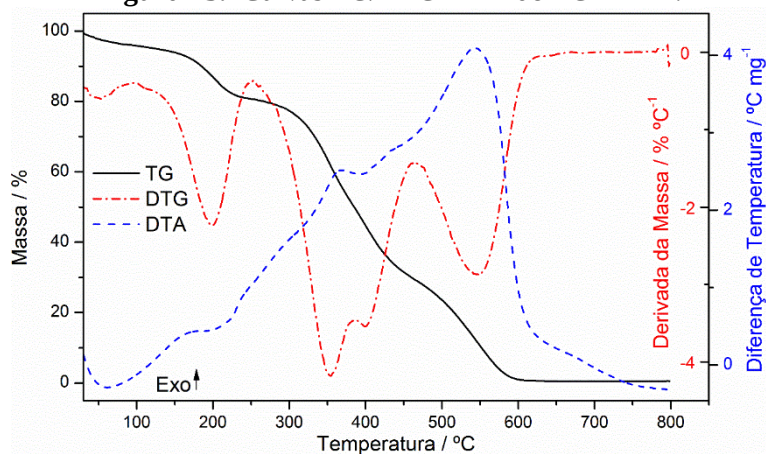
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 22. Curvas TG/DTG-DTA do PGMA.



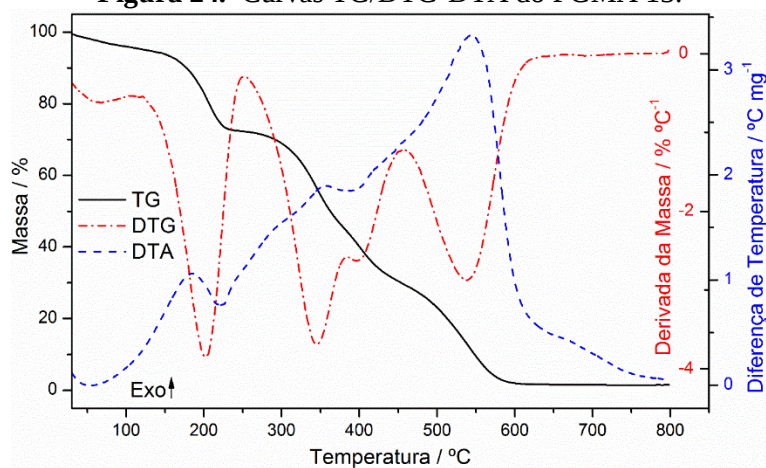
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 23. Curvas TG/DTG-DTA do PGMA 11.



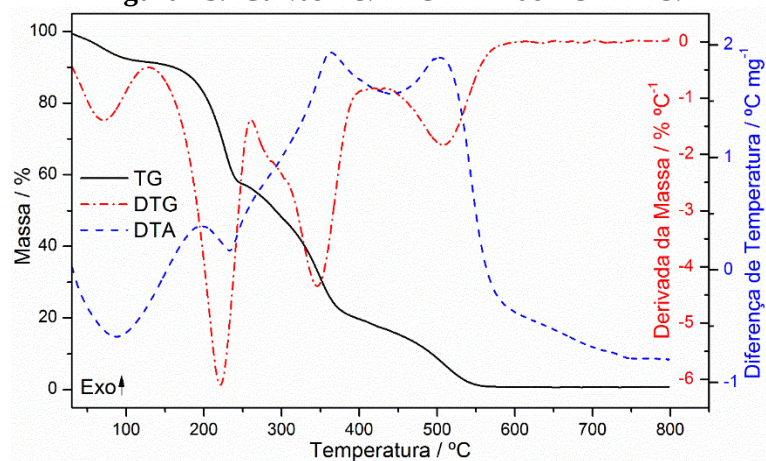
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 24. Curvas TG/DTG-DTA do PGMA 13.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 25. Curvas TG/DTG-DTA do PGMA 15.



Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 3. Temperatura dos eventos térmicos ($\theta^{\circ}\text{C}$), perda de massa (Δm) e temperatura de pico (T_p) observados em cada curva TG-DTA para as amostras do sistema Bis-GMA.

Amostra		1º etapa	2º etapa	3º etapa	4º etapa	5º etapa
Bis-GMA	$\theta^{\circ}\text{C}$	259,2-308,0	308,0-487,1	487,1-668,3	-	-
	Δm /%	18,94	49,75	31,36	-	-
	T_p / $^{\circ}\text{C}$	-	286,2-343,8*; 409,4 $\uparrow$	549,7 $\uparrow$	-	-
PGMA	$\theta^{\circ}\text{C}$	30,0-227,6	227,6-387,5	387,5-464,7	464,7-650,7	-
	Δm /%	3,10	35,87	23,26	36,32	-
	T_p / $^{\circ}\text{C}$	-	366,9 $\uparrow$	403,3-462,8*	548,8 $\uparrow$	-
PGMA 11	$\theta^{\circ}\text{C}$	30,0-92,8	140,1-252,5	252,5-383,4	383,4-465,1	465,1-631,3
	Δm /%	3,94	13,83	29,92	23,35	28,74
	T_p / $^{\circ}\text{C}$	-	163,3-246,0**	369,6 $\uparrow$	411,2-464,2*	542,1 $\uparrow$
PGMA 13	$\theta^{\circ}\text{C}$	30,0-104,5	134,8-249,4	249,4-384,8	384,8-458,5	458,5-633,8
	Δm /%	4,13	22,26	28,12	16,75	27,79
	T_p / $^{\circ}\text{C}$	-	221,4 $\downarrow$	355,8 $\uparrow$	400,9-466,2*	543,8 $\uparrow$
PGMA 15	$\theta^{\circ}\text{C}$	30,0-119,4	142,3-257,7	257,7-398,9	398,9-594,4	-
	Δm /%	8,34	34,39	36,92	19,06	-
	T_p / $^{\circ}\text{C}$	-	232,8 $\downarrow$	363,4 $\uparrow$	502,9 $\uparrow$	-

*exoterma; $\uparrow$ = pico exo; $\downarrow$ = pico endotérmico; **endoterma.

As curvas TG/DTG-DTA do monômero Bis-EMA e dos respectivos polímeros sintetizados podem ser vistas nas Figuras 26 a 30. O monômero Bis-EMA apresenta apenas duas etapas de perda de massa, referentes a decomposição do material associadas a picos exotérmicos na DTA. Mostrou-se estável termicamente até a temperatura de 212,9 $^{\circ}\text{C}$. A primeira etapa de perda de massa, apresenta uma taxa de degradação térmica máxima de 10,29 $\% \text{ min}^{-1}$.

A amostra PEMA apresenta uma estabilidade até 165,2 $^{\circ}\text{C}$ e apresenta três etapas de perda de massa, a primeira referente a evaporação de acetona e as demais associadas a degradação do polímero, sendo que na primeira etapa obteve-se o valor de 5,57 $\% \text{ min}^{-1}$ para a taxa de degradação térmica máxima.

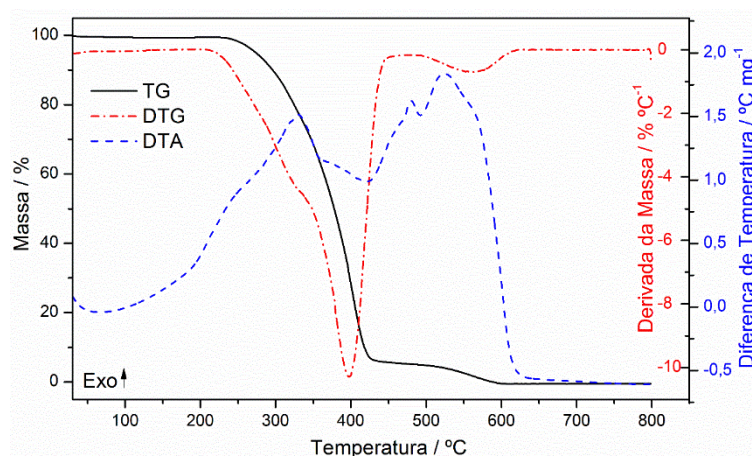
O polímero PEMA 11 apresentou uma estabilidade térmica até 145,2 $^{\circ}\text{C}$ e quatro etapas de perda de massa, sendo referentes a evaporação de voláteis, glicerol residual e degradação térmica. A segunda etapa de perda de massa está associada ao pico exotérmico em 202,2 $^{\circ}\text{C}$ na curva DTA e tem uma taxa de degradação máxima de 3,31 $\% \text{ min}^{-1}$.

A amostra PEMA 13 apresentou comportamento similar ao PEMA 11 com quatro perdas de massa. A estabilidade térmica da amostra se dá até a temperatura de 145,2 $^{\circ}\text{C}$ associada ao pico exotérmico na DTA na temperatura de 206,5 $^{\circ}\text{C}$. A primeira etapa de degradação apresentou uma taxa de degradação térmica máxima de 7,84 $\% \text{ min}^{-1}$.

Por fim, a amostra PEMA 15 apresentou o mesmo comportamento térmico quando comparado com os outros dois polímeros, atingindo uma estabilidade térmica até a temperatura de 141,3 °C e uma taxa de degradação térmica máxima para a primeira etapa de degradação de 6,06 % min⁻¹.

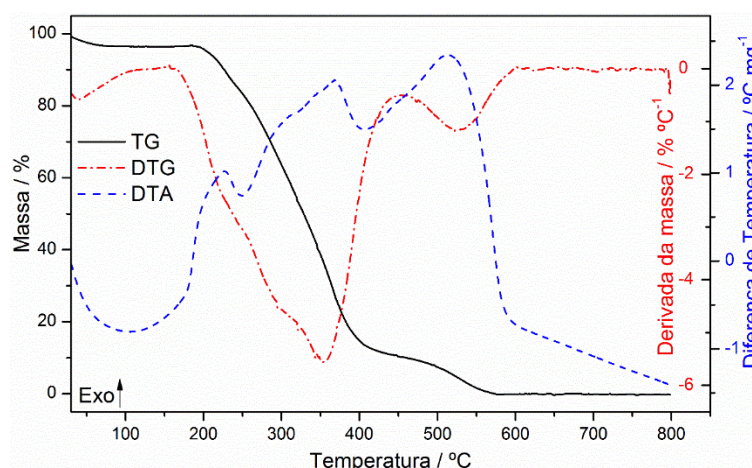
A temperatura de estabilidade térmica média de todos os polímeros contendo glicerol no sistema utilizando Bis-EMA foi de 142,8 °C; ou seja, aproximadamente 22,4 °C de diferença quando comparado ao PEMA. Todas as etapas de decomposição bem como seus eventos associados, do monômero Bis-EMA e seus respectivos polímeros podem ser vistos detalhadamente na Tabela 4.

Figura 26. Curvas TG/DTG-DTA do monômero Bis-EMA.



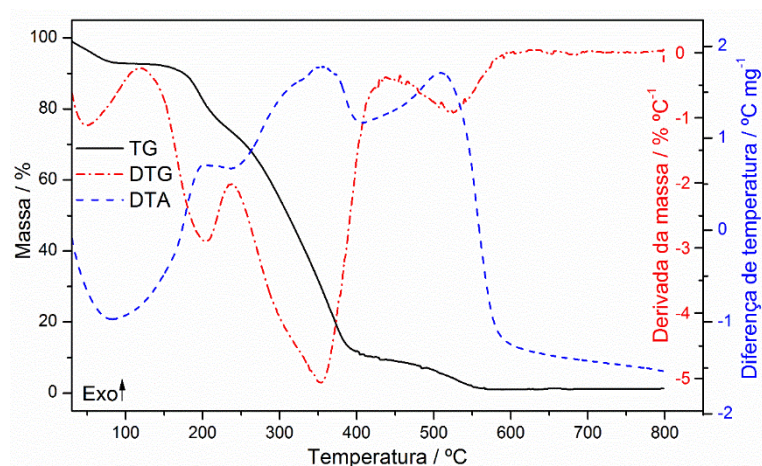
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 27. Curvas TG/DTG-DTA do PEMA.



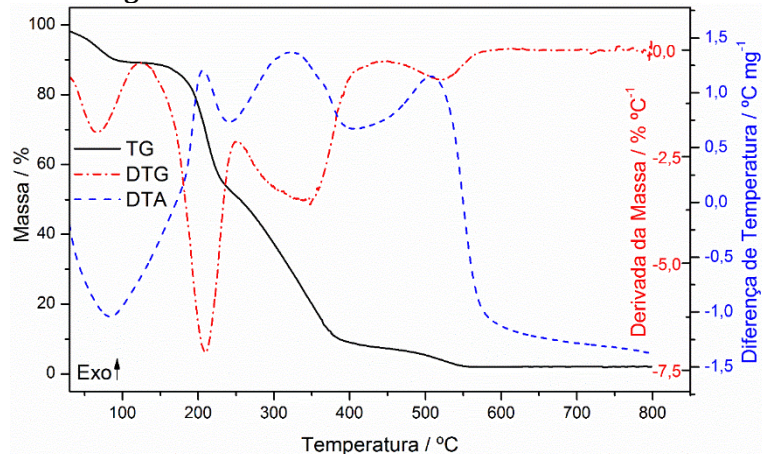
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 28. Curvas TG/DTG-DTA do PEMA 11.



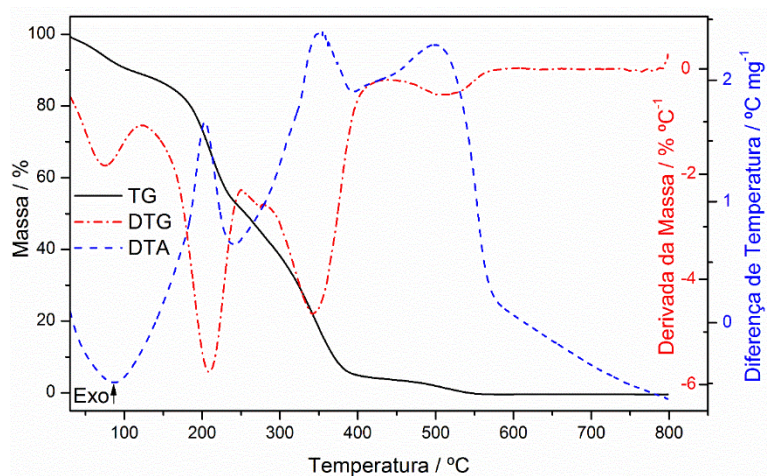
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 29. Curvas TG/DTG-DTA do PEMA 13.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 30. Curvas TG/DTG-DTA do PEMA 15.



Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 4. Temperatura dos eventos térmicos (θ °C), perda de massa (Δm) e temperatura de pico (T_p) observados em cada curva TG-DTA para as amostras do sistema Bis-EMA.

Amostra		1º etapa	2º etapa	3º etapa	4º etapa
Bis-EMA	θ °C	212,9-454,2	454,2-624,9	-	
	Δm /%	93,85	6,13	-	
	T_p /°C	329,5 ↑	477,0 ↑; 524,8 ↑	-	
PEMA	θ °C	30,0-99,3	165,2-442,8	442,8-609,7	-
	Δm /%	3,46	85,73	10,81	-
	T_p /°C	-	227,3 ↑; 367,7 ↑	513,1 ↑	-
PEMA 11	θ °C	30,0-113,7	145,2-242,4	242,4-426,5	426,5-604,9
	Δm /%	7,23	19,62	63,55	9,02
	T_p /°C	-	202,2 ↑	355,9 ↑	509,2 ↑
PEMA 13	θ °C	30,0-114,3	141,9-249,6	249,6-405,9	405,9-585,0
	Δm /%	10,45	37,75	42,29	6,82
	T_p /°C	-	206,5 ↑	319,7 ↑	507,6 ↑
PEMA 15	θ °C	30,0-116,5	141,3-253,9	253,9-425,6	425,6-582,9
	Δm /%	10,69	36,93	46,35	4,50
	T_p /°C	-	203,3 ↑	354,5 ↑	498,9 ↑

*exoterma; ↑ = pico exo; ↓ = pico endotérmico; **endoterma.

Para melhor compreensão sobre o comportamento térmico dos polímeros dimetacrilatos (sem glicerol), estes foram submetidos a Termogravimetria com atmosfera de Nitrogênio. A curva TG/DTG-DTA (N_2) para o PUDMA (Figura 31) mostra uma estabilidade térmica até 215,6 °C, similar a estabilidade em atmosfera de ar (213,8 °C); evidenciando-se quatro etapas de perda de massa, todas referentes a degradação térmica do polímero, sendo que a primeira ocorre entre as faixas de temperatura de 215,6-285,3 °C ($\Delta m = 9,25$ %); a segunda perda de massa é sobreposta a primeira e ocorre no intervalo de 285,3-375,5 °C com $\Delta m = 38,72$ %. A terceira perda de massa tem início em 375,5 °C e fim em 491,8 °C ($\Delta m = 45,86$ %) a quarta e última perda de massa encontra-se na faixa de temperatura de 491,8-800,0 °C com uma variação de massa baixa (2,76%). Observa-se que essa última etapa é bem lenta, é observado um resíduo de 3,61 % no final da análise.

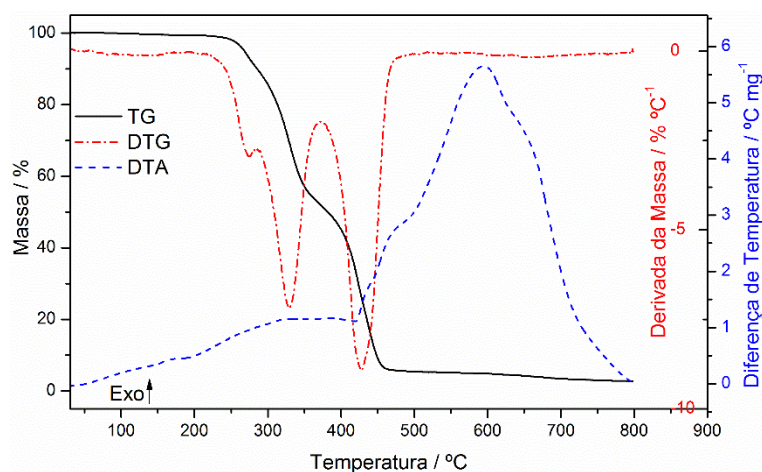
A curva TG/DTG-DTA em Nitrogênio para o PTEGDMA pode ser observado na Figura 32. A curva TG apresenta três perdas de massa, todas referentes a degradação térmica do polímero, nota-se que a estabilidade térmica do polímero em atmosfera de nitrogênio é até a temperatura de 178,3 °C, superior àquela encontrada na atmosfera a ar (132,6 °C). A primeira perda de massa ocorre entre 178,3-322,0 °C com perda de massa igual a 42,44 %, sendo desta foram sobreposta a segunda perda de massa (322,0-466,1 °C) com uma perda de massa igual a 53,19 %, ambas as perdas de massa estão associadas a exoterma (211,2-433,0 °C) observada na

curva DTA. Por fim observa-se a terceira perda de massa com uma variação lenta de 3,00 % que ocorre no intervalo de temperatura de 466,1 °C até 712,2 °C. Ao final da análise foi observado um resíduo carbonáceo (1,32 %), nota-se ainda que o pico exotérmico em 147,9 °C na curva DTA é referente a polimerização térmica de monômeros residuais.

O polímero Bis-GMA apresentou três etapas de perda de massa, sendo a primeira referente a volatilização (30,0-279,7 °C) com perda de massa igual a 3,96%, sendo as outras duas perdas de massa referentes a decomposição do polímero, observa-se que a estabilidade térmica do PGMA é de 290,0 °C, muito superior àquela encontrada em atmosfera de ar (227,6 °C). A segunda perda de massa ocorre no intervalo de temperatura de 290,0-533,5 °C com $\Delta m = 75,14\%$ sendo associada ao pico exotérmico em 394,9 °C na curva DTA. A terceira perda de massa ocorre entre as temperaturas de 533,5 °C até 800,0 °C, entretanto não é observado a estabilização da curva até essa temperatura. Ao final da análise foi observado material carbonáceo residual (11,54 %).

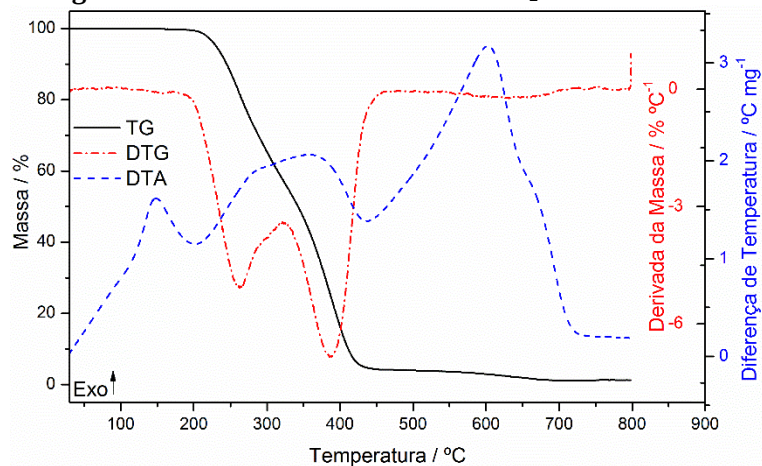
A amostra PEMA (Figura 34) apresenta duas etapas de perda de massa, ambas referentes a degradação do polímero. A primeira perda de massa ocorre entre 213,0 °C (temperatura de estabilidade térmica) até 463,8 °C ($\Delta m = 90,72\%$) e está associada a dois picos exotérmicos sobrepostos em 369,8 °C e 398,4 °C na curva DTA. A segunda perda de massa é bem sutil e ocorre no intervalo de temperatura de 463,8-722,0 °C com uma perda de massa igual a 2,56 %. Ao final da análise observa-se 6,72 % de material carbonáceo residual.

Figura 31. Curvas TG/DTG-DTA em N₂ do PUDMA.



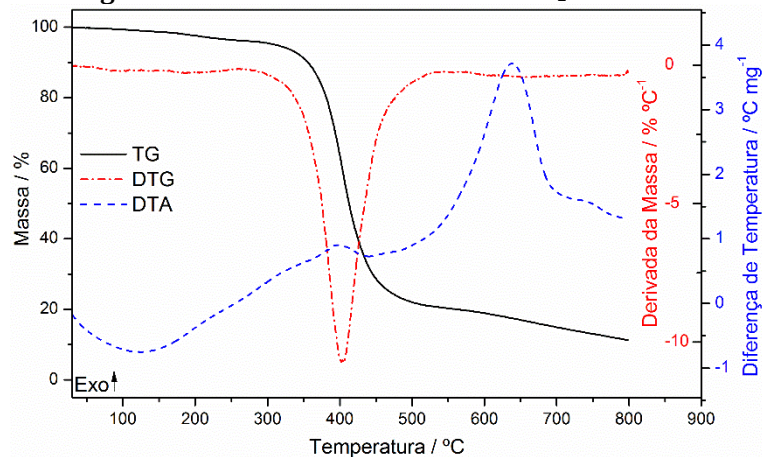
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 32. Curvas TG/DTG-DTA em N₂ do PTEGDMA.



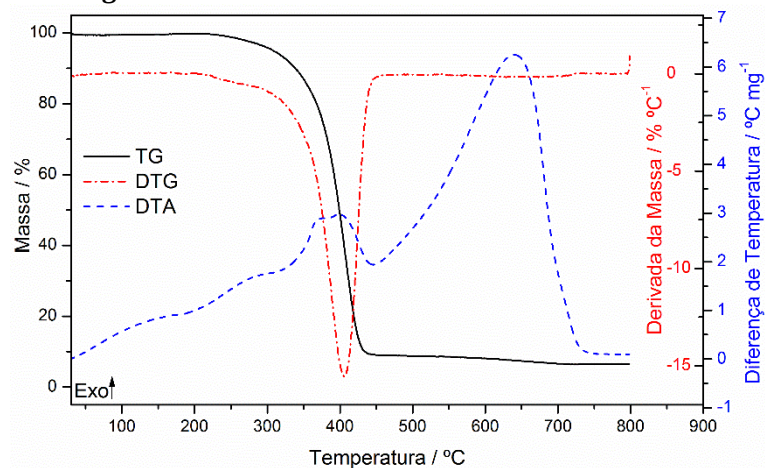
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 33. Curvas TG/DTG-DTA em N₂ do PGMA.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 34. Curvas TG/DTG-DTA em N₂ do PEMA.



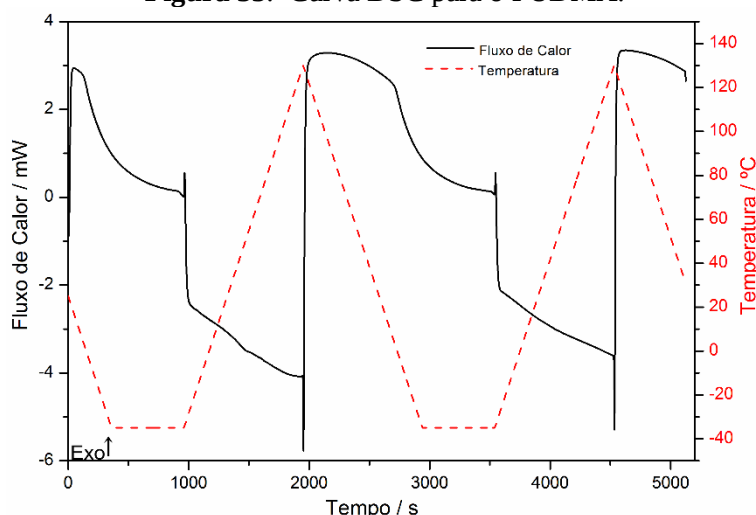
Fonte: elaborado pelo autor.

3.4 ANÁLISES DE DSC DOS POLÍMEROS FOTOPOLIMERIZADOS COM DIFERENTES PORCENTAGENS DE GLICEROL

As curvas DSC para as amostras PUDMA, PUDMA 11, PUDMA 13 e PUDMA 15 podem ser visualizadas na Figuras 35, 36, 37 e 38 respectivamente. Na curva DSC cíclica do PUDMA (-35,0 °C até 130,0 °C) evidencia-se uma pequena endoterma (29,7 °C até 120,5 °C) no primeiro ciclo de aquecimento referente a evaporação de voláteis como a acetona da mistura monomérica com $\Delta H = 4,47 \text{ J g}^{-1}$. Entretanto não observa-se qualquer outro evento térmico nos demais ciclos de aquecimento e resfriamento. Para o PUDMA 11 observa-se somente a anterior mencionada endoterma na primeira etapa de aquecimento, não observa-se outros eventos térmicos nos demais ciclos.

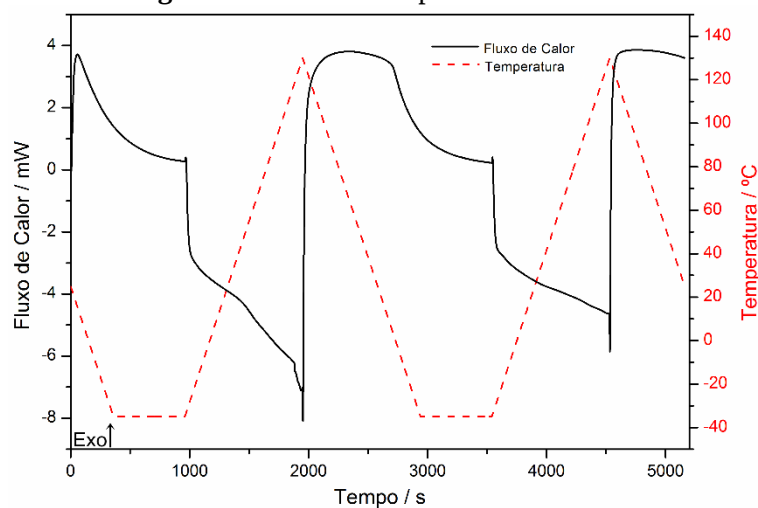
Nota-se que o PUDMA 13 teve o mesmo comportamento das amostras já mencionadas, ou seja, apresentou um endoterma referente a volatilização, que tem início na temperatura de 16,0 °C e término em 126,8 °C ($\Delta H = 15,28 \text{ J g}^{-1}$); tanto o segundo ciclo de aquecimento como as etapas de resfriamento não mostraram eventos térmicos. O PUDMA 15 apresentou o mesmo comportamento térmico das demais amostras desse sistema, desta forma apresentou somente a endoterma de volatilização (2,1-127,6 °C; $\Delta H = 16,34 \text{ J g}^{-1}$). A partir das curvas DSC pode-se averiguar que a adição do glicerol no sistema contendo UDMA não apresenta qualquer evento térmico diferente do já observado no PUDMA, como transições vítreas (T_g).

Figura 35. Curva DSC para o PUDMA.



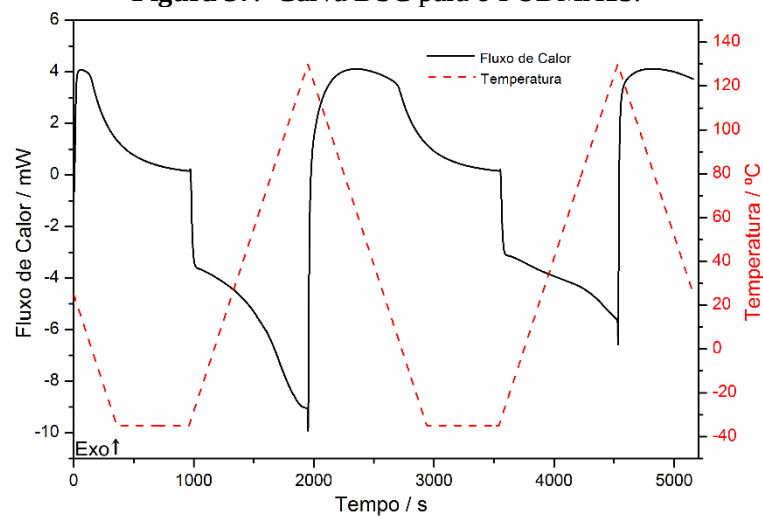
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 36. Curva DSC para o PUDMA11.



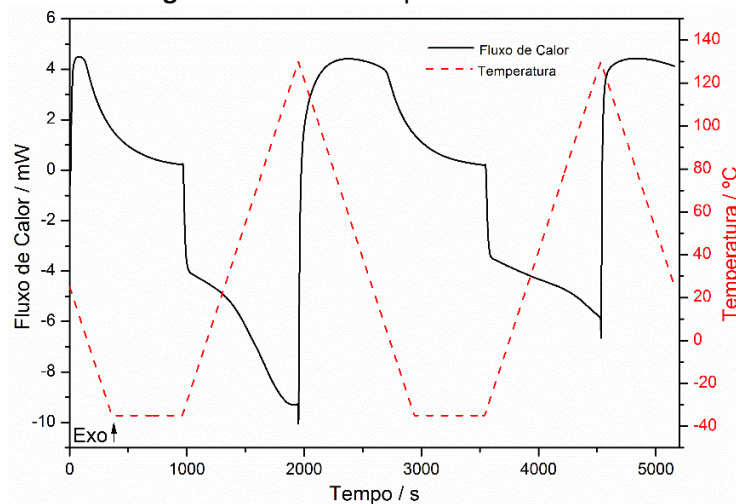
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 37. Curva DSC para o PUDMA13.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 38. Curva DSC para o PUDMA15



Fonte: elaborado pelo autor.

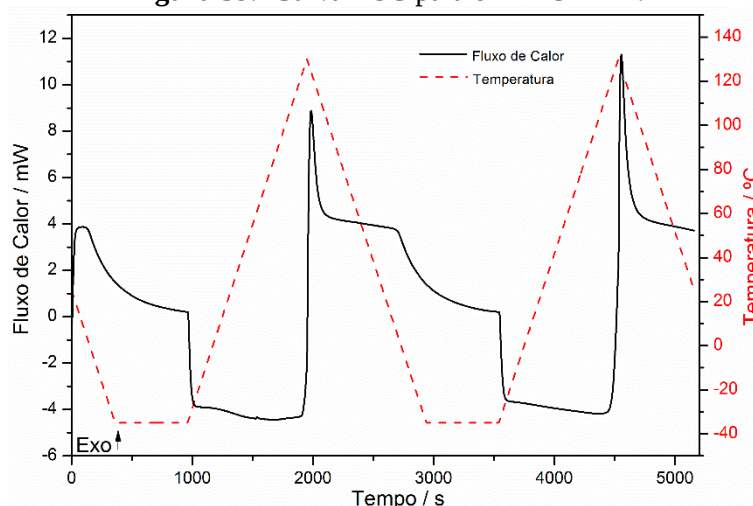
As curvas DSC cíclicas para os polímeros do sistema TEGDMA são apresentadas nas Figuras 39 até 42. Para o PTEGDMA (Figura 39) não observa-se qualquer evento térmico, como degradação, desidratação, fusão ou mesmo transição vítrea nos ciclos de aquecimento ou resfriamento na temperatura estudada.

Entretanto para o PTEGDMA 11 observa-se um evento endotérmico referente a evaporação de alguns compostos como acetona ou excesso de glicerol, com temperatura de pico em 90,7 °C ($\Delta H = 110,41 \text{ J g}^{-1}$), na segunda etapa de aquecimento e nas etapas de resfriamento não se observa outros eventos térmicos.

A curva DSC cíclica para o PTEGDMA 13 apresenta dois eventos térmico no primeiro ciclo de aquecimento, sendo o primeiro um evento endotérmico referente a volatilização, com temperatura de pico em 72,8 °C ($\Delta H = 51,91 \text{ J g}^{-1}$), e o segundo um evento exotérmico ao final do ciclo de aquecimento com temperatura de pico em 126,8 °C ($\Delta H = 31,39 \text{ J g}^{-1}$), este referente a polimerização térmica de monômeros residuais,^{12,21} entretanto não observa-se outros eventos térmicos nos demais ciclos.

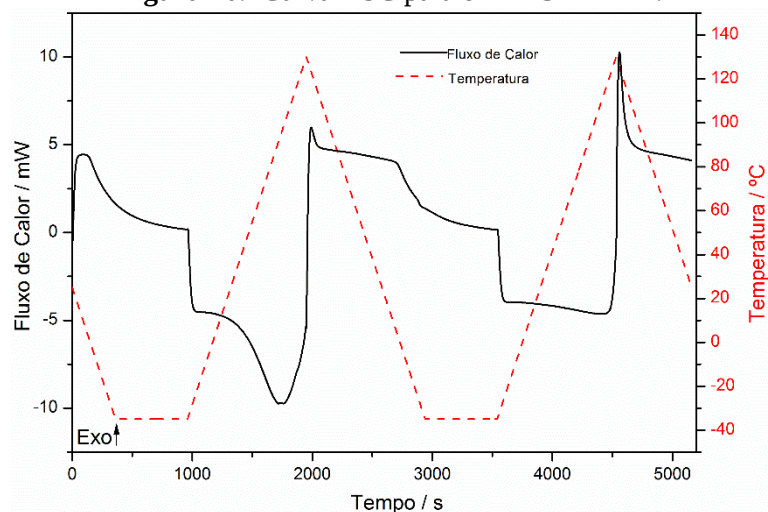
O PTEGDMA 15 mostra um perfil de curva DSC similar ao PTEGDMA 13, ou seja, não apresenta eventos térmicos no segundo ciclo de aquecimento e nos ciclos de resfriamento, entretanto apresenta os mesmos eventos térmicos no primeiro ciclo de aquecimento, sendo o evento endotérmico referente a evaporação de materiais voláteis com temperatura de pico em 60,2 °C e $\Delta H = 38,15 \text{ J g}^{-1}$, seguido pelo evento exotérmico de polimerização com pico em 129,7 °C um pouco antes do fim do ciclo.

Figura 39. Curva DSC para o PTEGDMA.



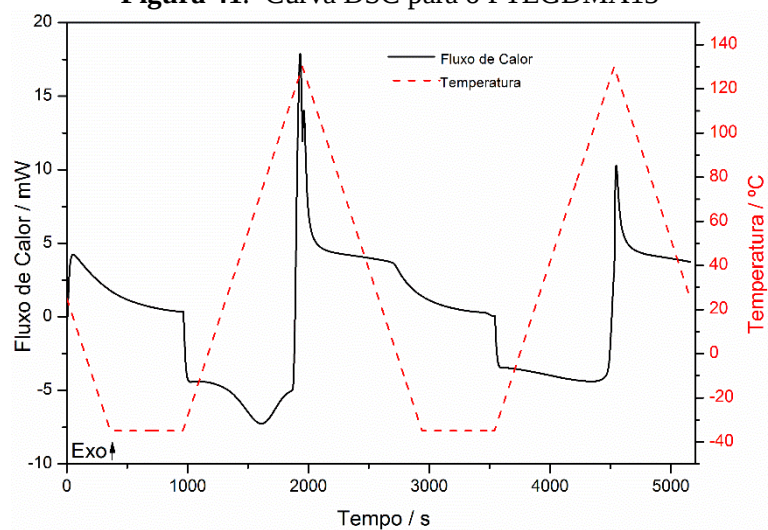
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 40. Curva DSC para o PTEGDMA11.



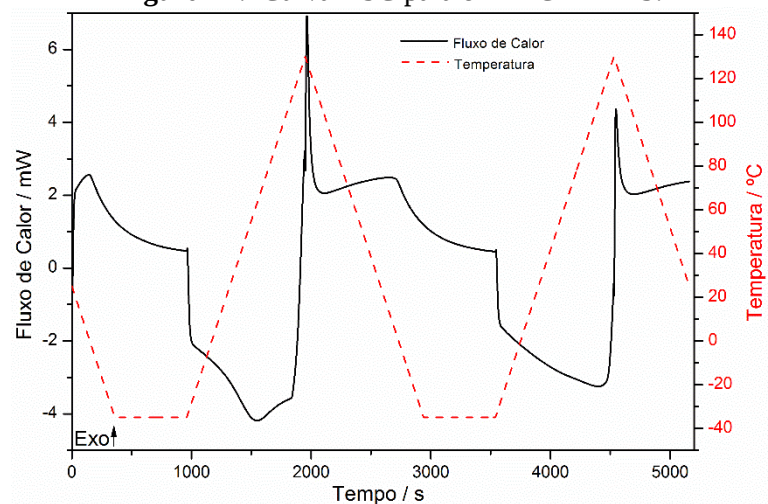
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 41. Curva DSC para o PTEGDMA13



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 42. Curva DSC para o PTEGDMA15.



Fonte: elaborado pelo autor.

As amostras PGMA, PGMA11, PGMA 13 e PGMA 15 tem suas curvas cíclicas de DSC apresentadas nas Figuras 43, 45, 46 e 47 respectivamente.

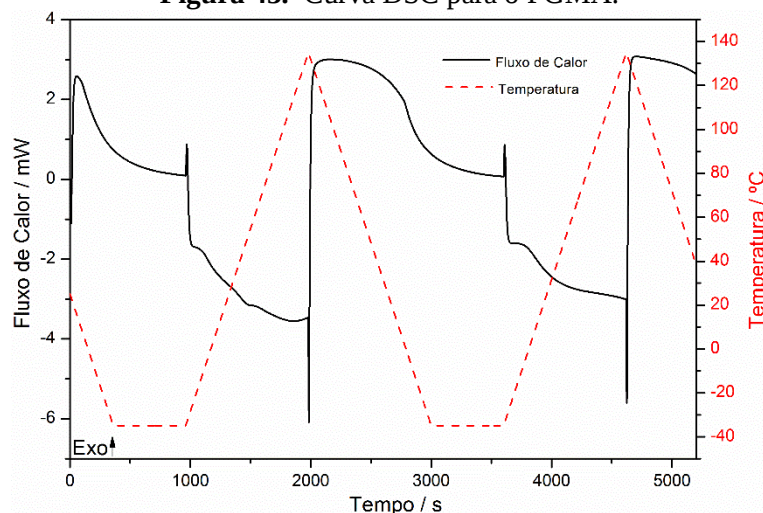
A curva DSC para o PGMA apresenta dois eventos térmicos sobrepostos no primeiro ciclo de aquecimento, sendo o primeiro referente a uma T_g do polímero (Figura 44) entretanto, não é possível calcular as temperaturas de *onset* e ponto médio da mesma, e uma endoterma referente a volatilização com início em 35,0 °C e temperatura final em 130,0 °C ($\Delta H = 10,71 \text{ J g}^{-1}$); nos ciclos de resfriamento não observa-se eventos térmicos, entretanto na segunda etapa de resfriamento é observado a T_g do primeiro ciclo com temperatura *onset* em -3,1 °C e temperatura de ponto médio segundo a ASTM E1356³¹ em 15,0 °C.¹²

A curva DSC cíclica do PGMA 11 apresenta um perfil parecido ao do PGMA, sendo observados eventos térmicos sobrepostos na primeira etapa de aquecimento, sendo estes referentes a transição vítrea e volatilização. Entretanto no segundo ciclo de aquecimento só evidencia-se a transição vítrea com temperatura *onset* em -3,4 °C e temperatura de ponto médio em 12,4 °C.

Para o PGMA 13 nota-se na primeira etapa de aquecimento somente um evento endotérmico referente a evaporação de compostos voláteis com temperatura de pico em 81,8 °C ($\Delta H = 55,73 \text{ J g}^{-1}$). Não observa-se eventos térmicos nas etapas de resfriamento, porém observa-se a T_g na segunda etapa de aquecimento com temperatura *onset* em -3,7 °C e temperatura de ponto médio em 16,6 °C; entretanto apresenta-se com menor intensidade quando comparada as encontradas nas amostras PGMA e PGMA 11.

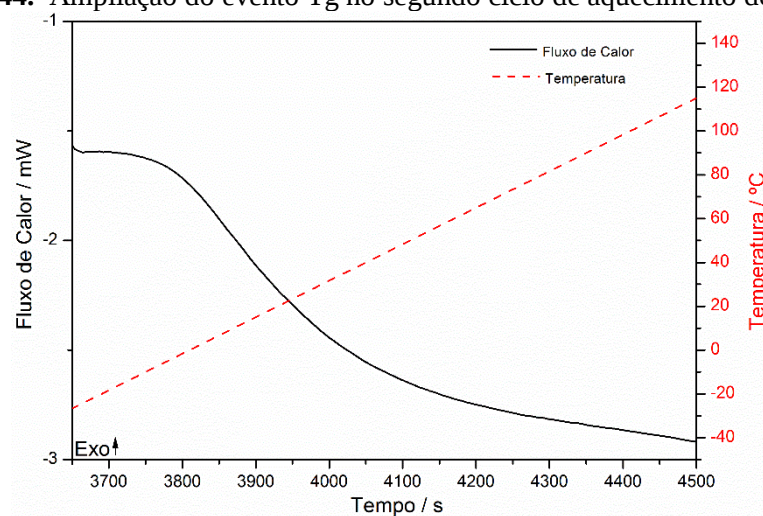
A curva DSC do PGMA 15 apresenta na primeira etapa de aquecimento somente o evento endotérmico referente a volatilização com temperatura de pico em 98,7 °C e $\Delta H = 130,20 \text{ J g}^{-1}$. Como nas demais amostras não evidencia-se eventos nas etapas de resfriamento, e na segunda etapa de aquecimento não é possível observar a transição vítrea presente nas outras amostras. Percebe-se que a adição de glicerol no sistema contendo o Bis-GMA faz com que o polímero formado tenha uma menor intensidade na transição vítrea.

Figura 43. Curva DSC para o PGMA.



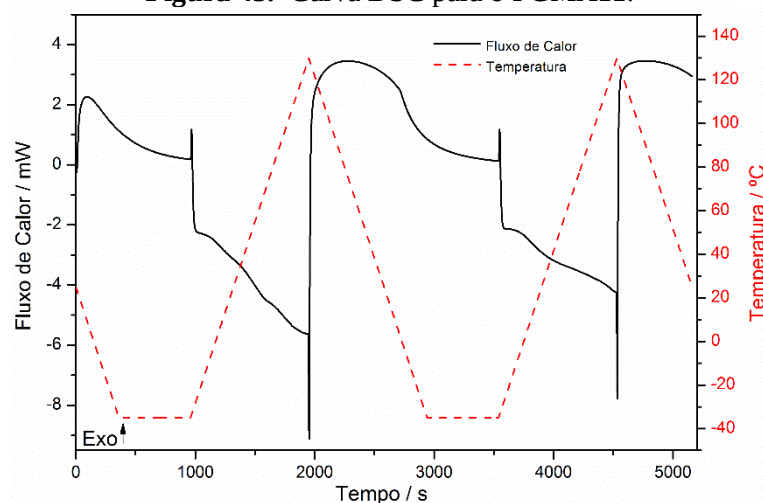
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 44. Ampliação do evento Tg no segundo ciclo de aquecimento do PGMA.



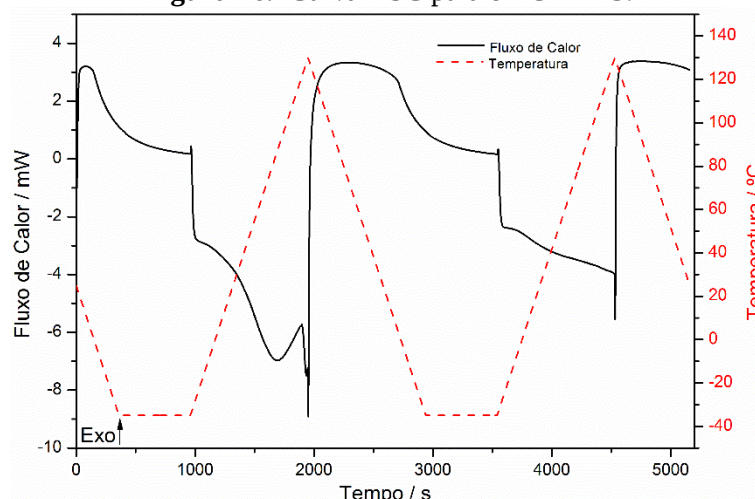
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 45. Curva DSC para o PGMA11.



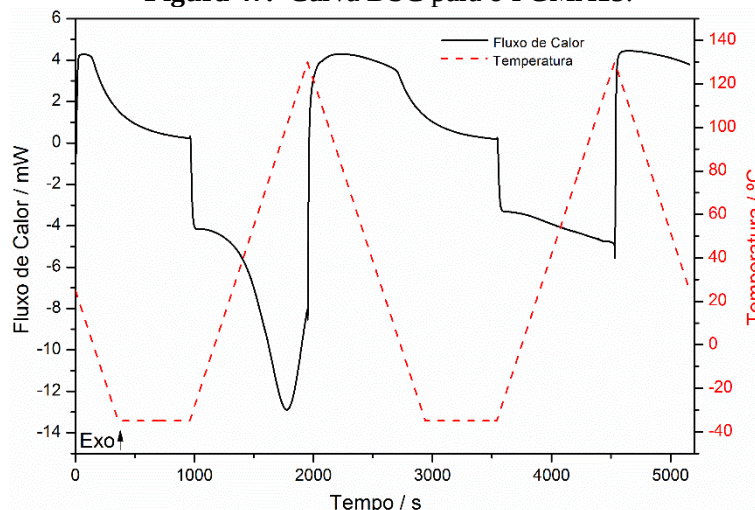
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 46. Curva DSC para o PGMA13.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 47. Curva DSC para o PGMA15.



Fonte: elaborado pelo autor.

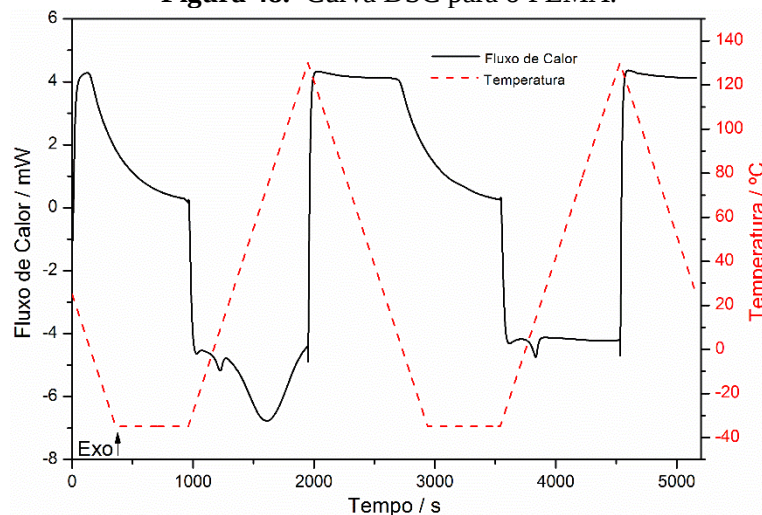
As curvas DSC cíclicas para os polímeros do sistema Bis-EMA são apresentadas nas Figuras 48 até 51. Para o PEMA (Figura 48) observa-se na primeira etapa de aquecimento dois eventos endotérmicos, sendo o primeiro evento referente a fusão de monômeros residuais presentes na estrutura do polímero com temperatura de pico em 8,9 °C ($\Delta H = 2,06 \text{ J g}^{-1}$), seguido pelo evento de evaporação com pico em 75,6 °C e $\Delta H = 57,61 \text{ J g}^{-1}$.^{12,15} Nas etapas de resfriamento não é observado eventos térmicos, entretanto observa-se novamente o evento endotérmico referente a fusão, com um leve deslocamento na temperatura de pico (13,9 °C).

A curva DSC cíclica do PEMA 11 apresenta os mesmos eventos endotérmicos mencionados para a primeira amostra; o pico de fusão no primeiro aquecimento encontra-se na temperatura de 4,7 °C ($\Delta H = 1,52 \text{ J g}^{-1}$) e o pico do evento endotérmico referente a volatilização

encontra-se em 91,9 °C ($\Delta H = 122,81 \text{ J g}^{-1}$); para o segundo ciclo de aquecimento o pico de fusão encontra-se em temperatura superior (11,0 °C; $\Delta H = 16,02 \text{ J g}^{-1}$).

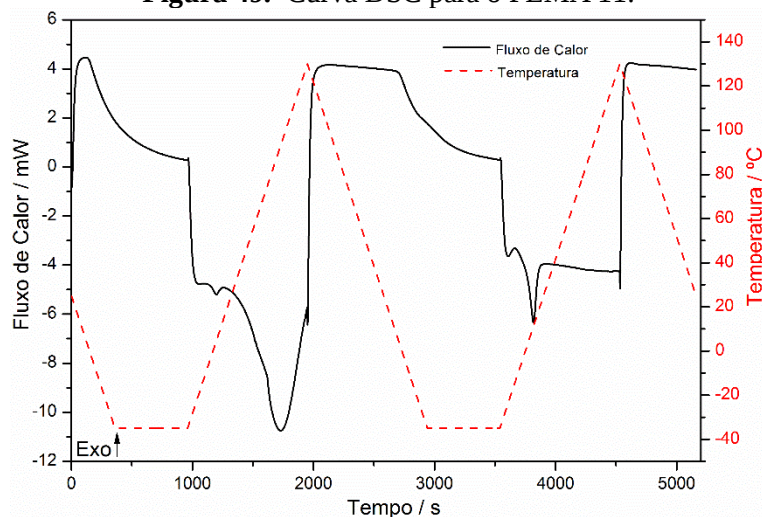
Tanto o PEMA 13 e o PEMA 15 apresentam curvas DSC com o mesmo perfil dos já mencionados, ou seja, apresentam na primeira etapa de aquecimento dois eventos endotérmicos de fusão e volatilização, já no segundo ciclo de aquecimento só se observa o evento endotérmico referente a fusão dos monômeros residuais; nos ciclos de resfriamento não evidencia-se eventos térmicos. O glicerol não modificou os eventos térmicos neste sistema, entretanto como será visto no próximo tópico, o glicerol prejudicou a conversão do Bis-EMA.

Figura 48. Curva DSC para o PEMA.



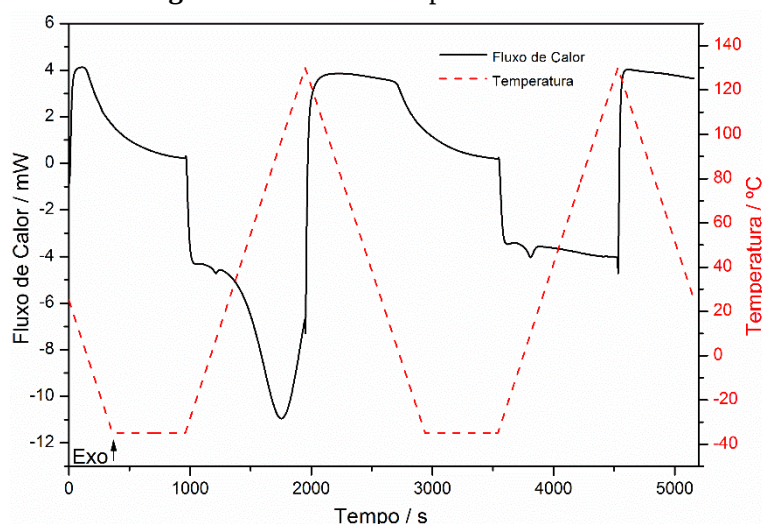
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 49. Curva DSC para o PEMA 11.



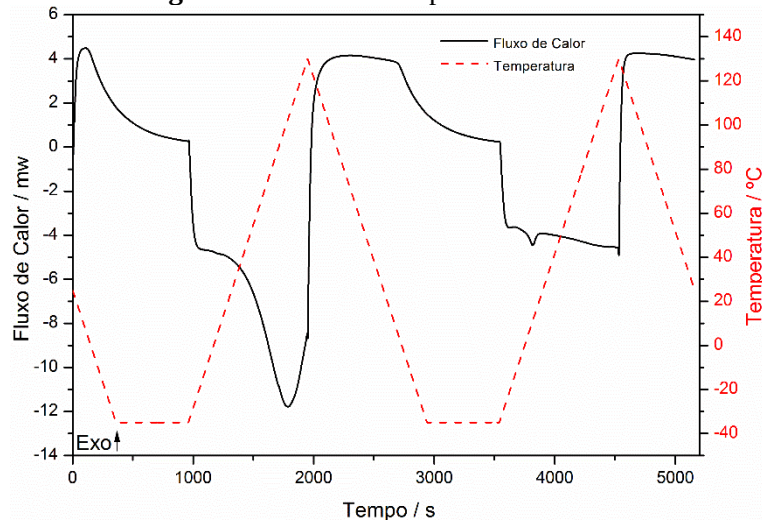
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 50. Curva DSC para o PEMA 13.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 51. Curva DSC para o PEMA 15.



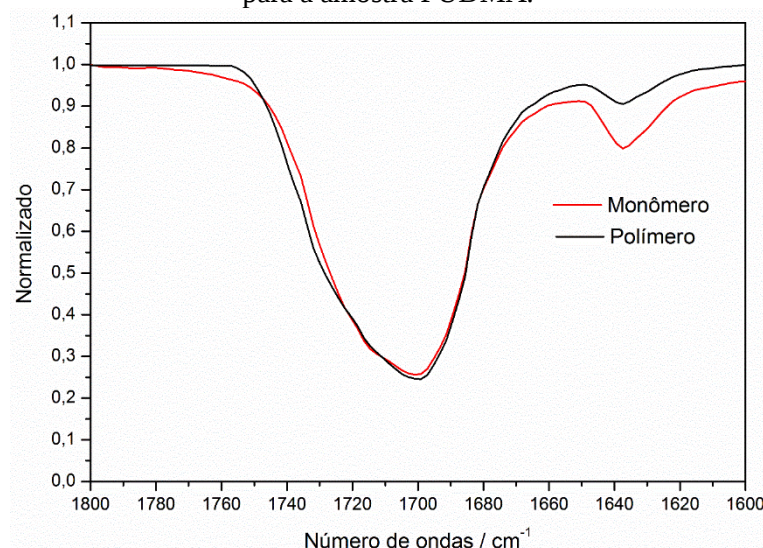
Fonte: elaborado pelo autor.

3.5 GRAU DE CONVERSÃO POR MIR DOS POLÍMEROS FOTOPOLIMERIZADOS COM DIFERENTES PORCENTAGENS DE GLICEROL

Para se calcular o grau de conversão dos monômeros para polímeros, foi determinada a região de interesse do espectro de infravermelho (1800 a 1600 cm^{-1}). Deste modo foi observada a variação do pico próximo a 1640 cm^{-1} que se refere ao estiramento $\text{C}=\text{C}$ do monômero dimetacrilato. Durante 400 segundos foram feitas as medidas dos espectros, resultando em um espectro a cada 10 segundos, perfazendo um total de 40 espectros para cada amostra. A Figura 52 mostra dois espectros normalizados (Espectro normalizado em relação ao estiramento da

carbonila C=O em 1700 cm^{-1}) referentes ao monômero UDMA (vermelho) e o seu respectivo polímero após 400 segundos (preto), é observado que a banda C=C diminuiu a intensidade confirmando a polimerização pela clivagem das ligações π .³⁰

Figura 52. Espectros MIR normalizados para o monômero UDMA (vermelho) e o polímero (preto) para a amostra PUDMA.

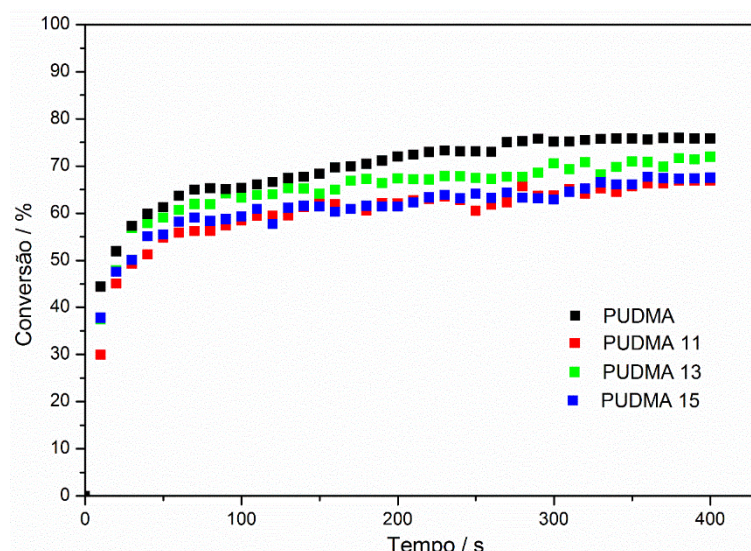


Fonte: elaborado pelo autor.

Após a análise dos espectros de todos os sistemas dimetacrilatos com diferentes porcentagens de glicerol, foi utilizado a Equação 1 (pagina 16) para obter o gráfico de Grau de Conversão X Tempo. Desta forma foi possível obter a velocidade de polimerização e o grau de conversão em cada ponto conforme pode ser visto na Tabela 5 e Figuras 53 a 56.

Para o sistema de monômero UDMA (Figura 53) é possível observar que a velocidade de reação de polimerização é praticamente a mesma independente da porcentagem de glicerol adicionada, nos 20 primeiros segundos ocorreu uma conversão de 51,91 % para o PUDMA; 45,05 % para o PUDMA 11; 47,91 % para o PUDMA 13 e para o PUDMA 15 uma conversão de 47,59 %, o que é considerada alta para os sistemas, mostrando polímeros rígidos. Os demais pontos mostram o mesmo comportamento, não variando muito a velocidade de reação de todas as amostras. Ao término da reação obteve-se o grau de conversão total dos polímeros formados, observa-se a maior conversão para o sistema sem glicerol (75,83%), seguido pelo PUDMA 13 (71,95 %) e PUDMA 15 e PUDMA 11 com conversão de 67,52 % e 66,88% respectivamente. A adição de glicerol no sistema UDMA não prejudicou a velocidade de reação e pouco alterou na conversão total dos polímeros, isto pode ser explicado pela boa miscibilidade de ambos os reagentes e pela formação de radicais no glicerol que ajudam na polimerização.

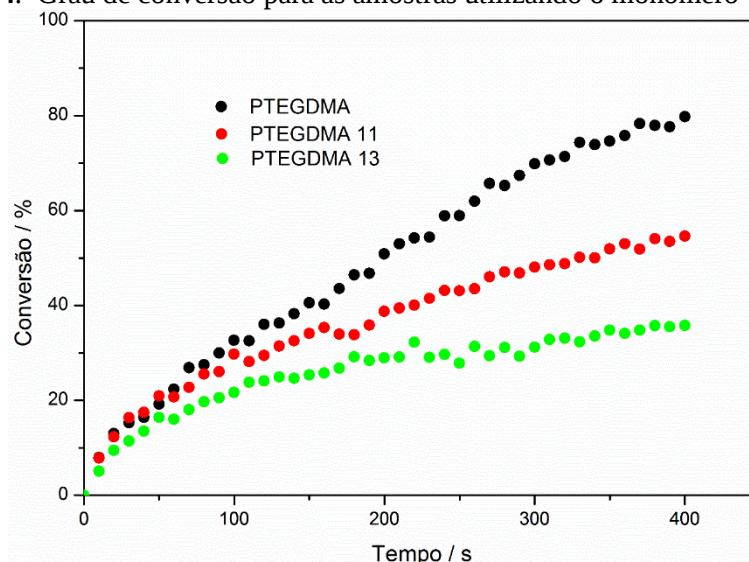
Figura 53. Grau de conversão para as amostras utilizando o monômero UDMA



Fonte: elaborado pelo autor.

A Figura 54 mostra o grau de conversão do sistema utilizando TEGDMA, entretanto como observado ausenta-se a amostra PTEGDMA 15, pois não foi possível calcular o grau de conversão da mesma, isto, devido a imiscibilidade do TEGDMA em glicerol. É observado na Tabela 5 que o grau de conversão até os 50 segundos não teve muita variação, resultando para as amostras PTEGDMA, PTEGDMA 11 e PTEGDMA 13 os valores de 19,19 %; 20,91 % e 16,39 % respectivamente. Entretanto no tempo de 300 segundos é observado uma grande discrepância na conversão dos sistemas, atingindo uma conversão de 69,85 % para o PTEGDMA e de 31,19 % para o PTEGDMA 13. Ao final da análise é ainda observado essa grande variação de conversão total, desta forma o PTEGDMA atingiu uma conversão total de 79,80 %, enquanto que o PTEGDMA 11 obteve 54,61 % e o PTEGDMA 13 atingiu somente 35,80 % de conversão total. Utilização de glicerol com o monômero TEGDMA não é vantajosa, prejudicando na conversão total dos polímeros, bem como em sua morfologia, como será visto mais à frente.

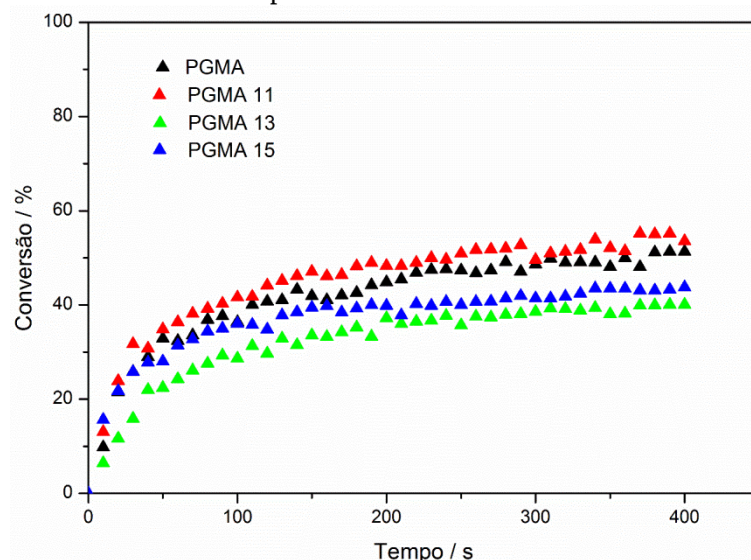
Figura 54. Grau de conversão para as amostras utilizando o monômero TEGDMA.



Fonte: elaborado pelo autor.

O sistema utilizando o monômero Bis-GMA apresentou ser semelhante ao sistema UDMA, entretanto com uma velocidade de reação e conversão menores. A análise em 20 segundos mostra uma conversão próxima para todas as amostras exceto o PGMA 13 (11,68 %) (Figura 55), sendo que o PGMA atingiu neste ponto uma conversão de 21,47 % e o PGMA 11 e 15 conversões de 23,86% e 21,73 % respectivamente. Para os demais pontos estes parâmetros continuaram, com o PGMA 13 obtendo sempre a menor conversão. Após 400 segundos obteve-se uma conversão total do PGMA de 51,38 % enquanto que o PGMA 11 obteve uma conversão total um pouco superior com 53,62 %, entretanto as amostras 13 e 15 obtiveram conversões menores, de 40,08 % e 43,81 % respectivamente. O sistema Bis-GMA, mostrou-se viável para até 1 mol de glicerol, para assim se obter boa velocidade de polimerização e boa conversão total, os demais sistemas com 3 e 5 mol de glicerol prejudicaram o grau de conversão total dos polímeros.

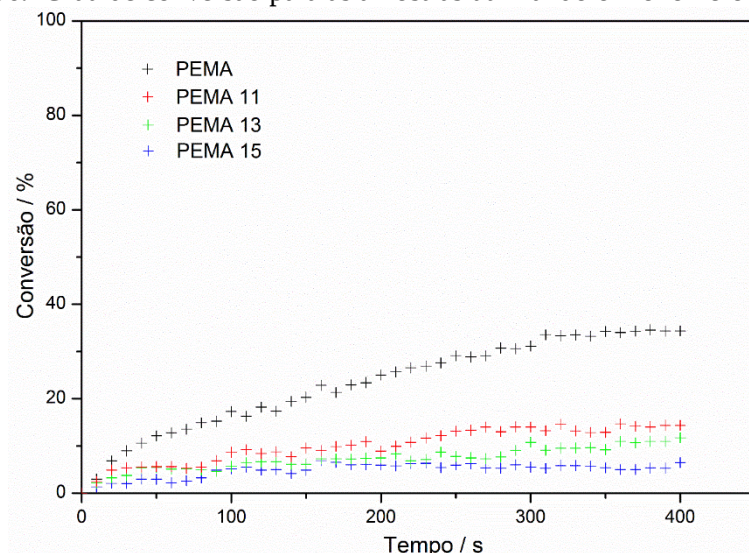
Figura 55. Grau de conversão para as amostras utilizando o monômero Bis-GMA.



Fonte: elaborado pelo autor.

O Sistema utilizando o monômero Bis-EMA com diferentes porcentagens de glicerol (Figura 56) apresentou baixa velocidade de reação de polimerização e baixa conversão, mesmo para a amostra PEMA. Aos 20 segundos de reação é atingido uma conversão de 6,82 % para o PEMA e de somente 2,10 % para o PEMA 15. Os demais pontos obtiveram resultados semelhantes com maior conversão para o PEMA e menor para o PEMA 15. No término da análise de 400 segundos é observado a conversão total de 34,37 % para o PEMA; 14,37 % para o PEMA 11; 11,72 % para PEMA 13 e a baixíssima conversão de 6,48 % para o PEMA 15. A conversão do sistema com o monômero Bis-GMA já é baixa por si só, isto devido a sua alta viscosidade, com adição do glicerol observou-se uma piora na conversão, isso pode ser explicado devido a também baixa miscibilidade de ambos, como no caso de TEGDMA. Tal sistema mostrou-se inviável por fotopolimerização.

Figura 56. Grau de conversão para as amostras utilizando o monômero Bis-EMA.



Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 5. Grau de conversão (%) dos monômeros para polímeros com diferentes porcentagens de glicerol.

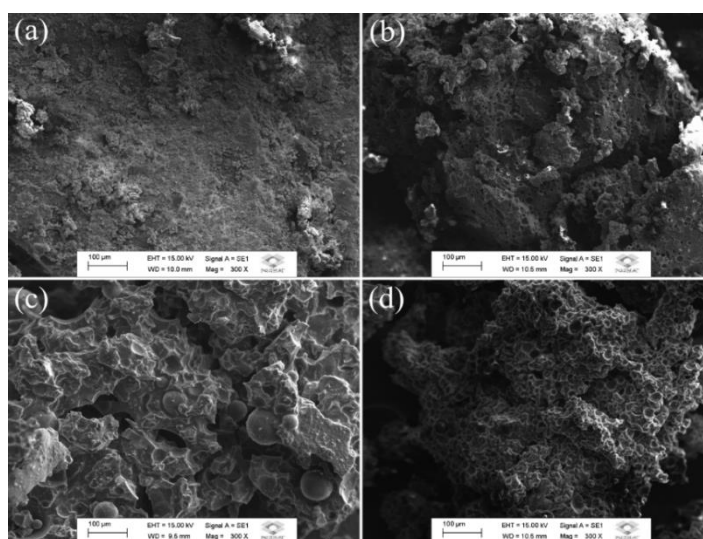
Polímeros	10 segundos	20 segundos	50 segundos	100 segundos	200 segundos	300 segundos	400 segundos
PUDMA	44,39 %	51,91 %	61,28 %	65,37 %	72,01 %	75,16 %	75,83 %
PUDMA 11	29,98 %	45,05 %	54,78 %	58,41 %	62,04 %	63,72 %	66,88 %
PUDMA 13	37,43 %	47,91 %	59,07 %	63,25 %	67,35 %	70,59 %	71,95 %
PUDMA 15	37,82 %	47,59 %	55,49 %	59,25 %	61,39 %	62,89 %	67,52 %
PTEGDMA	7,94 %	12,99 %	19,19 %	32,65 %	50,89 %	69,85 %	79,80 %
PTEGDMA 11	7,82 %	12,32 %	20,91 %	29,75 %	38,75 %	48,09 %	54,61 %
PTEGDMA 13	5,06 %	9,48 %	16,39 %	21,65 %	28,95 %	31,19 %	35,80 %
PGMA	9,81 %	21,47 %	32,09 %	36,38 %	44,85 %	48,65 %	51,38 %
PGMA 11	13,05 %	23,86 %	34,84 %	41,62 %	48,35 %	49,64 %	53,62 %
PGMA 13	6,45 %	11,68 %	22,41 %	28,65 %	37,21 %	38,57 %	40,08 %
PGMA 15	15,62 %	21,73 %	28,02 %	36,02 %	39,86 %	41,46 %	43,81 %
PEMA	2,99 %	6,82 %	12,16 %	17,30 %	25,01 %	31,12 %	34,37 %
PEMA 11	2,48 %	4,89 %	5,63 %	8,66 %	8,89 %	13,99 %	14,37 %
PEMA 13	2,19 %	3,26 %	5,51 %	5,65 %	7,47 %	10,78 %	11,72 %
PEMA 15	1,33 %	2,10 %	2,96 %	5,17 %	5,96 %	5,54 %	6,48 %

3.6 MORFOLOGIA DOS POLÍMEROS FOTOPOLIMERIZADOS COM DIFERENTES PORCENTAGENS DE GLICEROL

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de todos os sistemas podem ser vistos nas Figuras 57 até 60. Para o sistema utilizando UDMA (Figura 57) como monômero é observado um aumento de número de poros com a adição de glicerol no sistema, isto pode ser devido ao glicerol residual no final da polimerização. Associando o grau de conversão total de

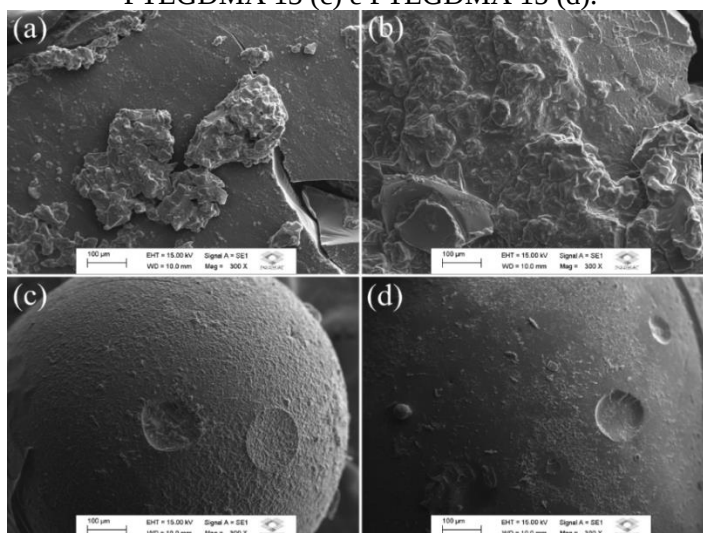
monômeros para polímeros juntamente com o MEV, foi possível estabelecer que a melhor amostra encontrada foi o PUDMA 13, que apresentou conversão próxima a do PUDMA, logo, obteve mesmo volume de polímero formando adicionando menos monômero UDMA, no caso 75% a menos de monômero. O Sistema polimérico utilizando o monômero dimetacrilato TEGDMA, apresentou baixa conversão, o mesmo não é compatível com glicerol devido a imiscibilidade, desta forma é possível evidenciar com as imagens de MEV (Figura 58) que a partir da amostra PTEGDMA 13 os polímeros formados são esféricos com superfície lisa. Resumidamente, não é vantajoso utilização de glicerol em sistemas contendo TEGDMA.

Figura 57. Imagens de MEV com ampliação de 300 X: PUDMA (a), PUDMA 11 (b), PUDMA 13 (c) e PUDMA 15 (d).



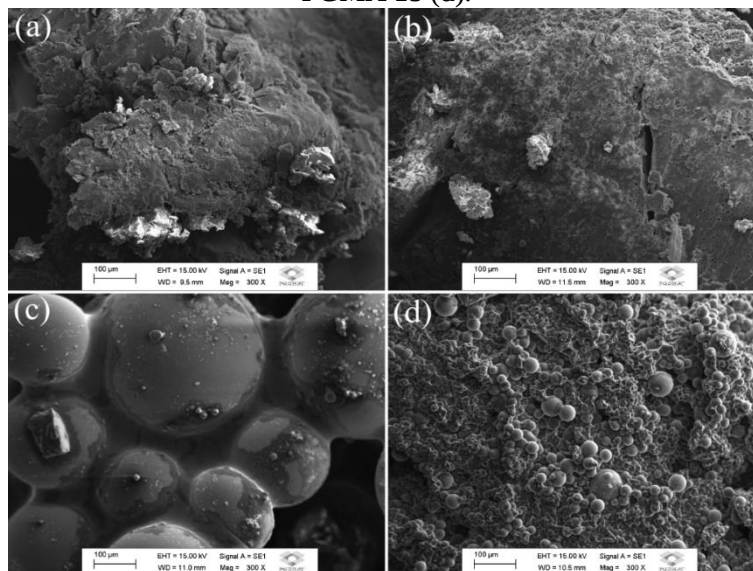
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 58. Imagens de MEV com ampliação de 300 X: PTEGDMA (a), PTEGDMA 11 (b), PTEGDMA 13 (c) e PTEGDMA 15 (d).



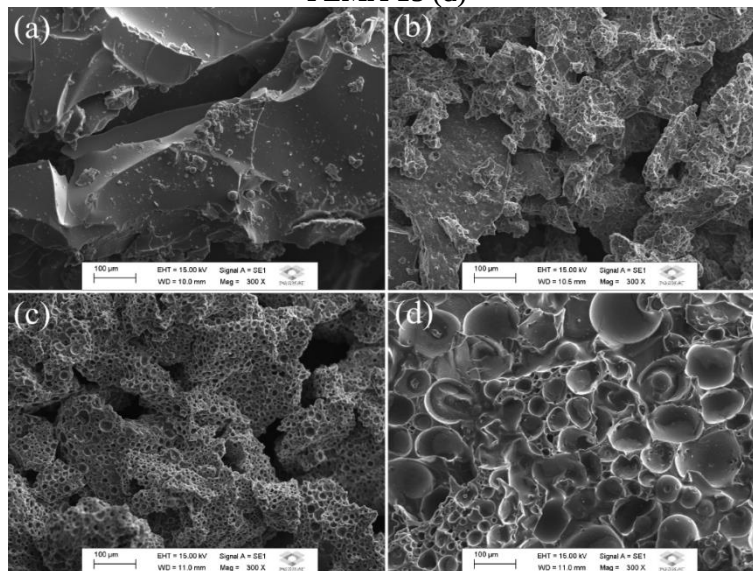
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 59. Imagens de MEV com ampliação de 300 X: PGMA (a), PGMA 11 (b), PGMA 13 (c) e PGMA 15 (d).



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 60. Imagens de MEV com ampliação de 300 X: PEMA (a), PEMA 11 (b), PEMA 13 (c) e PEMA 15 (d)



Fonte: elaborado pelo autor.

As imagens de MEV obtidas no sistema contendo monômero Bis-GMA, podem ser vistas na Figura 59. Evidencia-se que as amostras PGMA e PGMA 11 apresentam a mesma morfologia, todavia as demais amostras do sistema apresentam pequenas esferas aglomeradas. Uma quantidade acima de 50 % de glicerol pode prejudicar a conversão e alterar a morfologia da amostra. Como visto pelo grau de conversão a melhor amostra para esse sistema foi o PGMA

11, gerando desta forma o polímero final com redução de 50% de monômero utilizado na fotopolimerização.

Por fim o sistema utilizando o monômero Bis-EMA (Figura 60) apresentou em sua morfologia maior quantidade de poros conforme adicionado glicerol no sistema. O monômero Bis-EMA como visto em tópico anterior já mostra sozinho baixa conversão, quando utilizado fotopolimerizado juntamente com o glicerol sua conversão é inversamente proporcional a quantidade adicionada. Assim como o TEGDMA tal sistema não apresenta vantagens na fotopolimerização.

4 CONCLUSÃO

Os novos polímeros obtidos pela síntese de fotopolimerização utilizando dimetacrilatos e glicerol seguiu os princípios da química verde, no âmbito de não utilizar solventes tóxicos, não geração de resíduos, não utilização de energia térmica e utilização de matéria prima renovável (glicerol).

Os polímeros contendo glicerol em sua estrutura apresentam estabilidades térmicas inferiores na curva TG quando comparadas aos polímeros sintetizados unicamente com monômero dimetacrilato, o que pode ser sugerido pelo fato de ocorrer glicerol não reagido impedindo formação de polímeros mais reticulados.

Nas curvas DSC dos polímeros de UDMA, TEGDMA e Bis-EMA, não foram observadas modificações nos eventos térmicos quando adicionado as diferentes proporções de glicerol. Entretanto é observado no caso do Bis-GMA a modificação de sua transição vítrea (T_g) conforme adiciona-se glicerol no sistema, a mesma fica com menor intensidade, o que pode sugerir que o glicerol tem um efeito de plastificante nas cadeias poliméricas.

Para o sistema utilizando o UDMA como monômero principal, observou-se que a adição de glicerol pouco influencia na velocidade de polimerização e na conversão total dos mesmos, o melhor sistema foi o do PUDMA 13 com uma conversão total de 71,95 % pouco inferior ao sistema sem glicerol (75,83%). Já para os sistemas Bis-GMA a melhor conversão foi o do PGMA 11 com conversão de 53,62 % o que é superior ao sistema sem glicerol (51,38 %), tanto para o UDMA e o Bis-GMA a adição de glicerol pouco influenciou nas velocidades de polimerização e na conversão total. Todavia para os sistemas utilizando TEGDMA e Bis-EMA o glicerol prejudicou na síntese, tendo assim menores velocidades e conversões inferiores quando comparado aos sistemas puros.

As imagens de MEV mostraram que a adição de glicerol no sistema UDMA causou maior porosidade neste o que pode ser justificado por glicerol residual; associando as imagens com o grau de conversão foi possível estabelecer que o melhor sistema é do PUDMA 13, que utiliza 75% de glicerol no sistema. Para o TEGDMA as imagens mostram que a adição de glicerol prejudica a morfologia dos polímeros formados, os mesmos são esféricos. No caso do sistema Bis-GMA o PGMA e PGMA 11 apresentaram a mesma morfologia, para os dois outros sistemas o glicerol modificou a morfologia para pequenas esferas aglomeradas. Por fim o Sistema Bis-EMA apresentou maior número de poros conforme adicionado o glicerol no sistema.

O estudo mais aprofundado sobre o polímero de UDMA mostrou que sua degradação térmica da primeira etapa não é simples, sendo constituída de despolimerização de partes da cadeia polimérica, evaporação dos monômeros formados e degradação do polímero restante, este processo resulta em 50.18 % de despolimerização e tem uma energia de ativação entre 170,0-230,0 kJ mol⁻¹. A partir de parâmetros cinéticos foi possível calcular o tempo de vida para o polímero despolimerizar em 5 % em 37,0 °C o que dá aproximadamente 1190 anos o que está coerente por se tratar de uma macromolécula. Diante dos estudos apresentados os polímeros com maior quantidade de poros podem ser testados como filtros e adsorventes e os sistemas utilizando UDMA e Bis-GMA podem ser utilizados como materiais de revestimentos.

REFERÊNCIAS

1. FOUASSIER, J. P.; ALLONAS, X.; BURGET, D. Photopolymerization reactions under visible lights: principle, mechanisms and examples of applications. *Progress in Organic Coatings*. V. 47, p. 16-36, 2003
2. LIM, K. S.; SCHON, B. J.; MEKHILERI, N. V.; BROWN, G. C. J.; CHIA, C. M. S.; PRABAKAR, G. J.; HOOPER, T. B. F. Woodfield, New visible-light photoinitiating system for improved print fidelity in gelatin-based bioinks. *Biomaterials Science Engineering*. V. 10, p. 1752-1762, 2016.
3. ALLEN N. S. Photoinitiators for UV and visible curing of coatings: Mechanisms and properties. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. V.100, p. 101-107, 1996.
4. LANDUYT, K. L. M.; SNAUWAERT, J.; MUNCK, D.; PEUMANS, M.; YOSHIDA, Y.; POITEVIN, A.; COUTINHO, E.; SUZUKI, K.; LAMBRECHTS, P.; MEERBEEK, B. Systematic review of the chemical composition of contemporary dental adhesives. *Biomaterials*. v.28, p.3757-3785, 2007.
5. MOSZNER, N; SALZ, U; ZIMMERMANN, J. Chemical aspects of self-etching enamel-dentin adhesives: A systematic review. *Dental Materials*. v.21, p.895-910, 2005
6. MOSZNER, N; SALZ, U. New developments of polymeric dental composites. *Progress in Polymer Science*. v.26, p.535-576, 2001
7. HONG, N.; YANG, G.; LEE, J.; KIM, G. 3D bioprinting and its *in vivo* applications. *Society for Biomaterials*. v.106, p. 444-459, 2018.
8. XU, X.; HE, L.; ZHU, B.; LI, J.; LI, J. Advances in polymeric materials for dental applications. *Polymer Chemistry*. v.8, p. 807-823, 2017.
9. BAROLI, B. Photopolymerization of biomaterials: issues and potentialities in drug delivery, tissue, engineering and cell encapsulation applications. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. V. 81, p. 491-499, 2006.
10. NGUYEN, K. T.; WEST, J. L. Photopolymerizable hydrogels for tissue engineering applications. *Biomaterials*. V. 23, p. 4307-4314, 2002.
11. FOUSSIER, J. P; LALEVÉE, J. *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2012.
12. ALARCON, R. T.; HOLANDA, B. B. C.; RINALDO, D.; CAIRES, F. J.; ALMEIDA, M. V.; BANNACH, G. Synthesis, thermal studies and conversion degree of dimethacrylate polymers using new non-toxic cointiators. *Química Nova*. V.40, p. 363-370, 2017.

13. OLIVEIRA, D. S. B. L.; OLIVEIRA, L. S. B. L.; ALARCON, R. T.; HOLANDA, B. B. C.; BANNACH, G. Use of curcumin and glycerol as an effective photoinitiating system in the polymerization of urethane dimethacrylate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. V.128, p. 1671-1682, 2017.
14. NETZSCH – Thermokinetics. Disponível em: <www.netzsch-thermal-analysis.com/us/products-solutions/software/netzsch-advanced-software/thermokinetics>. Acesso 11 maio 2017.
15. BANNACH, G.; CAVALHEIRO, C. C. S.; CALIXTO, L.; CAVALHEIRO, E. T. G. Thermoanalytical study of monomers: BisGMA, BisEMA, TEGDMA, UDMA and their mixture. *Brazilian Journal of Thermal Analysis*. v.4, p.28-34, 2015.
16. PAVLINEC, J.; LAZAR, M.; CSOMOROVÁ, K. Thermal degradation of multilayer methacrylate-acrylate particle-bead polymer powders and melts. *Polymer Degradation and Stability*. v.55, p.65-71, 1997.
17. XI, G. X.; LIU, S. Q. Catalytic effects of sulfates on thermal degradation of waste poly(methyl methacrylate). *Thermochimica Acta*. v.435, p.64-67, 2005.
18. POREÉ, I. D.; CAMERON, K. D.; BLOEM, J. A.; SCHLOSSER, F. D.; MCGOWAN, A. Process for decomposing a polymer to its monomer or monomers, 2000. Patent: US006160031A
19. WEISS, H. I.; SCHMALFELD, J.; ZENTNER, U.; GROSCHANG, T.; GROPP, U.; GOEDECKE, R.; SCHOLA, E. Method for depolymerizing polymethylmethacrylate. 2002. Patent: US006469203B1
20. POPESCU, V.; VASILE, C.; BREBU, M.; POPESCU, G. L.; MOLDOVAN, M.; PREJMEREAN, C.; STANULET, L.; RUSU, C. T.; COJOCARU, I.; The characterization of recycled PMMA. *Journal of Alloys Compounds*. v.483, p.432-436, 2009.
21. HAYAMA, T.; TAKAHASHI, K.; KIKUTAKE, K.; YOKOTA, I.; NEMOTO, K. Analysis of polymerization behavior of dental Dimethacrylate monomers by differential scanning Calorimetry. *Journal of Oral Science*. v.41, p.9-13, 1999.
22. FLYNN, J. H.; WALL, L. A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. *Polymers Letters*. v.4, p.323-328, 1966.
23. OZAWA, T. A. new method of analyzing thermogravimetric data. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. v.38, p.1881-1886, 1965.
24. ABOULKAS, A.; EL HARFI, K. Study of the kinetics and mechanisms of thermal decomposition of Moroccan Tarfaya oil shale and its kerogen. *Oil Share*. v.25, p.426-443, 2008.
25. VASCONCELOS, G. C.; MAZUR, R. L.; RIBEIRO, B.; BOTELHO, E. C.; COSTA, M. L. Evaluation of decomposition kinetics of poly(ether-ether-ketone) by thermogravimetric analysis. *Material Research*. v.17, p.227-235, 2013.

26. LUCHE, J.; ROGAUME, T.; RICHARD, F.; GUILLAUME, E. Characterization of thermal properties and analysis of combustion behavior of PMMA in a cone calorimeter. *Fire Safety Journal*. v.46, p.451-461, 2011.
27. MANRING, L. E. Thermal degradation of Poly(methyl methacrylate) 2. Vinyl-Terminated polymer, *Macromolecules*. v.22, p.2673-2677, 1989.
28. American Society for Testing and Materials – ASTM. ASTM-E1641: Standard test method for decomposition kinetics by Thermogravimetry, 1999
29. American Society for Testing and Materials – ASTM. ASTM-E1877: Standard practice for calculating thermal endurance of materials from thermogravimetric decomposition data, 1999.
30. SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 7º Ed.; Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora; 2007.
31. American Society for Testing and Materials – ASTM. ASTM-E1356: Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperatures by Differential Calorimetry, 2014.

CAPÍTULO 3 – FOTOPOLIMERIZAÇÃO DO UDMA UTILIZANDO SISTEMA INICIADOR CURCUMINA/GLICEROL

RESUMO

O objetivo deste estudo foi verificar a viabilidade de um novo sistema iniciador para polimerização de dimetacrilatos, utilizando curcumina como fotoiniciador e glicerol como coiniciador, bem como analisar as características térmicas e morfológicas dos polímeros produzidos e finalmente avaliar a possibilidade da remoção do composto tóxico Etil-*p*-dimetilaminobenzoato (amina terciária) do sistema fotoiniciador. A curcumina é um corante amarelo alaranjado, extraído das rizoides da planta *Curcuma longa*, é conhecida como um comum fotossensibilizador. Nos últimos anos a produção de biodiesel aumentou, e consequentemente a geração do seu subproduto, o glicerol. Desta forma, torna-se necessário o estudo da incorporação de glicerol em produtos. Usando as técnicas termoanalíticas (Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial), Espectroscopia na região do Infravermelho Médio e Microscopia Eletrônica de Varredura, foi possível avaliar as características térmicas e morfológicas dos polímeros, e comparar se a presença ou não de amina terciária, bem como adição de glicerol em diferentes razões molares, tiveram qualquer impacto significativo sobre essas características. Os polímeros formados com o sistema curcumina/glicerol sem a adição de amina terciária foram eficientes e mostraram ter conversões ligeiramente superiores aos sistemas contendo amina terciária.

Palavras-chave: Curcumina; Glicerol; Fotopolimerização; Sistema fotoiniciador.

ABSTRACT

The objectives of this study were to verify the viability of the photoinitiating system using curcumin as a photoinitiator and glycerol as a co-initiator, to analyze the thermal and morphological features of the polymers produced, and finally evaluate the possibility of removing toxic Ethyl-*p*-dimethylaminobenzoate (tertiary amine) from the photoinitiating system. Curcumin, an orange-yellow dye extracted from the rhizoids of the plant *Curcuma longa*, is known to be a common photosensitizer. In recent years, the production of biodiesel has increased, and consequently, so has the generation of its main byproduct, glycerol. Thus, it becomes necessary to study ways to incorporate glycerol into products. Using thermoanalytical methods (Thermogravimetry, Differential Thermal Analysis, and Differential Scanning Calorimetry), Middle Infrared Spectroscopy, and Scanning Electronic Microscopy, it was possible to assess the thermal and morphological characteristics of the polymers produced, and compare whether the presence or lack of tertiary amine, as well as the addition of different molar ratios of glycerol, had any significant impact on these characteristics. The synthesized polymers using the curcumin/glycerol system without tertiary amine showed degree of conversions slightly better than the system with tertiary amine.

Keywords: Curcumin; Glycerol; Photopolymerization; Photoinitiator system

1 INTRODUÇÃO

Como discutido anteriormente o monômero UDMA foi escolhido por ter mostrado melhores resultados na fotopolimerização com diferentes porcentagens de glicerol. Para os novos sistemas iniciadores foi utilizado a curcumina como fotoiniciador substituto da canforquinona, sendo um corante amarelo-alaranjado extraída da planta *Curcuma longa*.¹ A curcumina foi escolhida por ter sido utilizada anteriormente como iniciador na copolimerização do metacrilato de metila com o estireno e com outros dimetacrilatos.²⁻⁵ Tal fotoiniciador tem a vantagem também de ser não tóxico para os humanos, tendo propriedades anticâncer e bactericidas, sendo muito pesquisada para esses fins e em aplicações na medicina.^{1,6} Desta forma buscou-se um sistema iniciador menos tóxico, já que alguns estudos mostram que a canforquinona pode ser tóxica para os humanos e animais, podendo até mesmo causar danos na estrutura do DNA.⁷⁻¹¹ O segundo sistema utilizado nesta etapa do trabalho além de substituir a canforquinona pela curcumina, ainda estudou o efeito da retirada da amina terciária como coiniciador. As aminas terciárias e/ou secundárias são tóxicas e carcinogênicas para os humanos, podendo após a polimerização serem lixiviadas, assim permanecendo no corpo das pessoas em polímeros ósseos ou dentários, bem como contaminar a água em polímeros de aplicação convencional.¹²⁻¹⁴ Atualmente grupos de pesquisa buscam identificar, quantificar e retirar tais aminas da água para o consumo humano.¹⁵⁻²⁰

O mecanismo de reação utilizando a curcumina como iniciador foi descrito na literatura em 2017 por Oliveira et al.²¹ (a capa do artigo pode ser encontrada no Anexo B) e é similar ao mecanismo descrito previamente para a canforquinona.

Este trabalho teve como objetivo avaliar um novo sistema iniciador utilizando-se curcumina (fotoiniciador) e glicerol (coiniciador) com a presença de amina terciária e com a ausência da mesma. Posteriormente, analisar termicamente e morfologicamente os polímeros sintetizados e calcular o grau de conversão total por MIR.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 FOTOPOLIMERIZAÇÃO DO UDMA COM O SISTEMA CURCUMINA/GLICEROL

2.1.1 Preparo da solução de fotoiniciador

As soluções de fotoiniciadores foram preparadas em 2 diferentes frascos âmbar. No primeiro frasco foi adicionado 20 mmol de Curcumina (CUR, Sigma-Aldrich) e 20 mmol de Etil-*p*-dimetilaminobenzoato (Sigma-Aldrich 99%) em 10 mL de acetona (Merck P.A) (Solução 1). No segundo frasco foi adicionado 20 mmol de CUR em 10 mL de acetona, não sendo assim colocado o coiniador Etil-*p*-dimetilaminobenzoato (Solução 2)

2.1.2 Preparo das misturas monoméricas

Os monômeros dimetacrilatos UDMA (Sigma-Aldrich, 97% mistura de isômeros) adicionou-se em 8 diferentes frascos na proporção de 0,01 mol de cada. Por conseguinte, adicionou-se 0,1 mL da solução 1 em quatro frasco e da solução 2 em outros quatro frascos. Por fim adicionou-se o glicerol (Merck, P.A) em cada frascos nas proporções de 0,01 mol, 0,03 mol e 0,05 mol, perfazendo um total de 4 misturas, destes um frasco é apenas monômero com iniciador e os demais seguem a quantidade proposta de glicerol. Para fim didático, tais misturas serão nomeadas com a sigla do iniciador curcumina (CUR) e do monômero dimetacrilato seguida da quantidade em proporção de ambos os reagentes (dimetacrilato:glicerol), desta forma temos para o frasco contendo apenas UDMA mais o iniciador a sigla CURUDMA, para o que contem 0,01 mol de glicerol temos CURUDMA 11, consequentemente os outros dois tem a sigla CURUDMA 13 e CURUDMA 15. No caso da solução 2 (sem amina terciária) a letra S será colocada antes do número, desta forma um sistema com 0,01 mol de glicerol tem a nomenclatura de CURUDMA S11.

2.1.3 Síntese dos polímeros dimetacrilatos

Cada mistura foi inserida em um pequeno molde de teflon circular de 1,5 mm de profundidade e 3 mm de diâmetro. A polimerização teve início a partir da luz azul. Desta forma, utilizou-se o equipamento D-200 (DMC. Ltda) que utiliza um LED para emitir a luz com comprimento de onda entre 430nm - 490nm (luz Azul). A polimerização ocorreu durante 400 segundos, após percorrido tal tempo, obteve-se os polímeros que foram utilizados para as medidas termoanalíticas (TG-DTA e DSC) bem como para o estudo morfológico no MEV.

2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS

2.2.1 Termogravimetria-Análise Térmica Diferencial (TG-DTA)

O teor de solventes, comportamento térmico, etapas de oxidação e de decomposição, foram obtidos por meio da associação das técnicas TG-DTA. As curvas TG-DTA dos polímeros foram obtidas no equipamento STA Jupiter 449 F3 da Netzsch. Utilizando-se cadinhos de α -alumina 70 μ L com massas de amostra próximas a 15 mg e razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de ar seco com vazão de 50 mL min^{-1} no intervalo de temperatura de 30,0-800,0 $^{\circ}\text{C}$.

2.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas DSC foram obtidas utilizando-se o equipamento Mettler-Toledo modelo DSC 1 Star^e System. Utilizando-se cadinhos fechados (tampas perfuradas) de alumínio 40 μ L com

massas de amostra próximas a 10 mg e razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de ar seco com vazão de 50 mL min^{-1} , no intervalo de $-35,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ até estabilidade térmica de cada polímero em estudo com isothermas de 10 minutos em $-35,0^{\circ}\text{C}$.

2.2.3 Grau de conversão por espectroscopia vibracional na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (MIR)

Os espectros de MIR foram obtidos em um espectrômetro Bruker modelo VERTEX 70 com cristal de diamante, no intervalo de $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$. Para o cálculo do grau de conversão, obteve-se um espectro a cada 10 segundos durante 400 segundos, dando um total de 40 espectros para cada polímero fotocurado. Por conseguinte, foi possível calcular o grau de conversão dos monômeros para os polímeros conforme Equação 1.

2.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

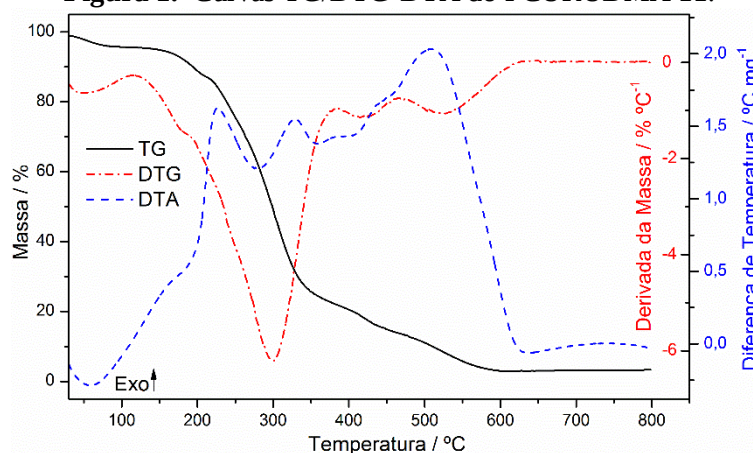
As imagens da microscopia eletrônica de varredura foram obtidas pelo equipamento Zeiss, modelo EVO LS15. As medições de todos os polímeros foram feitas com ampliação de 1000X em baixo vácuo (10^{-3} Pa), para visualização foi aplicado um revestimento de ouro.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 ANÁLISES TG/DTG-DTA DOS POLÍMEROS DE UDMA COM GLICEROL UTILIZANDO SISTEMA INICIADOR DE CURCUMINA

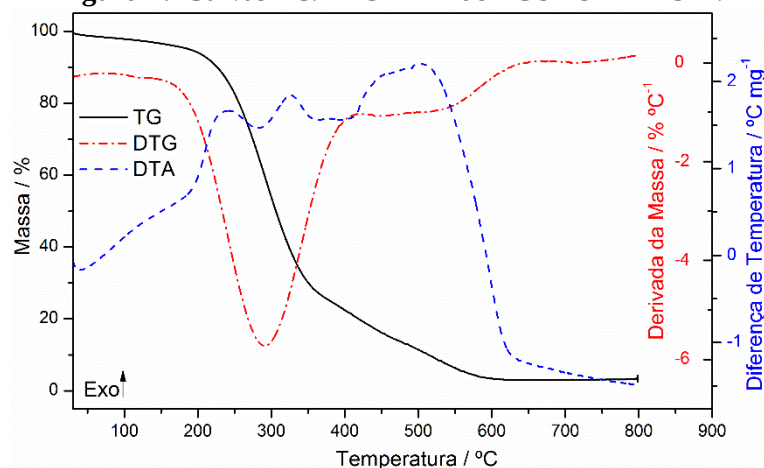
As curvas TG/DTG-DTA dos polímeros utilizando esses sistemas foram similares entre elas e também com o sistema utilizando canforquinona. A Figura 1 é referente ao PCURUDMA 11 que representa o sistema com a amina terciária, logo, a Figura 1 se refere ao PCURUDMA S11 (sistema sem amina terciária). As demais curvas TG/DTG-DTA podem ser vistas no artigo descrito de Oliveria et al.²¹ A estabilidade térmica média para os polímeros utilizando o sistema iniciador de curcumina com amina (CUR) e diferentes porcentagens de glicerol foi de $144,3^{\circ}\text{C} \pm 3,91$; já para os polímeros utilizando o sistema iniciador de curcumina sem amina terciária (CUR S) e diferentes porcentagens de glicerol foi de $148,0^{\circ}\text{C} \pm 3,95$. A remoção da amina terciária no sistema iniciador não mostrou modificação na estabilidade térmica dos polímeros sintetizados. A Tabela 1 mostra todas as etapas de perda de massa e eventos térmicos associados aos mesmos para todos os polímeros utilizando ambos sistemas iniciadores.

Figura 1. Curvas TG/DTG-DTA do PCURUDMA 11.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 2. Curvas TG/DTG-DTA do PCURUDMA S11.



Fonte: elaborado pelo autor.

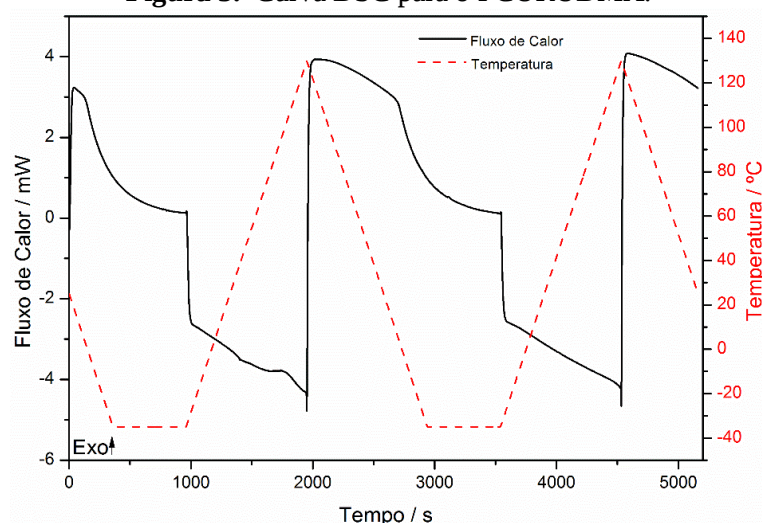
Tabela 1. Temperatura dos eventos térmicos (θ °C), perda de massa (Δm) e temperatura de pico (T_p) observados em cada curva TG-DTA para as amostras dos sistemas PCURUDMA e PCURUDMA S.

Amostra		1ª etapa	2ª etapa	3ª etapa	4ª etapa	5ª etapa
PCURUDMA		θ °C	30,0-121,2	215,7-371,8	371,8-467,5	467,5-625,6
		Δm /%	3,56	70,27	16,12	10,05
		T_p /°C	-	221,0-274,0*; 308,0-360,6*	420,0-459,9*	511,9↑
	11	θ °C	30,0-106,7	148,4-219,3	219,3-378,3	378,3-468,2
		Δm /%	4,34	8,88	66,32	8,76
		T_p /°C	-	-	226,1↑; 328,9↑	366,9-407,9* 417,1-452,1*
	13	θ °C	30,0-115,1	143,9-228,5	228,5-366,1	366,1-462,8
		Δm /%	4,53	17,26	58,04	9,85
		T_p /°C	-	180,1-224,8*	231,3-280,6* 288,0-347,5*	363,3-440,5*
	15	θ °C	30,0-103,9	140,6-223,5	223,5-391,9	391,9-599,3
		Δm /%	10,41	26,36	49,93	7,74
		T_p /°C	-	192,5↑	245,2-286,5*, 322,8↑; 371,2↑	490,1↑
PCURUDMA S		θ °C	30,0-108,9	198,6-379,8	379,8-464,7	464,7-621,7
		Δm /%	2,81	69,46	12,95	11,79
		T_p /°C	-	227,2↑; 333,4↑	365,5-413,2* 417,0-465,6*	471,4-631,6*
	11	θ °C	30,0-106,2	152,1-364,2	364,2-446,2	446,2-627,1
		Δm /%	2,26	68,14	10,37	13,40
		T_p /°C	-	241,7↑; 326,9↑	368,1-407,1* 414,7-452,8*	447,5-622,3*
	13	θ °C	30,0-99,8	147,8-217,9	217,9-366,7	366,7-631,0
		Δm /%	4,39	9,91	64,89	19,28
		T_p /°C	-	-	239,2↑; 329,5↑; 361,8-410,8*	361,8-410,8*; 422,3-631,5*
	15	θ °C	30,0-107,0	144,2-224,3	224,3-381,7	381,7-470,4
		Δm /%	4,15	10,90	61,58	9,25
		T_p /°C	-	144,2-203,3*	212,8-291,1*, 327,3↑	411,2-458,9*

3.2 ANÁLISES DE DSC DOS POLÍMEROS DE UDMA COM GLICEROL UTILIZANDO SISTEMA INICIADOR DE CURCUMINA

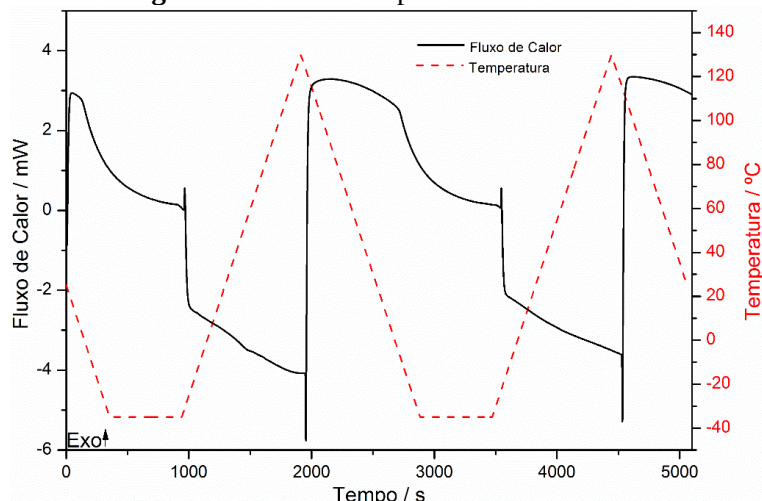
As curvas DSC para o PCURUDMA e PCURUDMA S podem ser vistas na Figuras 3 e 4 respectivamente. As demais curvas não foram adicionadas devido à similaridade entre elas e podem ser encontradas na literatura.²¹ Para as curvas de ambos os sistemas só é observado um evento endotérmico na primeira etapa de aquecimento, que ocorreu no intervalo médio de temperatura de 11 °C até 125 °C para o primeiro sistema (CUR) e de 16 °C até 111 °C para o sistema CUR S, o que representa a evaporação de voláteis como a acetona. Não é observado qualquer outro evento térmico nas outras etapas de aquecimento ou de resfriamento.

Figura 3. Curva DSC para o PCURUDMA.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 4. Curva DSC para PCURUDMA S.



Fonte: elaborado pelo autor.

3.3 GRAU DE CONVERSÃO POR MIR DOS POLÍMEROS FOTOPOLIMERIZADOS DE UDMA UTILIZANDO SISTEMA INICIADOR CURCUMINA/GLICEROL

A partir da Equação 1 (página 16) foi possível calcular o grau de conversão total para os polímeros com os dois sistemas iniciadores. Desta forma, foi possível comparar o efeito da amina terciária e a ausência desta na conversão dos monômeros em polímeros. As Figuras 5 até 8 mostram os gráficos de conversão por tempo para os polímeros utilizando ambos os sistemas e os comparando.

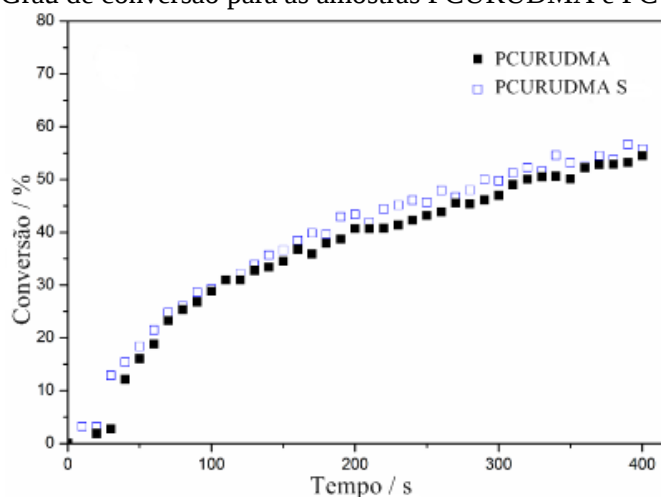
Para o sistema CUR é observado que a adição de glicerol no sistema aumentou a conversão nos 10 primeiros segundos, com 0,74 % para o PCURUDMA e 2,81 % para PCURUDMA 11. Esta diferença de conversão ficou desta forma até aproximadamente 50 segundos. Entretanto nos 200 segundos a conversão dos monômeros para os polímeros é 40,71 %; 40,07 %; 40,06 %; 41,19 %; para as amostras PCURUDMA, PCURUDMA 11, PCURUDMA 13 e PCURUDMA 15 respectivamente. Ao final da síntese, a maior conversão foi para o PCURUDMA com 54,50 % e a menor para o PCURUDMA 15 com 50,13 %. Entretanto a conversão total para esse sistema permaneceu próxima, o que indica que o glicerol não interfere na conversão dos monômeros utilizando a curcumina como iniciador.

A conversão de monômeros nos primeiros 10 segundos para o sistema CUR S foi superior ao do sistema CUR, sendo 3,21 % para o PCURUDMA S e 5,19 % para o PCURUDMA S11, o que evidencia uma melhora de velocidade de conversão com a retirada da amina; nos demais tempo as conversões mantiveram-se constantes e próximas ao sistema CUR. A conversão total para os polímeros utilizando esse sistema iniciador foi superior ao primeiro, com conversões de 55,80 %; 56,39 %; 52,78 % e 56,22 % para as amostras PCURUDMA S, S11, S13 e S15. O sistema iniciador de curcumina com glicerol sem amina terciário mostrou-se eficiente na polimerização do UDMA, com a vantagem ainda de ser atóxica e de fácil disponibilidade.

Tabela 2. Grau de conversão (%) dos monômeros UDMA para polímeros com diferentes porcentagens de glicerol utilizando sistema iniciador de curcumina.

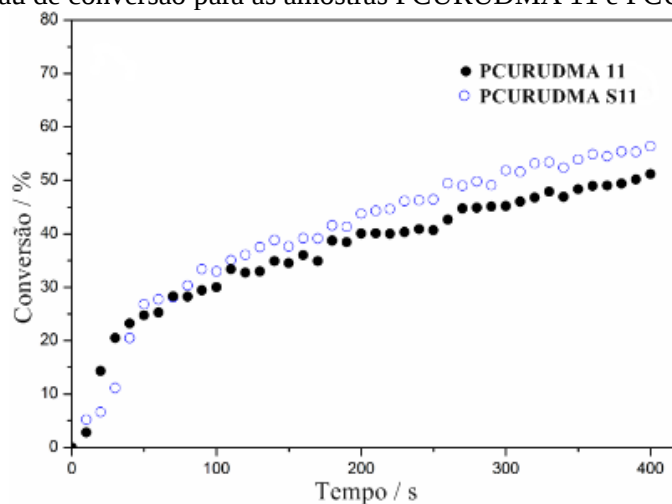
Polímeros	10 segundos	20 segundos	50 segundos	100 segundos	200 segundos	400 segundos
PCURUDMA	0,74 %	1,91 %	16,06 %	28,80 %	40,71 %	54,50 %
PCURUDMA 11	2,81 %	14,30 %	20,47 %	30,00 %	40,07 %	51,20 %
PCURUDMA 13	2,13 %	2,54 %	20,63 %	28,49 %	40,06 %	51,80 %
PCURUDMA 15	2,48 %	12,73 %	24,63 %	32,54 %	41,19 %	50,13 %
PCURUDMA S	3,21 %	3,14 %	18,41 %	29,23 %	43,36 %	55,80 %
PCURUDMA S11	5,19 %	6,64 %	23,25 %	32,99 %	43,76 %	56,39 %
PCURUDMA S13	4,25 %	5,59 %	22,36 %	30,03 %	36,46 %	52,78 %
PCURUDMA S15	3,09 %	12,39 %	23,63 %	32,54 %	42,62 %	56,22 %

Figura 5. Grau de conversão para as amostras PCURUDMA e PCURUDMA S.



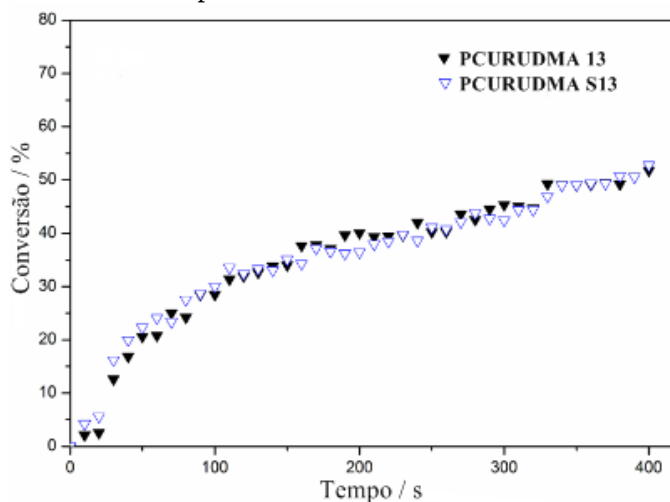
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 6. Grau de conversão para as amostras PCURUDMA 11 e PCURUDMA S11.



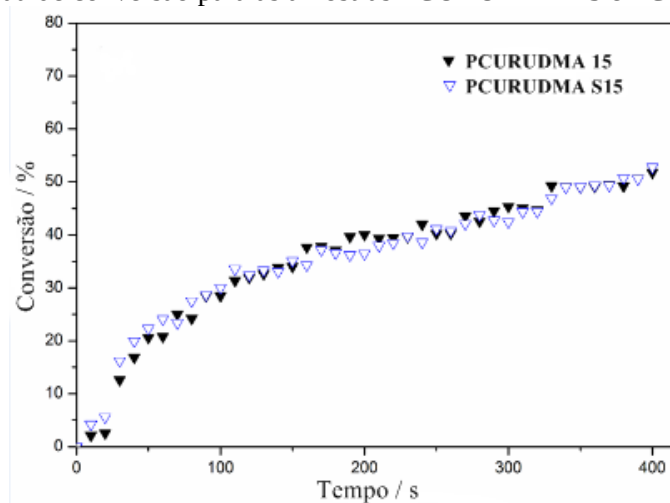
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 7. Grau de conversão para as amostras PCURUDMA 13 e PCURUDMA S13.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 8. Grau de conversão para as amostras PCURUDMA 15 e PCURUDMA S15.

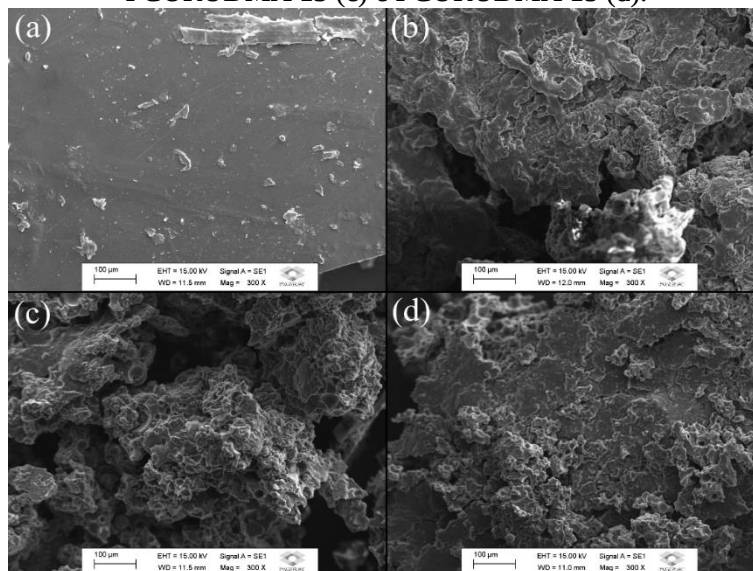


Fonte: elaborado pelo autor.

3.4 MORFOLOGIA DOS POLÍMEROS FOTOPOLIMERIZADOS COM DIFERENTES PORCENTAGENS DE GLICEROL

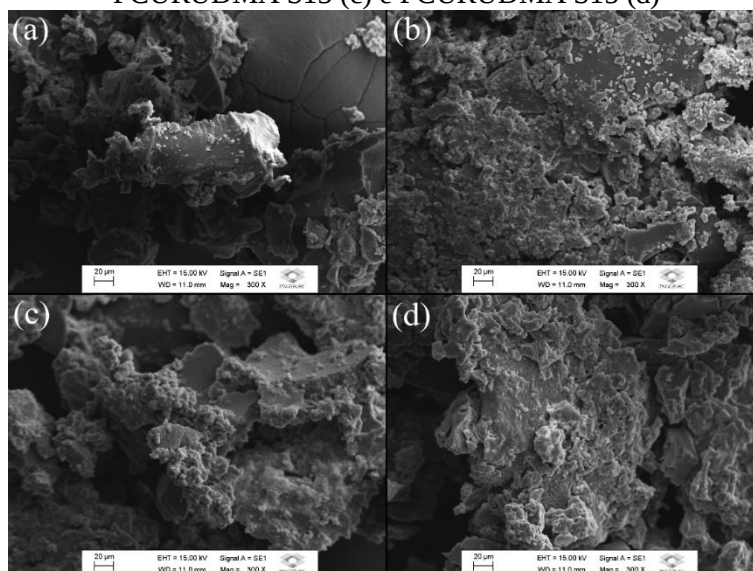
As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para os polímeros de UDMA com os dois sistemas iniciadores de curcumina podem ser vistos nas Figuras 9 e 10. Para ambos os sistemas é visto que o número de poros aumentou com a adição de glicerol nas amostras (sistema 11). Entretanto não houve variação morfológica significativa, quando adicionado mais glicerol nos polímeros (sistema 13 e 15).

Figura 9. Imagens de MEV com ampliação de 300 X: PCURUDMA (a), PCURUDMA 11 (b), PCURUDMA 13 (c) e PCURUDMA 15 (d).



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 10. Imagens de MEV com ampliação de 300 X: PCURUDMA S (a), PCURUDMA S11 (b), PCURUDMA S13 (c) e PCURUDMA S15 (d)



Fonte: elaborado pelo autor.

4 CONCLUSÃO

A utilização da curcumina como fotoiniciador na polimerização do UDMA comprovou-se efetiva, utilizando-se o MIR foi possível calcular o grau de conversão total para os sistemas, onde os sistemas utilizando curcumina/glicerol sem a adição de amina terciária tiveram maiores valores de conversão que o sistema utilizando a amina terciária como no caso observa-se no PCURUDMA S11 com conversão total de 56,39 % enquanto que o PCURUDMA 11 teve conversão total de 51,20 %.

A partir das curvas TG foi possível evidenciar que os polímeros sintetizados com diferentes proporções de glicerol tiveram estabilidades térmicas próximas, porém menores que o polímero sem adição de glicerol, entretanto a retirada da amina terciária do sistema iniciador não influenciou nas estabilidades térmicas.

As curvas DSC não apresentaram eventos térmicos referente ao polímero como transições vítreas, cristalização, fusão e etc; somente apresentaram eventos endotérmicos referente a evaporação de solvente nos polímeros. Deste modo, evidencia-se que a adição de glicerol, uso da curcumina e retirada de amina terciária não modificam o comportamento térmico dos polímeros sintetizados.

A partir das imagens de MEV, evidenciou-se que a adição de glicerol nos sistemas modifica sutilmente a morfologia dos polímeros, deixando-os mais porosos, entretanto não há aumento do número de poros com a adição de glicerol.

O novo sistema iniciador curcumina/glicerol mostrou-se eficiente conforme os princípios da química verde, pois não há a utilização de canforquinona ou aminas terciárias, ambas tóxicas para os humanos. O novo sistema deve ser testado em outros monômeros acrílicos e metacrílicos.

REFERÊNCIAS

1. SANTIAGO, V. S.; SILVA, G. P. M.; RICARDO, D. D.; LIMA, M. E. F. Curcumina, o pó dourado do açafrão da terra: introspecções sobre a química e atividades biológicas. *Química Nova*. v.38, p.538-552, 2015.
2. ZHAO, J.; LALEVÉE, J.; LU, H.; MACQUEEN, R.; KABLE, S.H.; SCHMIDT, T. W.; STENZEL, M.H.; XIAO, P. A new role of curcumin: as a multicolor photoinitiator for polymer fabrication under household UV to red LED bulbs. *Polymer Chemistry*. V.6, p. 5053-5062, 2015.
3. MISHRA, A., DASWAL, S. Curcumin, a natural colorant as initiator for photopolymerization of styrene: kinetics and mechanism. *Colloid Polymers Science*. v.285, p.1109-1117, 2007.
4. CRIVELLO, J. V, BULUT, U. Curcumin: A Naturally Occuring Long-Wavelength Photosensitizer for Diaryliodonium Salts. *Journal of Polymer Science*. v.43, p.5217-5231, 2005.
5. CRIVELLO, J. V. A New Visible Light Sensitive Photoinitiador System for the Cationic Polymerization of Epoxides. *Journal of Polymer Science*. v.47, p.866-875, 2009.
6. KOCAADAM, B.; SANLIER, N. Curcumin, an Active Component of Turmeric (*Curcuma longa*), and Its Effects on Health. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 2015. DOI: 10.1080/10408398.2015.1077195
7. VOLK, J.; LEYHAUSEN, G.; WESSELS, M.; GEURTSSEN, W. Reduced glutathione prevents Camphorquinone-induced apoptosis in human oral keratinocytes. *Dental Materials*. v.30, p.215-226, 2014.
8. NOMURA, Y.; TESHIMA, W.; KAWAHARA, T.; TANAKA, N.; ISHIBASHI, H.; OKAZAKI, M.; ARIZONO, K. Genotoxicity of dental resin polymerization initiators *in vitro*. *Journal of Materials Science*. v.17, p.29-32, 2006.
9. DATAR, R. A; RUEGGERBERG, F. A.; CAUGHMAN, G. B.; WATAHA, J. C.; LEWIS, J. B.; SCHUSTER, G. S. Effects of sub-toxic concentrations of Camphorquinone on cell lipid metabolism. *Journal of Biomaterials Science and Polymer*. v.16, p.1293-1302, 2005.
10. LEE, S.; PAGORIA, D.; RAIGRODSKI, A.; GEURSTEN, W. Effects of combination of ROS scavengers on oxidative DNA damage caused by visible-light-activated Camphorquinone/*N,N*-Dimethyl-*p*-toluidine. *Journal of Biomedical materials Research*. v.83, p.391-399, 2007.
11. ATSUMI, T.; MURATA, J.; KAMIYANAGI, I.; FUJISAWA, S.; UEHA, T. Cytotoxicity of photosensitizers Camphorquinone and 9-fluorenone with visible light irradiation on a human submandibular-duct cell line *in vitro*. *Archives of Oral Biology*. v.43, p.73-81, 1998.

12. ALARCON, R. T.; HOLANDA, B. B. C.; RINALDO, D.; CAIRES, F. J.; ALMEIDA, M. V.; BANNACH, G. Synthesis, thermal studies and conversion degree of dimethacrylate polymers using new non-toxic coinitiators. *Química Nova*. V.40, p. 363-370, 2017.
13. VAZQUEZ, B; LEVENFELD, B; ROMAN, J. S. Role of amine Activators on the Curing Parameters, Properties and Toxicity of Acrylic Bone Cements. *Polymer International*. v. 46, p. 241-250, 1998.
14. ALBRECHT, W. N; STEPHENSON, R. L. Health hazards of tertiary amine catalysts. *Scandinavian Journal of Work, Environment & Health*. v. 14, p. 209-219, 1988.
15. MIRVISH, S. S. Formation of N-Nitroso Compounds: Chemistry, Kinetics and in Vivo Occurrence. *Toxicology and Applied Pharmacology*. v. 31, p. 325-351, 1975.
16. LIJINSKY, W. Reaction of Drugs with Nitrous Acid as a Source of Carcinogenic Nitrosamines. *Cancer Research*. v. 34, p. 255-258, 1974.
17. AKINTONWA, D. A. A. The Derivation of Nitrosamines from Some Therapeutic Amines in the Human Environment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. v. 9, p. 64-70, 1985.
18. KADMI, F. Y; FAVIER, L; WOLBERT, D. N-Nitrosamines, emerging disinfection by-products of health concern: an overview of occurrence, mechanisms of formation, control and analysis in water. *Water Science and Technology: Water Supply*. v. 15, p. 11-25, 2015.
19. WU, Q.; SHI, H.; MA, Y.; ADAMS, C.; EICHHOLZ, T.; TIMMONS T.; JIANG, H. Determination of secondary and tertiary amines as N-nitrosamines precursors in drinking water system using ultra-fast liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Talanta*. v. 131, p. 736-741, 2015.
20. KRASNER, S.W.; MITCH, W. A.; MCCURRY, D.L.; HANIGAN, D.; WESTERHOFF, P. Formation, precursors, control, and occurrence of nitrosamines in drinking water: A review. *Water Research*. v. 47, p. 4433-4450, 2013.
21. OLIVEIRA, D. S. B. L.; OLIVEIRA, L. S. B. L.; ALARCON, R. T.; HOLANDA, B. B. C.; BANNACH, G. Use of curcumin and glycerol as an effective photoinitiating system in the polymerization of urethane dimethacrylate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. V.128, p. 1671-1682, 2017.

CAPÍTULO 4 – FOTOCOPOLIMERIZAÇÃO ENTRE ÁCIDO ACRÍLICO E O ÉSTER GLICEROL/ANIDRIDO MALEICO

RESUMO

O presente estudou visou a obtenção de novos polímeros através da fotopolimerização utilizando ácido acrílico e o éster de glicerol (glicerol/anidrido maleico) como matéria prima. O objetivo principal foi obter um novo polímero com maior porcentagem do éster de glicerol. Tais polímeros foram submetidos as técnicas de Termogravimetria-Análise Térmica Diferencial (TG-DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para conhecer o comportamento térmico das amostras; a Espectroscopia na região do Infravermelho Médio (MIR) foi utilizada para elucidar os sítios de reação e calcular o grau de conversão e a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para estudar a morfologia dos polímeros. As misturas poliméricas utilizando o éster de glicerol ajudaram no manuseio para o método de fotopolimerização, sendo que obter polímeros só de ácido acrílico por este método é quase que inviável. O polímero com maior porcentagem (75 %) do éster de glicerol mostrou propriedade adesiva, e pode ser aplicada como cola dupla-face.

Palavras-chave: Ácido acrílico; Éster de glicerol; Adesivo acrílico

ABSTRACT

The present study aims to obtainment of new polymers by photopolymerization using acrylic acid and glycerol ester as raw material. The principal objective was getting a new polymer with a higher ratio of glycerol ester. These polymers were undergone Simultaneous Thermogravimetry-Differential Thermal Analysis (TG-DTA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) to knowledge their thermal behavior; Middle Infrared Spectroscopy (MIR) was used to elucidate reactions sites and to calculate the degree of conversion and the Scanning Electronic Microscopy (SEM) was used to study the polymer's morphology. The polymeric mixtures using the glycerol ester benefit the handling of photopolymerization method, due to is hard to get polymer by this method using only acrylic acid. The higher glycerol ester polymer (75 %) showed adhesive proprieties, in this way could be applied as double sided glue

Keywords: Acrylic acid; glycerol ester; acrylic adhesive

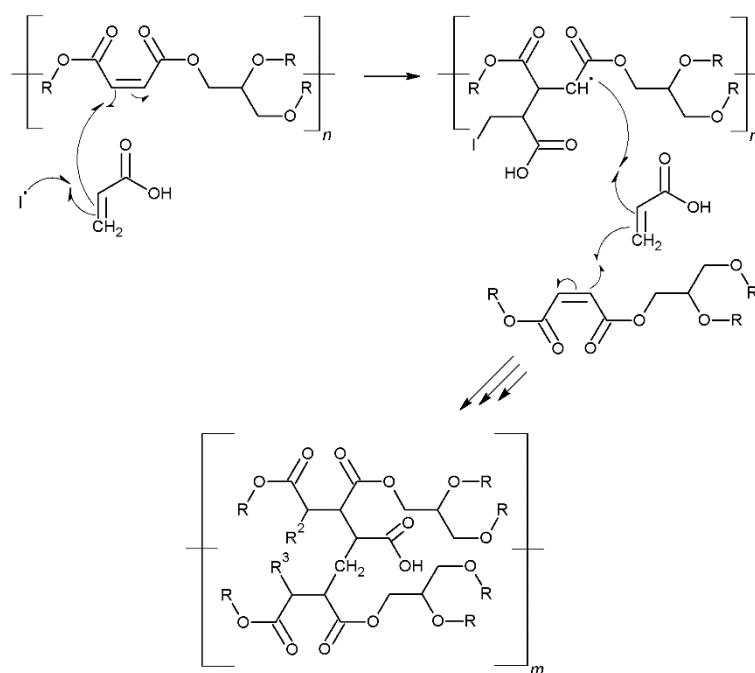
1 INTRODUÇÃO

O ácido acrílico é considerado um monômero de baixo custo e de fácil aquisição, sendo que muitos trabalhos mostram polímeros acrílicos que são solúveis em água ou que absorvem água quanto copolimerizados com acrilato de sódio, bem como copolimerização do mesmo com acrilamida e estireno.^{1,2} Pode-se formar hidrogéis de ácido acrílico com polissacarídeos como quitosana e amido.³⁻⁶ O ácido acrílico também é muito utilizado na formação de novos monômeros e adesivos sensíveis ao toque.⁷⁻¹¹

Utilizando-se o sistema de fotopolimerização, surge a possibilidade de utilizar o ácido acrílico como agente de reticulação em ésteres glicerolado (éster de glicerol e anidrido maleico). A obtenção destes novos polímeros segue o princípio fundamental da fotopolimerização, ou seja, formação de radical em uma molécula cromófora, ataque radicalar em um monômero, propagação da reação e terminação.¹²⁻¹⁵ Um mecanismo de reação sugerido para o *crosslink* entre o éster glicerolado e o ácido acrílico que pode ser visto na Figura 1.

O presente trabalho teve como objetivo sintetizar novos polímeros com o ácido acrílico e o éster de glicerol/anidrido maleico e caracterizá-los por TG-DTA, DSC, MIR e MEV.

Figura 1. Mecanismo de reação proposto para formação de *crosslink* entre as cadeias de GA utilizando AA como agente de cruzamento.



Fonte: elaborado pelo autor.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 FOTOPOLIMERIZAÇÃO UTILIZANDO ÁCIDO ACRÍLICO E O ÉSTER GLICEROL/ANIDRIDO MALEICO

2.1.1 Síntese do éster glicerol/anidrido maleico

Para a síntese do éster entre o glicerol e o anidrido maleico (Sigma-Aldrich 99%). Primeiramente adicionou-se o glicerol e o anidrido maleico em um béquer, a mistura foi deixada sob aquecimento e agitação até a obtenção de um líquido de coloração levemente amarelada. O produto formado foi deixado esfriar em temperatura ambiente, resultando um polímero altamente viscoso.

2.1.2 Preparo das misturas entre ácido acrílico e o éster glicerolado

Em 4 diferentes frascos foram adicionadas diferentes proporções entre o Ácido acrílico (AA, Vetec P.A) e a o éster glicerol/ anidrido maleico (GA). No primeiro frasco foi adicionado massa próxima de 1,000 g de AA, juntamente com 1% em massa de canforquinona e Etil-*p*-dimetilaminobenzoato sem qualquer adição de GA (PAA 100), no segundo frasco adicionou-se 0,7500 g de AA e 0,2500 g de GA (PAA 75) com a mencionada quantidade de iniciador. No terceiro frasco adicionou-se 0,5000 g de AA e 0,5000 g de GA (PAA 50). Por fim no ultimo frasco foram adicionados 0,2500 g de AA e 0,7500 g de GA (PAA 25).

2.1.3 Síntese dos polímeros AA:GA

Cada mistura foi inserida em um pequeno molde de teflon circular de 1,5 mm de profundidade e 3 mm de diâmetro. A polimerização teve início com a utilização da luz azul. Desta forma, utilizou-se o equipamento D-200 (DMC. Ltda) que utiliza um LED para emitir a luz com comprimento de onda entre 430nm - 490nm (luz Azul). A polimerização ocorreu durante 400 segundos, após tal tempo, os polímeros obtidos foram utilizados para as medidas termoanalíticas (TG-DTA e DSC) bem como para o estudo morfológico por MEV.

2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS

2.2.1 Termogravimetria-Análise Térmica Diferencial (TG-DTA)

O teor de solventes, comportamento térmico, etapas de oxidação e de decomposição, foram obtidos por meio da associação das técnicas TG-DTA. As curvas TG-DTA dos polímeros foram obtidas através do equipamento STA Jupiter 449 F3 da Netzsch. Utilizando-se cadinhos de α -alumina 70 μ L com massas de amostra próximas a 15 mg e razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de ar seco com vazão de 50 mL min^{-1} no intervalo de temperatura de 30,0-800,0 $^{\circ}\text{C}$.

2.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas DSC foram obtidas utilizando-se o equipamento Mettler-Toledo modelo DSC 1 Star^e System. Utilizando-se cadinhos com tampas perfuradas de alumínio 40 μ L com massas de amostra próximas a 10 mg e razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de ar seco

com vazão de 50 mL min^{-1} , no intervalo de $-35,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ até estabilidade térmica de cada polímero em estudo com isotermas de 10 minutos em $-35,0^{\circ}\text{C}$.

2.2.3 Grau de conversão por espectroscopia vibracional na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (MIR)

Os espectros de MIR foram obtidos em um espectrômetro Bruker modelo VERTEX 70 com cristal de diamante, no intervalo de $4000 \text{ a } 400 \text{ cm}^{-1}$. Para o cálculo do grau de conversão, obteve-se um espectro a cada 10 segundos durante 400 segundos, dando um total de 40 espectros para cada polímero fotocurado. Por conseguinte, foi possível calcular o grau de conversão dos monômeros para os polímeros conforme Equação 1 (página 16).

2.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens da microscopia eletrônica de varredura foram obtidas pelo equipamento Zeiss, modelo EVO LS15. As medições de todos os polímeros foram feitas com ampliação de 1000X em baixo vácuo (10^{-3} Pa), para visualização foi aplicado um revestimento de ouro.

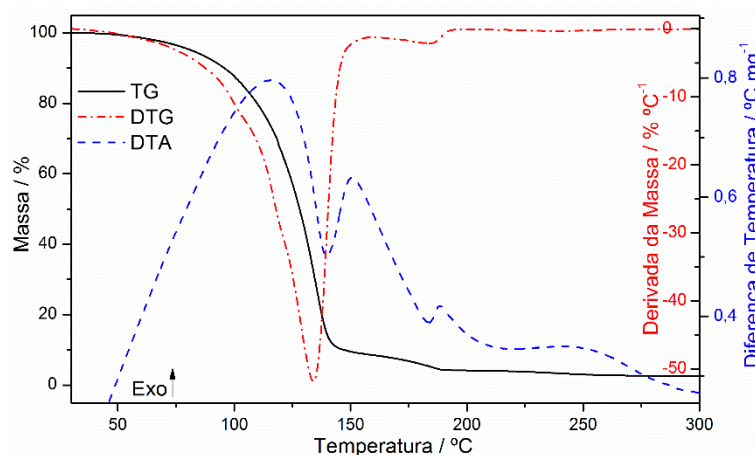
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 ANÁLISES TG/DTG-DTA DO ÁCIDO ACRÍLICO, ANIDRIDO MALEICO E DOS POLÍMEROS PAA 100, PAA 75, PAA 50, PAA 25

Para esse sistema, além do glicerol, outros dois reagentes (Ácido acrílico e Anidrido maleico) foram utilizados. Desta forma é de suma importância a compreensão do comportamento térmico destes reagentes. A curva TG/DTG-DTA do ácido acrílico pode ser vista na Figura 2. As curvas TG/DTG mostram que o composto é estável até a temperatura de 60,5 °C, onde inicia sua evaporação, sendo esta a primeira etapa de perda de massa que ocorre entre a temperatura de estabilidade até 152,0 °C ($\Delta m = 89,31\%$), tal etapa está associada ao pico endotérmico na temperatura de 139,6 °C na curva DTA. A segunda e última etapa de perda de massa ocorre entre 152,0 °C e 264,6 °C que está relacionada a evaporação de ácido acrílico residual no cadinho ($\Delta m = 10,40\%$), sendo associada ao pico endotérmico na curva DTA em 183,5 °C.

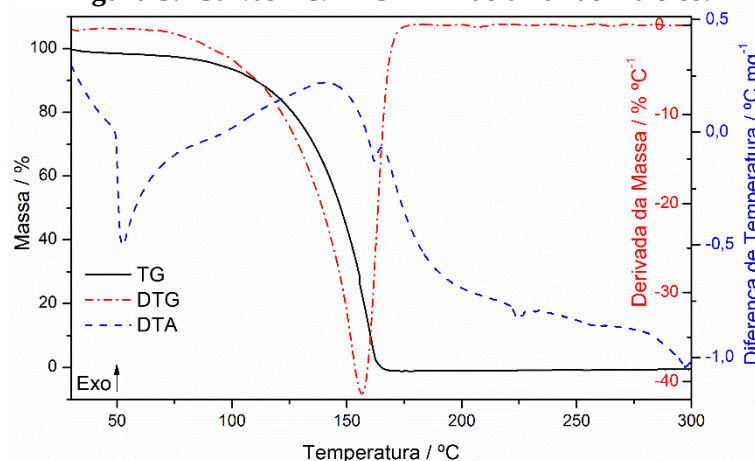
O anidrido maleico apresenta um pico endotérmico na curva DTA (Figura 3) na temperatura de 52,4 °C referente a fusão do composto. Sendo estável até a temperatura de 74,6 °C; após essa temperatura o composto evapora totalmente em uma única etapa (74,6-181,5°C), esta etapa está associada ao pico endotérmico na temperatura de 162,4 °C na curva DTA.

Figura 2. Curvas TG/DTG-DTA do ácido acrílico (AA).



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 3. Curvas TG/DTG-DTA do anidrido maleico.



Fonte: elaborado pelo autor.

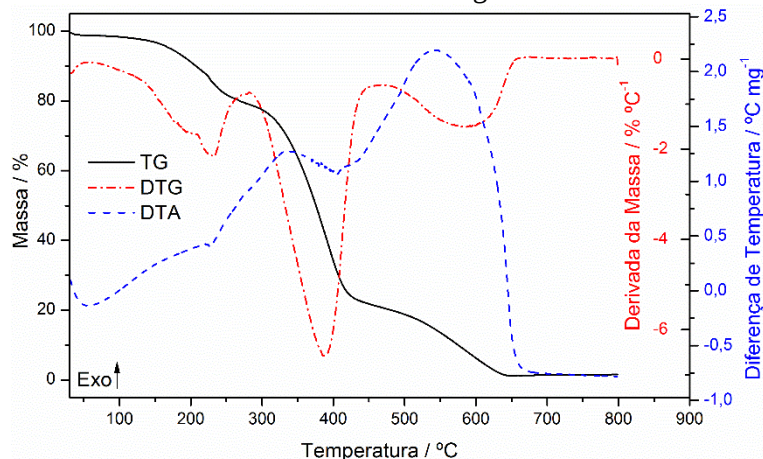
As curvas TG/DTG-DTA do éster de glicerol/anidrido maleico (GA) e dos polímeros PAA 100, PAA 75, PAA 50 e PAA 25 podem ser vistas respectivamente nas Figuras 4 a 8.

Pela curva TG/DTG do GA, foi possível verificar que o composto tem cinco etapas de perda de massa e uma estabilidade térmica até a temperatura de 285,9 °C. A primeira etapa de perda de massa se dá no intervalo de temperatura de 30,0-106,6 °C e está associada a evaporação de água residual da síntese de esterificação ($\Delta m = 1,72\%$). A segunda etapa de perda de massa tem início na temperatura de 126,7 °C até a temperatura de 217,2 °C com $\Delta m = 9,40\%$, já a terceira etapa ocorre no intervalo de temperatura de 217,2-285,9 °C ($\Delta m = 9,67\%$), estas duas etapas de perda de massa estão associadas a evaporação de glicerol não reagido. A quarta e quinta perda de massa estão relacionadas a decomposição térmica do material com intervalos de temperatura de 285,9-455,4 °C ($\Delta m = 59,04\%$) e 455,4-673,6 °C ($\Delta m = 20,17\%$) respectivamente.

A amostra PAA 100 apresenta estabilidade térmica até 192,7 °C, a mesma tem quatro etapas de perda de massa sendo a primeira referente a perda de voláteis como ácido acrílico não reagido e outras três referentes a decomposição do polímero. A partir da DTG foi determinado a taxa de decomposição térmica máxima de $4,12\% \text{ min}^{-1}$ para a primeira etapa de decomposição. Não é observado resíduo após o final da análise. Pela curva TG/DTG do PAA 75 é observado que a amostra é estável até a temperatura de 231,0 °C, apresentando quatro etapas de perda de massa, com a primeira referindo-se a volatilização de ácido acrílico residual e as demais três sendo decomposição do polímero. O PAA 25 mostrou ter uma estabilidade térmica até 248,4 °C e quatro etapas de perda de massa, sendo destas, duas referentes a evaporação de compostos não reagidos na síntese de fotopolimerização e as últimas duas etapas

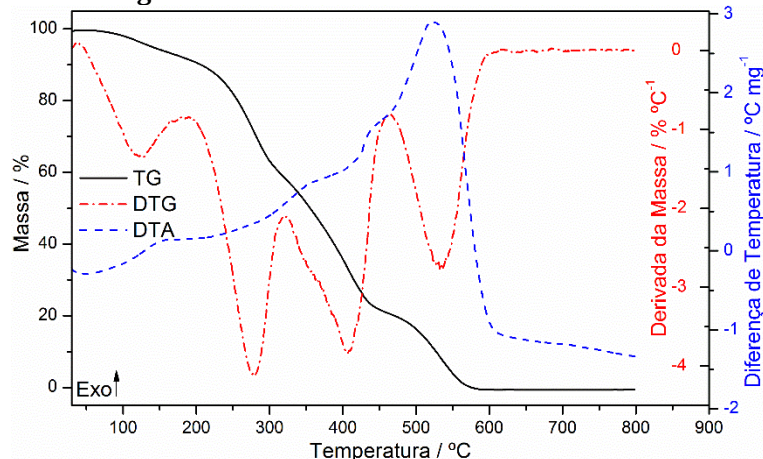
são referentes a decomposição térmica do polímero. As etapas de perda de massa e os eventos associados para cada amostra podem ser vistas com melhor detalhe na Tabela 1.

Figura 4. Curvas TG/DTG-DTA do éster de glicerol/anidrido maleico (GA).



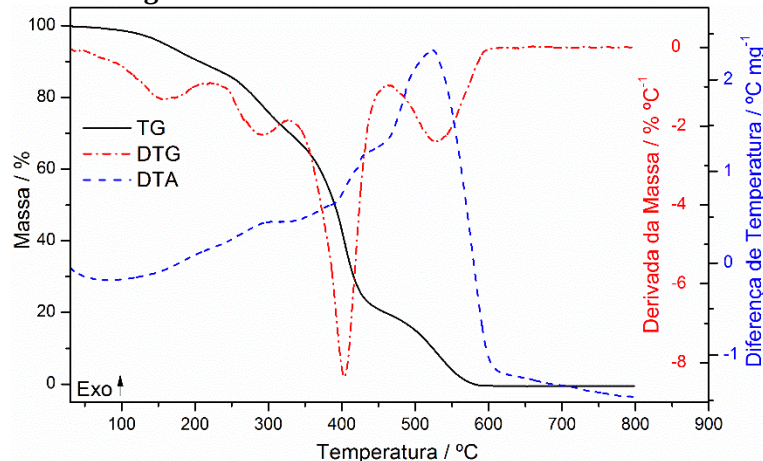
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 5. Curvas TG/DTG-DTA do PAA 100.



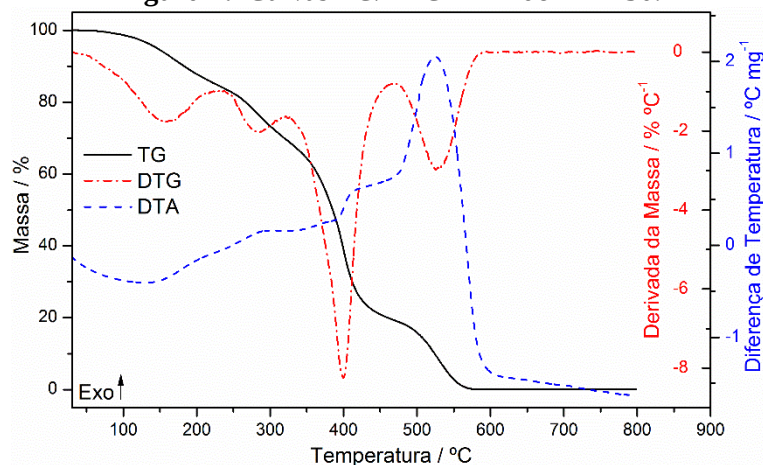
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 6. Curvas TG/DTG-DTA do PAA 75.



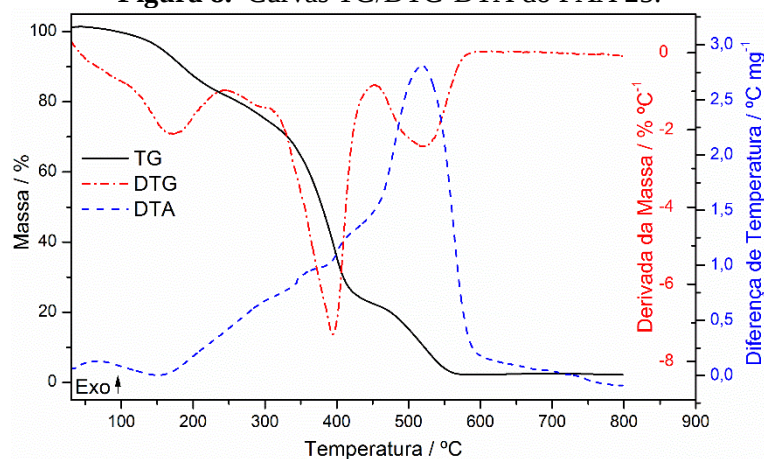
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 7. Curvas TG/DTG-DTA do PAA 50.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 8. Curvas TG/DTG-DTA do PAA 25.



Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 1. Temperatura dos eventos térmicos (θ °C), perda de massa (Δm) e temperatura de pico (T_P) observados em cada curva TG-DTA para as amostras do sistema éster de glicerol/anidrido maleico e ácido acrílico.

Amostra		1º etapa	2º etapa	3º etapa	4º etapa	5º etapa
GA	θ °C	30,0-106,6	126,7-217,2	217,2-285,9	285,9-455,4	455,4-673,6
	Δm /%	1,72	9,40	9,67	59,04	20,17
	T_P /°C	-	-	226,8 ↓	333,3 ↑	542,4 ↑
PAA 100	θ °C	30,0-192,7	192,7-323,2	323,2-463,2	463,2-608,1	-
	Δm /%	8,30	33,28	37,34	21,08	-
	T_P /°C	-	320,3-389,0*	413,8-463,2*	524,5 ↑	-
PAA 75	θ °C	89,8-231,0	231,0-336,8	336,8-462,8	462,8-611,6	-
	Δm /%	11,28	19,05	48,99	20,08	-
	T_P /°C	-	253,9-336,8*	393,2-450,4*	522,1 ↑	-

Continuação na próxima página.

Continuação da Tabela 1.

PAA 50	θ °C	96,5-237,7	237,7-332,1	332,1-469,5	469,5-600,1	-
	$\Delta m/\%$	15,07	15,92	49,81	19,19	-
	$T_p/^\circ\text{C}$	-	262,7-329,0*	390,9-455,5*	524,5↑	-
PAA 25	θ °C	30,0-101,6	101,6-248,4	248,4-447,3	447,3-599,8	-
	$\Delta m/\%$	0,55	18,16	58,77	22,47	-
	$T_p/^\circ\text{C}$	-	-	337,4-394,2*; 393,4-444,5*	518,5 ↑	-

*exoterma; ↑ = pico exo; ↓ = pico endotérmico; **endoterma.

3.2 ANÁLISES DE DSC DOS POLÍMEROS PAA 100, PAA 75, PAA 50, PAA 25

As curvas DSC para os polímeros deste sistema podem ser vistos nas Figuras 9 até 12. A curva DSC cíclica (-35,0 até 185,0 °C) para o polímero PAA 100 pode ser vista na Figura 9, observa-se na primeira etapa de aquecimento dois picos endotérmicos nas temperaturas de 50,2 °C ($\Delta H = 17,28 \text{ g}^{-1}$) e 85,0 °C ($\Delta H = 32,14 \text{ J g}^{-1}$) referentes a pequena evaporação de ácido acrílico residual, entretanto também é observado que o segundo evento endotérmico é seguido por um evento altamente exotérmico com temperatura de pico em 126,65 °C ($\Delta H = 86,42 \text{ J g}^{-1}$), este evento exotérmico por sua vez está associado a polimerização térmica do ácido acrílico residual não fotopolimerizado. Na segunda etapa de resfriamento (185,0 °C até -35,0°C) é observado uma sutil transição vítrea (T_g) com *onset* em 104,7 °C e ponto médio segundo a ASTM E1356¹⁶ em 90,7 °C, esta mesma transição pode ser observada novamente no terceiro resfriamento. No segundo aquecimento pode-se observar também uma T_g com temperatura *onset* em 88,0 °C e ponto médio na temperatura de 96,8 °C; no terceiro resfriamento também observa-se o mesmo evento (T_g), entretanto com deslocamento para temperatura um pouco maior (*onset* = 96,5 °C e ponto médio = 103,5 °C).

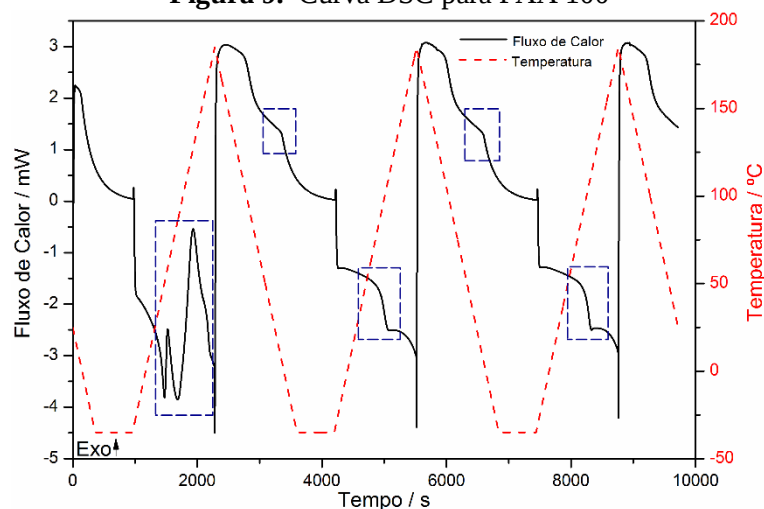
A curva DSC para o PAA 75 (Figura 10) mostra no primeiro aquecimento dois eventos térmicos o primeiro um T_g que não foi possível calcular suas temperaturas pelo mesmo estar sobreposto ao evento endotérmico conseguinte, este por sua vez tem temperatura de pico em 86,0 °C com $\Delta H = 29,03 \text{ J g}^{-1}$ e é referente a evaporação dos reagentes não fotopolimerizados. No ciclo de resfriamento observa-se uma pequena T_g com *onset* em 63,9 °C e ponto médio na temperatura de 51,1 °C, este mesmo evento se repete nas seguintes etapas de resfriamento. Na segunda etapa de aquecimento não é mais observado o evento endotérmico referente a volatilização, por conseguinte, é possível calcular as temperaturas referentes da T_g ; a mesma

tem *onset* na temperatura de 16,2 °C e ponto médio em 35,2 °C; nota-se que a temperatura de Tg do PAA 100 para o PAA 75 modificou, tendo assim uma temperatura inferior. Na terceira etapa de aquecimento, como no PAA 100, também é observado o deslocamento da Tg para maiores temperaturas, desta forma a temperatura *onset* encontra-se em 32,1 °C e ponto médio em 50,4 °C.

Como descrito para a amostra anterior, no primeiro ciclo de aquecimento para o PAA 50 é observado dois eventos sobrepostos (Tg e volatilização), não sendo possível determinar com exatidão as temperaturas da Tg, entretanto o evento endotérmico referente a volatilização tem temperatura de pico em 147,1 °C ($\Delta H = 15,77 \text{ J g}^{-1}$). O segundo ciclo de resfriamento (185,0 °C até -35 °C) não apresentou a transição vítrea como as amostras anteriores, entretanto na terceira etapa de resfriamento é possível observar a transição vítrea com temperatura *onset* em 60,8 °C e temperatura de ponto médio em 46,1 °C. Os ciclos de aquecimento restantes (segundo e terceiro ciclo) apresentam transição vítrea com temperatura *onset* em 26,6 °C e ponto médio na temperatura de 42,7 °C.

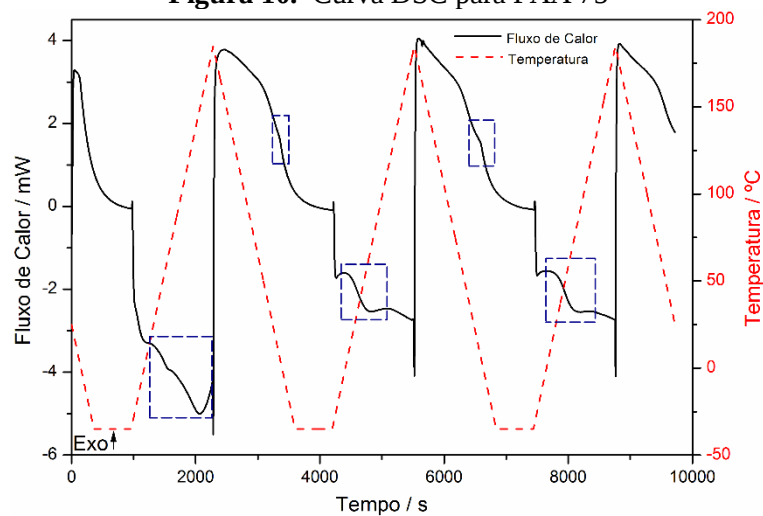
Por fim o a curva cíclica de DSC para a amostra PAA 25 apresenta no primeiro ciclo de aquecimento o evento endotérmico referente a volatilização, com temperatura de pico em 120,5 °C ($\Delta H = 130,43 \text{ J g}^{-1}$), como observado a entalpia relacionada a volatilização foi superior para essa amostra do que para as demais, isso pode ser explicado pela menor conversão ocorrida nesse sistema como será mostrada no próximo tópico. O segundo ciclo de resfriamento não apresenta a transição vítrea, porém no terceiro ciclo de resfriamento é observado uma sutil transição com temperatura *onset* em 68,1 °C e ponto médio na temperatura de 46,2 °C. O segundo ciclo de aquecimento apresenta uma Tg como as demais amostras, entretanto com *onset* em 15,5 °C e ponto médio na temperatura de 25,8 °C; esta mesma transição vítrea é observada no terceiro ciclo de aquecimento, porém com um leve deslocamento de temperatura, ou seja, com temperatura *onset* em 25,2 °C e ponto médio em 38,2 °C, esses deslocamentos observados na temperatura de Tg podem estar associados a pequenas curas térmicas nos polímeros durante o ciclo, um teor maior de intercruzamento nas cadeias poliméricas faz com que ocorra Tg em temperaturas mais elevadas.¹⁷

Figura 9. Curva DSC para PAA 100



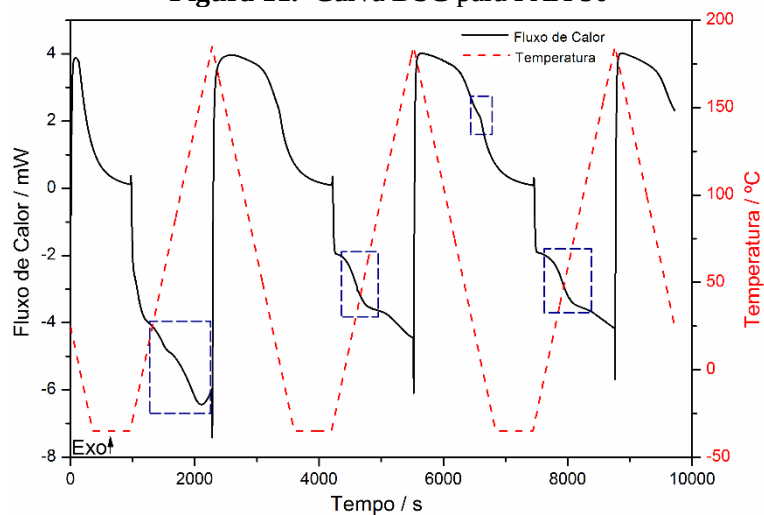
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 10. Curva DSC para PAA 75



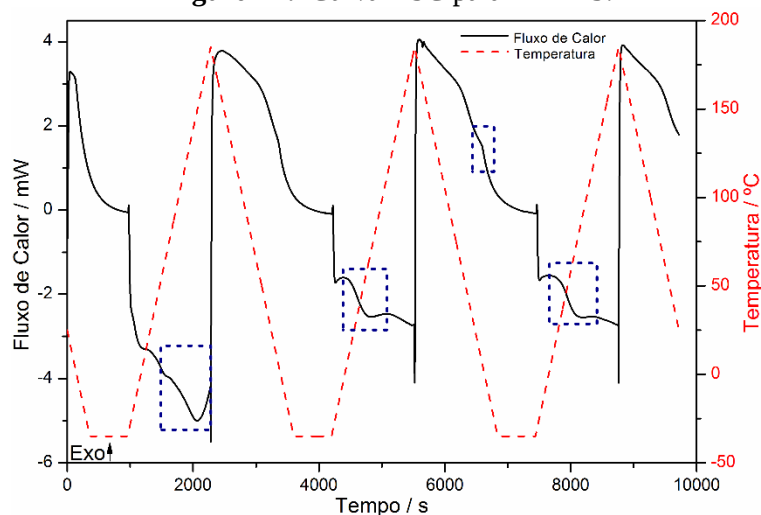
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 11. Curva DSC para PAA 50



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 12. Curva DSC para PAA 25.

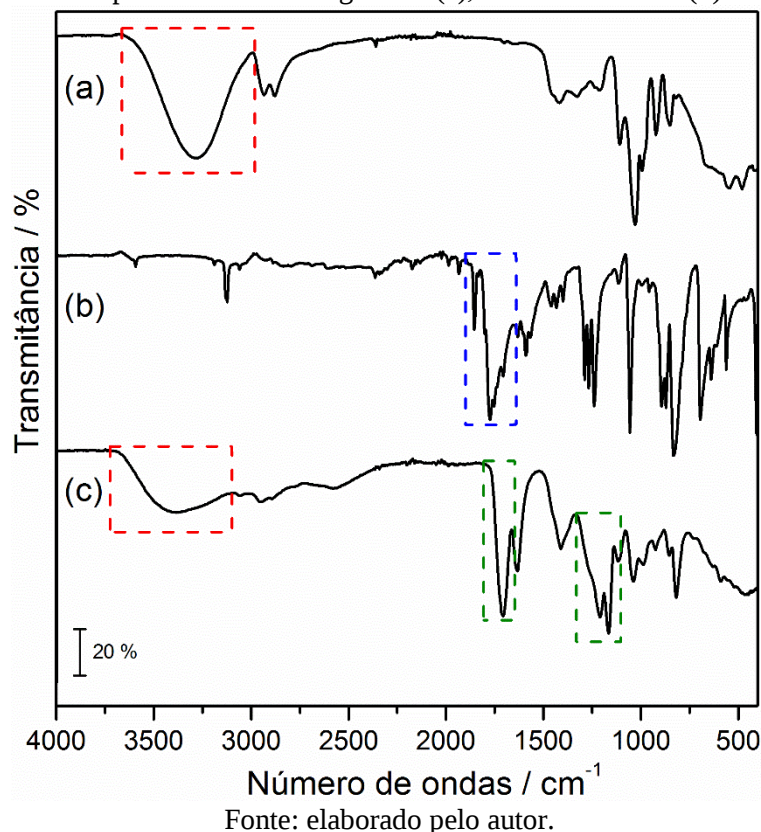


Fonte: elaborado pelo autor.

3.3 ESPECTROS DE MIR DOS REAGENTES UTILIZADOS E GRAU DE CONVERSÃO DOS POLÍMEROS FOTOPOLIMERIZADOS PAA 100, PAA 75, PAA 50 E PAA 25

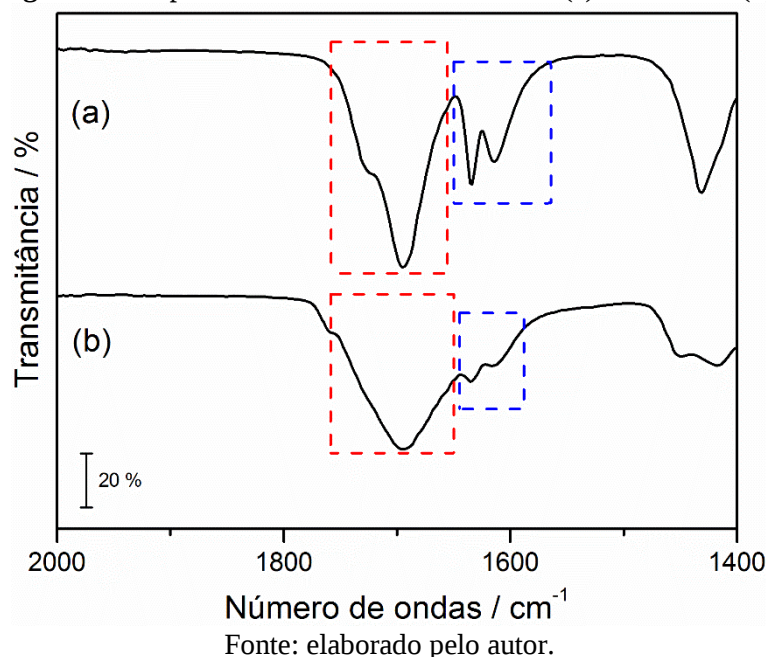
A comparação dos espectros MIR dos componentes puros glicerol, anidrido maleico e do éster de glicerol/anidrido maleico (GA), Figura 13, foram usadas para fornecer informações sobre os grupos funcionais onde ocorrem as reações para formação do GA. A preparação do éster envolve a reação do glicerol com o anidrido maleico. A reação envolve pelo menos duas hidroxilas do glicerol, sendo assim, observa-se a diminuição na intensidade na banda de νOH (3273 cm^{-1}) quando comparando aos espectros do glicerol com o do GA (marcação em vermelho). Outra mudança observada é no estiramento assimétrico $\nu\text{C}=\text{O}_{\text{assim}}$ em 1855 cm^{-1} e simétrico $\nu\text{C}=\text{O}_{\text{sim}}$ em 1774 cm^{-1} do anidrido maleico (marcação em azul).¹⁸ A reação entre esses dois componentes produz um éster conjugado, o qual pode ser comprovado pela banda de estiramento da carbonila (1706 cm^{-1}), pelo surgimento de duas bandas de estiramento $\text{C}=\text{C}(\text{C}=\text{O})-\text{O}$ dos ésteres de ácidos α,β -insaturados em 1208 e 1165 cm^{-1} (marcações do GA em verde),¹⁸ além do desaparecimento da banda $\nu\text{C}=\text{O}_{\text{assim}}$ em 1855 cm^{-1} .

Figura 13. Espectros de MIR do glicerol (a), anidrido maleico (b) e GA (c).



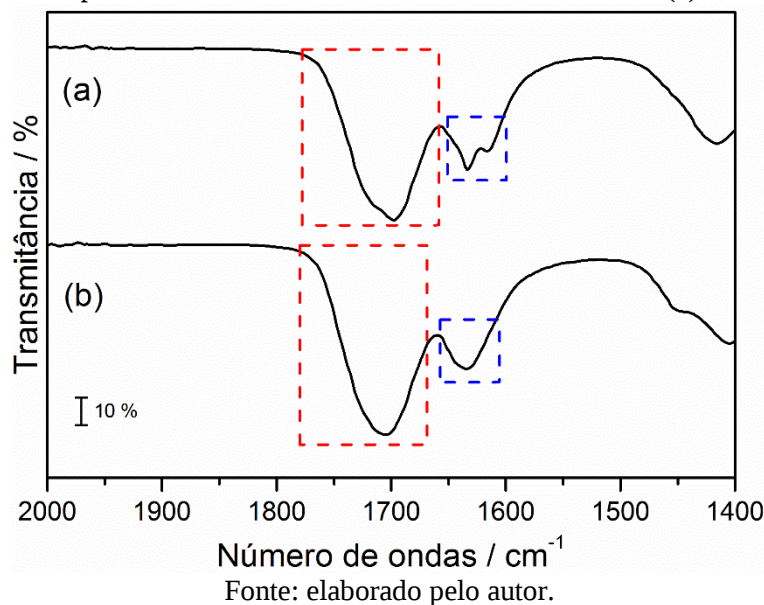
Os espectros de MIR do ácido acrílico e do PAA 100 podem ser vistos na Figura 14, só as bandas mais significativas serão evidências no espectro, estes serão utilizados posteriormente para calcular o grau de conversão dos sistemas monoméricos. Observa-se no espectro do ácido acrílico (Figura 14-a) a banda em 1695 cm^{-1} referente ao estiramento simétrico da carbonila $\nu\text{C}=\text{O}_{\text{sim}}$ (marcação em vermelho), outras duas bandas em 1633 cm^{-1} e 1615 cm^{-1} são observadas, estas são referentes ao estiramento simétrico $\nu\text{C}=\text{C}_{\text{sim}}$ e estiramento assimétrico $\nu\text{C}=\text{O}_{\text{assim}}$ respectivamente (marcação em azul), o estiramento assimétrico ocorre devido ao ácido carboxílico ser um composto carbonílico α - β insaturado, formando-se assim conjugação entre o $\text{C}=\text{O}$ e o $\text{C}=\text{C}$.¹⁹ O espectro de MIR do PAA 100 (Figura 14-b) apresenta o estiramento simétrico da carbonila $\nu\text{C}=\text{O}_{\text{sim}}$ em 1706 cm^{-1} , o deslocamento dessa banda quando comparada ao ácido acrílico puro é devido à falta de conjugação, devido a clivagem das ligações $\pi \text{C}=\text{C}$; as bandas em 1633 cm^{-1} e 1615 cm^{-1} também são observadas, entretanto como esperado com menor intensidade, devido a monômeros residuais não fotopolimerizados.

Figura 14. Espectros de MIR do ácido acrílico (a) e PAA 100 (b).



Para as análises dos espectros de MIR dos polímeros contendo GA apenas uma mistura foi selecionada, isto pela similaridade entre elas, desta forma foi escolhido o sistema que contem a menor quantidade de ácido acrílico e consequentemente o maior teor de GA. A mistura monomérica contendo 25% de ácido acrílico pode ser vista na Figura 15-a, onde observa-se como discutido anteriormente os estiramento simétrico e assimétrico $\nu\text{C}=\text{C}$ em 1633 cm^{-1} e 1615 cm^{-1} (marcação em azul); nota-se também o estiramento da carbonila $\text{C}=\text{O}$ em 1698 cm^{-1} (marcação em vermelho). Para o espectro de MIR do PAA 25 (Figura 15-b) não observa-se mais o estiramento assimétrico $\text{C}=\text{C}$ em 1615 cm^{-1} e observa-se uma diminuição da banda referente ao estiramento simétrico $\text{C}=\text{C}$, isto de fato é esperado devido a conversão dos monômeros para polímeros durante o *crosslink* por fotopolimerização.

Figura 15. Espectros de MIR da mistura monomérica 25% AA (a) e PAA 25 (b).



Como descrito anteriormente foi utilizado o mesmo princípio para o cálculo de conversão para as amostras desse sistema, desta forma utilizou-se a Equação 1. A Figura 16 mostra a conversão dos quatro polímeros desse sistema (PAA 100, PAA 75, PAA 50 e PAA 25), já a Tabela 2 mostra a conversão em diferentes tempos.

O sistema para a formação do PAA 100 mostrou uma grande conversão total ao final dos 400 s de irradiação da luz azul (80,93 %); nos primeiros 10 segundos observa-se uma conversão bem significativa de 44,97 %; como observado na Figura 16, aos 50 segundos (65,32 %) forma-se um patamar de conversão para esse sistema. O PAA 75 mostrou ter uma conversão menor que o primeiro sistema nos 10 primeiros segundos (25,85%), entretanto aos 20 segundos de fotopolimerização as conversões de ambos os sistemas praticamente se igualam, sendo o PAA 75 um pouco superior com 57,42 % enquanto que o PAA 100 teve 55,02 %; como no sistema anterior ocorre um patamar de conversão aos 50 segundos (66,92 %) e ao final da síntese obteve-se uma conversão total de 75,05 %, pouca coisa inferior ao primeiro sistema.

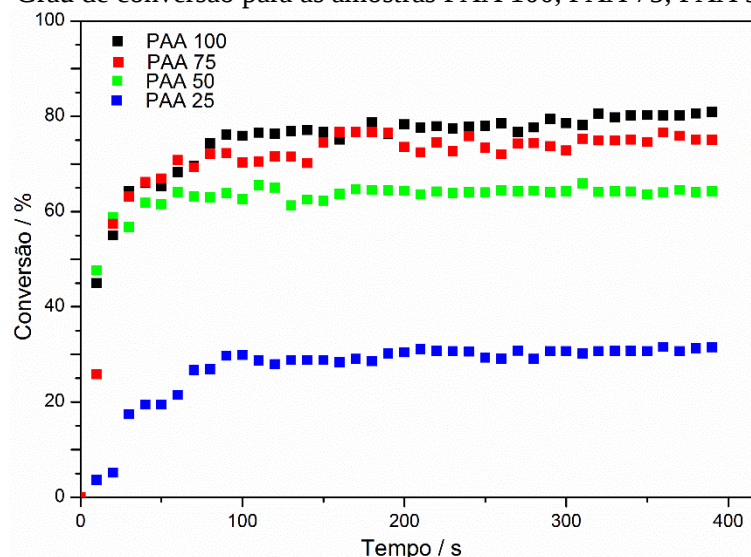
O sistema PAA 50 mostrou uma conversão similar aos já mencionados sistemas nos primeiros 50 segundos, ocorrendo uma conversão de 47,65 % em 10 segundos, 58,84 % em 20 segundos e 61,56 % em 50 segundos, onde o mesmo estabiliza, tendo pouca variação até o final em 400 segundos com 64,24 % de conversão, observa-se uma tendência a se diminuir a conversão quando adiciona-se o GA no sistema.

A conversão total para o sistema PAA 25 foi a menor, com apenas 31,51 %, e apenas 3,62 % de conversão nos 10 primeiros segundos, entretanto a baixa conversão do sistema o tornou único e diferente dos demais, o mesmo não se tornou um sólido rígido e borrachoso, mas sim um sólido gelatinoso com aspecto adesivo, ou seja, apesar da baixa conversão é o mais aplicável dentre os sistemas como será comentado no próximo tópico.

Tabela 2. Grau de conversão (%) dos polímeros utilizando ácido acrílico.

Polímeros	10 segundos	20 segundos	50 segundos	100 segundos	200 segundos	400 segundos
PAA 100	44,97 %	55,02 %	65,32 %	75,86 %	78,31 %	80,93 %
PAA 75	25,85 %	57,42 %	66,92 %	70,32 %	73,55 %	75,05 %
PAA 50	47,65 %	58,84 %	61,56 %	62,61 %	64,24 %	64,24 %
PAA 25	3,62 %	5,18 %	19,45 %	29,88 %	30,42 %	31,51 %

Figura 16. Grau de conversão para as amostras PAA 100, PAA 75, PAA 50 e PAA 25.



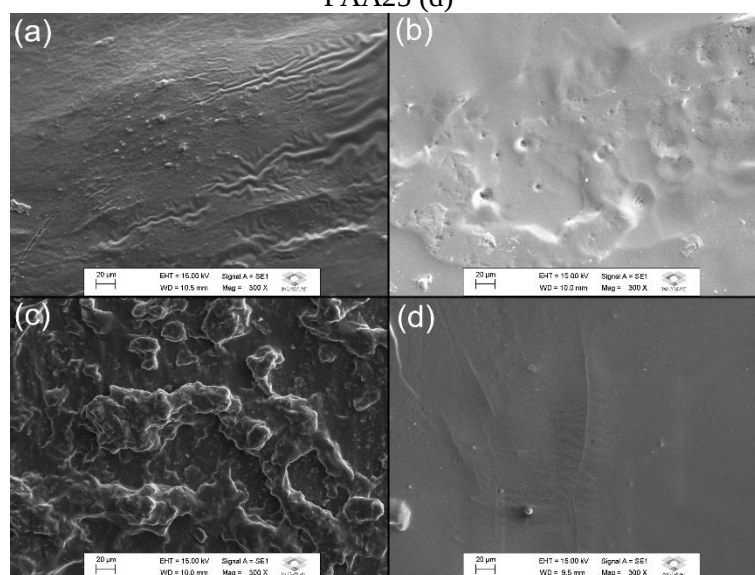
Fonte: elaborado pelo autor.

3.4 MORFOLOGIA DOS POLÍMEROS FOTOPOLIMERIZADOS PAA 100, PAA 75, PAA 50 E PAA 25

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para os polímeros PAA 100, PAA 75, PAA 50 e PAA 25 são visualizadas na Figura 17. O PAA 100 (Figura 17-a) é um sólido rígido, observa-se pequenas imperfeições com aspecto de contração e dobramento devido a própria polimerização. A Figura 17-b apresenta o PAA 75, o mesmo tem um aspecto mais borrachoso e menos rígido que o PAA 100, no entanto observa-se pequenas

irregularidades em sua superfície; para o sistema PAA 50 (Figura 17-c) observa-se uma irregularidade na superfície ainda maior, entretanto este é ainda menos rígido e mais borrachoso que o PAA 75. Por fim, o PAA 25 (Figura 17-d) mostrou uma superfície lisa, sem irregularidades, a mesma é quase um gel polimérico bem diferente dos demais sistemas e a única que tem propriedade de adesão nos mais diversos materiais como papel, madeira, vidro, metais, cerâmica, polímeros e tecidos, ou seja, a superfície lisa do polímero deu maior adesão entre as superfícies dos materiais, desta forma, foi o sistema mais incomum e o que mais tem princípios de aplicação no primeiro momento.

Figura 17. Imagens de MEV com ampliação de 300 X: PAA 100 (a), PAA 75 (b), PAA 50 (c) e PAA25 (d)



Fonte: elaborado pelo autor.

4 CONCLUSÃO

Neste estudo foi possível obter novos polímeros utilizando ácido acrílico e éster glicerolado (glicerol/anidrido maleico) em diferentes proporções. Pelas curvas TG foi possível observar que os polímeros tem uma boa estabilidade térmica acima de 200,0 °C.

A adição do éster glicerolado no sistema faz com que o evento térmico de transição vítrea (Tg) observada no polímero de ácido acrílico (puro) ocorra em temperaturas mais baixas na primeira etapa de aquecimento, entretanto devido a cura térmica dos polímeros este evento aparece em temperatura mais altas na segunda etapa de aquecimento.

A partir do MIR foi possível determinar os sítios de polimerização e com a utilização da equação 1 calculos de conversão total dos polímeros foram executadas. Observa-se que a adição do ester glicerolado diminui o grau de conversão total no caso do PAA 25 a conversão máxima observada foi de 31,51 %. Entretanto essa baixa conversão deixou o polímero com características unicas de adesivo, diferente dos outros sistemas.

As imagens de MEV mostram que a adição do ester glicerolado até 50% (m/m) deixa a superfície do polímero com rugosidades e imperfeições. Porém, com adição de 75% a superfície do polímero novamente se torna lisa e sem imperfeições, como também observado para o PAA 100.

Por fim, deve-se concluir que a adição do ester glicerolado no ácido acrílico ajuda o manuseio para formação de polímeros pela fotopolimerização, isto pois o ácido acrílico é muito volátil. O polímero PAA 25 teve a melhor propriedade entre todas as amostras, por apresentar característica adesiva, pode ser utilizada como adesivos dupla face em diferentes materiais como madeira, metais, plasticos e cerâmicas.

REFERÊNCIAS

1. MELO, L.; BENADIVES, R.; MARTÍNEZ, G.; ACOSTA, D. M.; PAULA, M. M. S.; DA SILVA, L. Mechanical properties and morphology of polystyrene-co-acrylic acid synthesized as membranes for fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. online, p.online, 2017. DOI: [dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.210](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.210)
2. LIN, J.; WU, J.; YANG, Z.; PU, M. Synthesis and properties of poly (acrylic acid)/mica superabsorbent nanocomposite. *Macromolecular Rapid Communication*. v. 22, p. 422-424, 2001.
3. ATHAWALE, V. D.; LELE, V. Graft copolymerization on starch. II. Grafting of acrylic acid and preparation of its hydrogels. *Carbohydrate Polymers*. v. 35, p. 21-27, 1998.
4. BAYAZEED, A.; ELZAIRY, M. R.; HEBEISH, A. Synthesis and application of new thickeners part I: preparation of poly (acrylic acid)-Starch graft copolymer. *Starch*. v. 41, p. 233-236, 1989.
5. HU, Y.; JIANG, X.; DING, Y.; GE, H.; YUAN, Y.; YANG, C. Synthesis and characterization of chitosan-poly(acrylic acid) nanoparticles. *Biomaterials*. v. 23, p. 3193-3201, 2002.
6. AHN, J.; CHOI, H.; CHO, C. A novel mucoadhesive polymer prepared by template polymerization of acrylic acid in the presence of chitosan. *Biomaterials*. v. 22, p. 923-928, 2001.
7. MOON, J. H.; SHUL, Y. G.; HAN, H. S.; HONG, S. Y.; CHOI, Y. S.; KIM, H. T. A study on UV-curable adhesives for optical pick-up: I. Photo-initiators effects. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. v. 25, p. 301-312, 2005.
8. DOWN, J. L.; MACDONALD, M. A.; TÉTREAU, J.; WILLIAMS, R. S. Adhesive testing at the Canadian conservation institute- an evaluation of selected poly(vinyl acetate) and acrylic adhesives. *Studies in conservation*. v. 41, p. 19-44, 1996.
9. BAEK, S. S.; HWANG, S. H. Eco-friendly UV-curable pressure sensitive adhesive containing acryloyl derivatives of monosaccharides and their adhesive performances. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. v. 70, p. 110-116, 2016.
10. BAEK, S. S.; JANG, S. J.; HWANG, S. H. Preparation and adhesion performance of transparent acrylic pressure sensitive adhesives: effects of substituent structure of acrylate monomer. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. v. 64, p. 72-77, 2016.
11. LE, S. H.; YOU, R.; YOON, Y. I.; PARK, W. H. Preparation and characterization of acrylic pressure-sensitive adhesive based on UV and heat curing systems. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. v.75, p. 190-195, 2017.
12. OLIVEIRA, D. S. B. L.; OLIVEIRA, L. S. B. L.; ALARCON, R. T.; HOLANDA, B. B. C.; BANNACH, G. Use of curcumin and glycerol as an effective photoinitiating system in the polymerization of urethane dimethacrylate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. V.128, p. 1671-1682, 2017.

13. ALARCON, R. T.; HOLANDA, B. B. C.; RINALDO, D.; CAIRES, F. J.; ALMEIDA, M. V.; BANNACH, G. Synthesis, thermal studies and conversion degree of dimethacrylate polymers using new non-toxic coinitiators. *Química Nova*. V.40, p. 363-370, 2017.
14. ALARCON, R. T.; GAGLIERI, C.; SILVA, B. H. S. T.; SILVA-FILHO, L. C.; BANNACH, G. New fluorescein dye derivatives and their use as an efficient photoinitiator using blue light led. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. v.343, p.112-118, 2017.
15. FOUSSIER, J. P; LALEVÉE, J. *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency*. Wiley-VCH Verlag Gmbh & Co. KGaA; 2012.
16. American Society for Testing and Materials – ASTM. ASTM-E1356: Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperatures by Differential Calorimetry, 2014.
17. KESHAVARZ, M. H.; ESMAILPOUR, K.; TAGHIZADEH, H. A new approach for assessment of glass transition temperature of acrylic and methacrylic polymers from structure of their monomers without using any computer codes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. v. 126, p. 1787-1796, 2016.
18. SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 7º Ed.; Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora; 2007.
19. FEAIRHELLER, W. R.; KATON, J. E. The vibrational spectra of acrylic acid and sodium acrylate. *Spectrochimica Acta*. v. 23A, p. 2225-2232, 1967.

**CAPITULO 5 – POLIMERIZAÇÃO UTILIZANDO GLICEROL, ANIDRIDO
MALEICO E ÓLEOS VEGETAIS: ROTA DESCRITA POR TARIK, KÜSEFOGLU E
WOOL.**

RESUMO

Polímeros biodegradáveis ou sintetizados com matéria prima renovável da biomassa como glicerol e óleos vegetais tem um grande apelo atualmente, devido aos fatores de sustentabilidade, viabilidade econômica e preservação ambiental. Uma maneira de utilizar óleos vegetais como monômeros é reagí-los com anidrido maleico, desta forma obtendo óleos maleinizados (monômero). O foco deste trabalho foi a síntese de óleos maleinizados, utilizando óleo de soja, girassol e de semente de uva e esterificá-los com glicerol para desta forma obter os polímeros. Os compostos obtidos foram caracterizados por Termogravimetria-Análise Térmica Diferencial (TG-DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial para estudo do comportamento térmico e a Espectroscopia na região do Infravermelho Médio (MIR) foi utilizada para elucidar os sítios de reação. Os polímeros sintetizados podem ser utilizados como adesivos ou materiais impermeabilizantes e de revestimento.

Palavras-chave: Óleos maleinizados; Biomassa; Polímeros a base de óleos vegetais.

ABSTRACT

Biodegradable polymers and polymers synthesized from raw material from biomass such as glycerol and vegetable oils has been a great appeal nowadays, due to factors such as sustainability, economic viability, and environmental preservation. One way to get monomers by vegetable oils is to react them with maleic anhydride, obtaining maleinated oils (monomer). The aim of this work was synthesized maleinated oils using soybean, sunflower, and grapeseed ones, then, react these oils with glycerol to obtain polymers. These polymers were characterized by Simultaneous Thermogravimetry-Differential Thermal Analysis (TG-DTA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) to knowledge their thermal behavior and Middle Infrared Spectroscopy (MIR) was used to elucidate reactions sites. All of them could be used as adhesives and waterproofing/coating material.

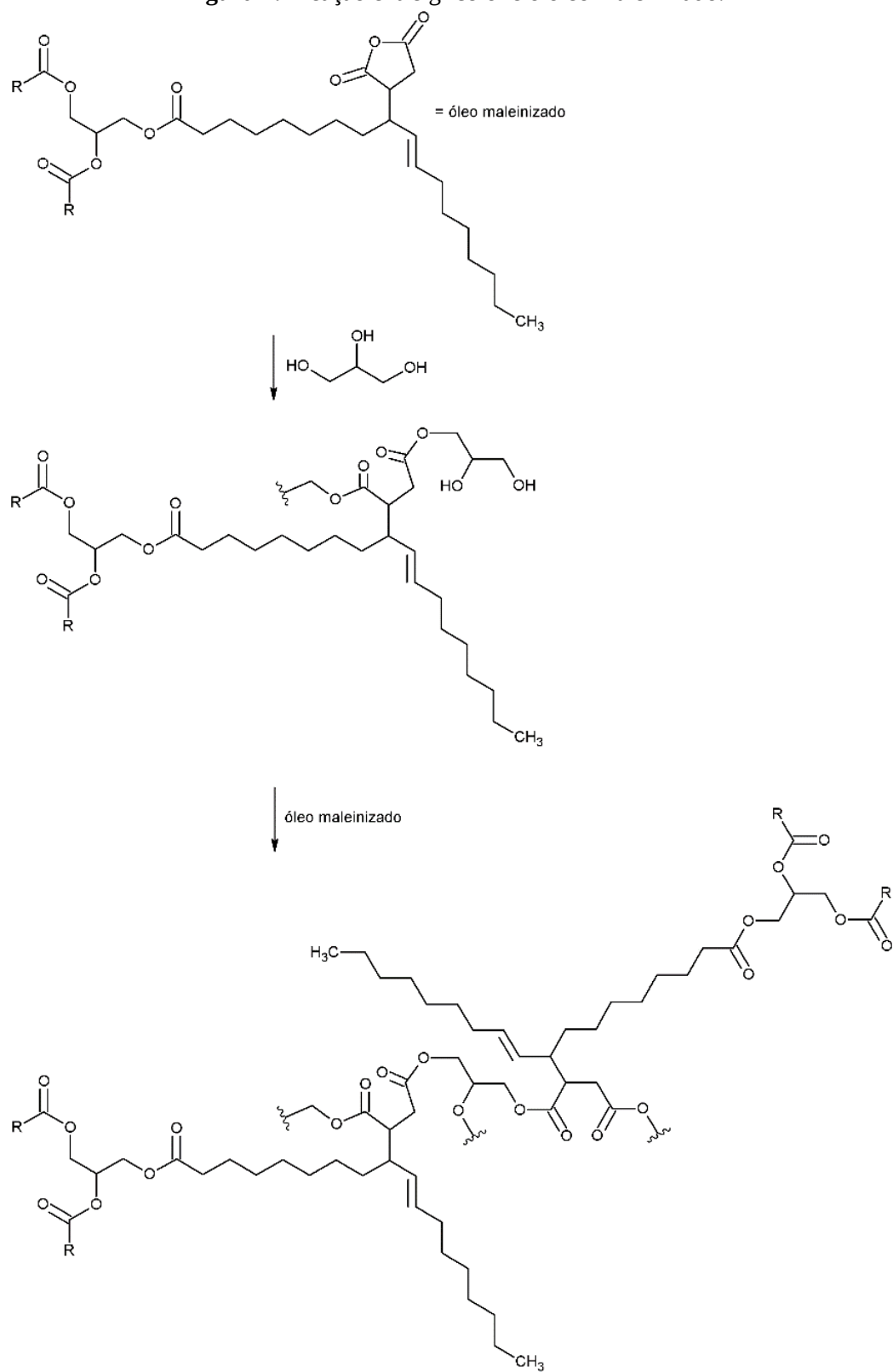
Keywords: Maleinated oils; Biomass; Vegetable oil-based polymers

1 INTRODUÇÃO

Os óleos vegetais (triglicerídeos) são considerados matéria prima renovável a partir da biomassa. São utilizados na pesquisa de polímeros e para formação de novos monômeros.¹ Todavia, deve-se ocorrer modificações químicas na estrutura do triglicerídeo para que possa ser usado como monômero.²⁻⁴ Uma maneira de transformar o triglicerídeo em um monômero é executar a reação de maleinização, descrita por Tarik, Küsefoglul e Wool em 2003.⁵ Os pesquisadores utilizaram o óleo de soja e o maleinizaram com anidrido maleico (Figura 7, Capítulo 1, página 13). O produto da etapa da maleinização é a estrutura do triglicerídio com um anidrido succínico (anidrido maleico sem a C=C). Por conseguinte o óleo maleinizado é esterificado com o glicerol (reação entre o anidrido succínico e o glicerol; Figura 1).

O presente estudo teve como objetivo maleinizar os óleos vegetais de soja, semente de uva e girassol e esterifica-los com glicerol. Os polímeros formados foram caracterizados por TG-DTA, DSC e MIR.

Figura 1. Reação entre glicerol e o óleo maleinizado.



Fonte: elaborado pelo autor.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 ROTA SINTÉTICA DESCRITA POR TARIK, KÜSEFOGLU E WOOL.

A reação de maleinização dos óleos vegetais foi executada conforme literatura,^{5,6} a capa do artigo encontra-se no Anexo C. Para tanto, utilizou-se óleo de soja (Sigma-Aldrich), de semente de uva (Sigma-Aldrich) e de girassol (Sigma-Aldrich). Desta forma em diferentes balões de fundo redondo com condensador adicionou-se 100,030 g dos respectivos triglicerídeos e 27,100 g do anidrido maleico. A mistura permaneceu a 230,0 °C em agitação durante 4 horas. Os triglicerídeos tiveram uma mudança de coloração de amarelo claro para laranja escuro. Após este período de 4 horas o óleo maleinizado foi deixado para esfriar. Por conseguinte 4,110 g de cada triglicerídeo foram adicionados em béqueres e 0,250 g de glicerol com 1,330 g de cloreto de alumínio (ácido de Lewis como catalisador para a reação de esterificação) foram adicionados nos mesmos. Esta nova mistura permaneceu a 105,0 °C durante 3 horas, até a formação dos polímeros de óleo de soja (PSJ), de semente de uva (PUV) e girassol (PGR). Para retirada do cloreto de alumínio, o polímero foi solubilizado em hexano e filtrado, após evaporação do solvente, obteve-se o polímero para análise.

2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS

2.2.1 Termogravimetria-Análise Térmica Diferencial (TG-DTA)

O teor de solventes, comportamento térmico, etapas de oxidação e de decomposição, foram obtidos por meio das técnicas simultâneas TG-DTA. As curvas TG-DTA dos polímeros foram obtidas no equipamento STA Jupiter 449 F3 da Netzsch. Utilizando-se cadinhos de α -alumina 70 μ L com massas de amostra próximas a 20 mg e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ em atmosfera de ar seco com vazão de 50 mL min⁻¹ no intervalo de temperatura de 30,0-800,0 °C.

2.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas DSC foram obtidas utilizando-se o equipamento Mettler-Toledo modelo DSC 1 Star^e System. Utilizando-se cadinhos fechados (tampas perfuradas) de alumínio 40 μL com massas de amostra próximas a 10 mg e razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de ar seco com vazão de 50 mL min^{-1} , no intervalo de $-35,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ até estabilidade térmica de cada polímero em estudo.

2.2.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (MIR)

Os espectros de MIR foram obtidos em um espectrômetro Bruker modelo VERTEX 70 com cristal de diamante, no intervalo de $2000\text{ a }1400\text{ cm}^{-1}$.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

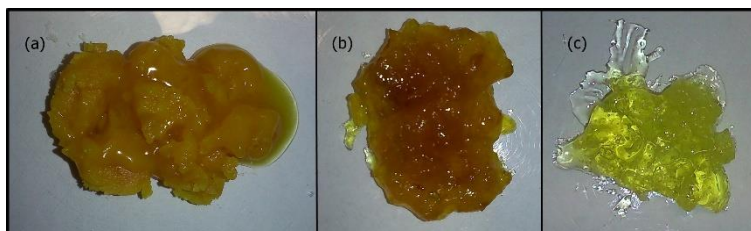
3.1 CARACTERÍSTICAS DOS POLÍMEROS FORMADOS

O polímero de óleo de soja (PSJ, Figura 2-a) é um sólido pouco rígido, podendo ser cortado com facilidade. É maleável, não permanece na forma moldada por muito tempo, outra característica é que o PSJ não tem característica adesiva.

O polímero sintetizado a partir do óleo de girassol (PGR, Figura 2-b) tem uma característica de gel, entretanto consegue aderir em materiais como vidro, madeira e tecido, porém pode ser retirado com relativa facilidade dos suportes.

O polímero de óleo de semente de uva (PUV, Figura 2-c) tem um aspecto de goma, não sendo um gel como o PGR. Tem grande adesão em vários materiais como madeira, tecido, vidro, metal, e outros polímeros; em contato com a pele forma uma camada protetora, esta não é removida com facilidade, nem mesmo com a utilização de detergente ou sabão. Todos os polímeros são insolúveis em água e etanol, porém solúveis em acetona.

Figura 2. Imagens dos polímeros a base de óleo de soja (a), girassol (b) e semente de uva (c)



Fonte: elaborado pelo autor.

3.2 ANÁLISES TG/DTG-DTA DOS ÓLEOS VEGETAIS DE SOJA, GIRASSOL E UVA E DOS POLÍMEROS PSJ, PGR E PUV.

Para comparação com os polímeros, é importante saber o comportamento térmico dos óleos vegetais utilizados, como estabilidade térmica e etapas de perda de massa. A Figura 3 mostra as curvas TG/DTG-DTA do óleo de soja. É interessante notar que pela curva TG só é possível notar duas etapas de perda de massa, entretanto com o auxílio do DTG nota-se que na

verdade são três etapas de perda, onde duas são consecutivas e sobrepostas. A primeira etapa de perda de massa ocorre entre a temperatura de estabilidade térmica do óleo de soja, no caso 260,8 °C até 393,9 °C com $\Delta m = 49,85 \%$, a segunda etapa de perda de massa, sobreposta a primeira ocorre no intervalo de temperatura de 393,9 °C até 462,8 ($\Delta m = 40,92 \%$), ambas as perdas de massa estão relacionadas com a degradação do óleo de soja e estão associadas ao pico exotérmico em 380,8 °C na curva DTA. A terceira e última etapa de perda de massa, está relacionada a degradação e oxidação do material orgânico, que ocorre no intervalo de temperatura de 462,8-592,0 °C ($\Delta m = 9,23 \%$) e está associada ao pico exotérmico na temperatura de 495,5 °C na curva DTA.

O óleo de girassol (Figura 4) tem um comportamento térmico parecido com o do óleo de soja, com três etapas de perda de massa referentes a decomposição térmica da amostra. A estabilidade térmica do óleo de girassol é até a temperatura de 275,3 °C, onde se tem início da primeira etapa de perda de massa que ocorre até a temperatura de 400,3 °C ($\Delta m = 53,34 \%$). A segunda etapa de perda de massa se encontra no intervalo de 400,3-475,0 °C com $\Delta m = 40,34 \%$, estas duas etapas de degradação estão associadas ao pico exotérmico na curva DTA em 384,0 °C. A última etapa de degradação ocorre nas temperaturas de 475,0-581,0 ($\Delta m = 6,32 \%$), tal etapa está relacionada com o evento exotérmico na curva DTA com temperatura de pico em 498,5 °C

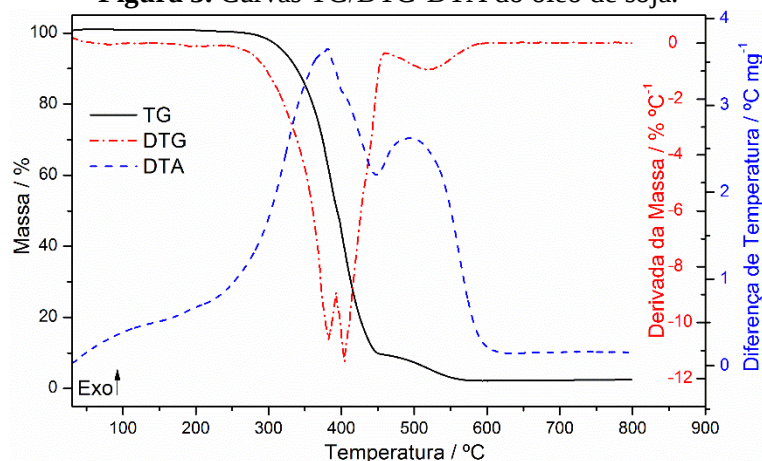
Por fim o óleo de semente de uva apresenta um comportamento térmico diferente das outras amostras (Figura 5), com apenas duas etapas de perda de massa, referentes a decomposição térmica da amostra. A primeira etapa de degradação tem início na temperatura de 254,2 °C (estabilidade térmica da amostra) e temperatura final em 485,2 °C ($\Delta m = 93,33 \%$), que está relacionada com o evento exotérmico com temperatura de pico em 379,8 °C. A segunda e última etapa de degradação está associada ao evento exotérmico com temperatura de pico em 508,0 °C e ocorre no intervalo de temperatura de 485,2-605,6 °C ($\Delta m = 6,67 \%$).

Nota-se que a temperatura de estabilidade para cada óleo é diferente, fazendo a seguinte ordem de estabilidade térmica: óleo de girassol > óleo de soja > óleo de uva; essa relação de mais estável menos estável está intimamente relacionada a quantidade de cadeias de ácidos graxos insaturados cada triglicerídeo contem,⁷⁻⁹ desta forma o óleo que mais tem duplas ligações C=C é o óleo de semente de uva, enquanto que, o de menor porcentagem é o óleo de girassol, a Tabela 1 mostra a quantidade de ácidos graxos de cada triglicerídeo.

Tabela 1. Composição média de ácidos graxos nos óleos vegetais de soja, girassol e uva^{10,11}

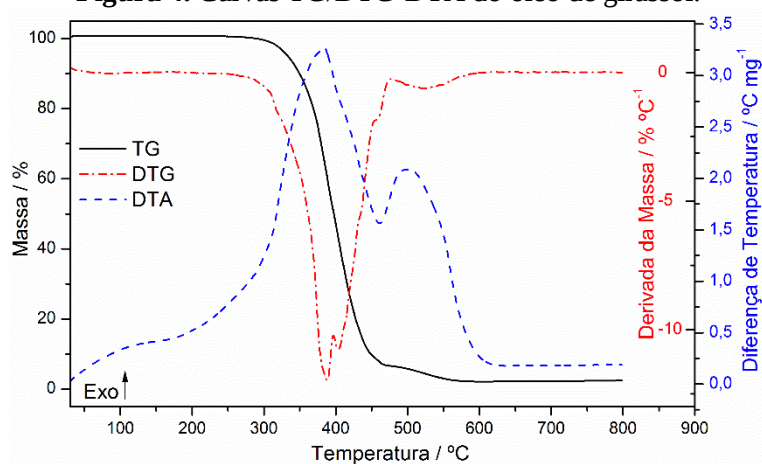
Ácido graxo	Óleo de soja (% m/m)	Óleo de girassol (% m/m)	Óleo de uva (%m/m)
C14:0	-	-	0.08
C16:0	9.00	5.00	7.22
C16:1	-	-	0.11
C18:0	4.00	3.00	4.41
C18:1	24.00	23.50	14.74
C18:2	49.50	56.00	70.28
C18:3	8.00	-	0.65
C20:0	1.50	0.50	0.21
C22:0	-	0.50	-

Figura 3. Curvas TG/DTG-DTA do óleo de soja.



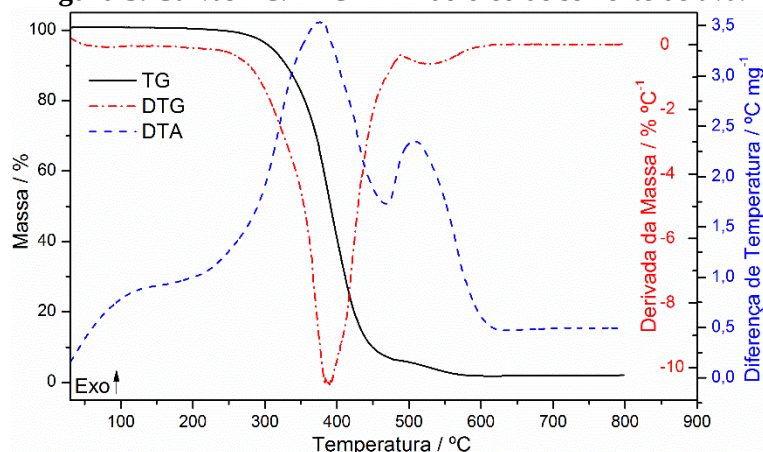
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 4. Curvas TG/DTG-DTA do óleo de girassol.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 5. Curvas TG/DTG-DTA do óleo de semente de uva.



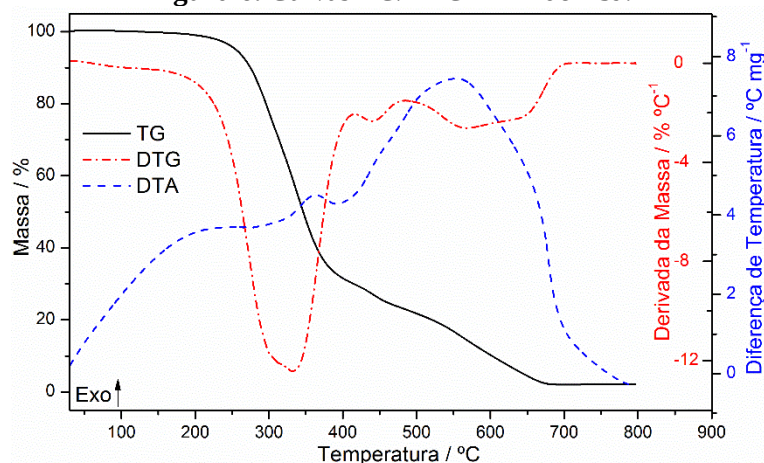
Fonte: elaborado pelo autor.

A Figura 6 apresenta as curvas TG/DTG-DTA do PSJ, observa-se que a amostra apresenta quatro perdas de massa, uma relacionada a evaporação de água residual oriunda do processo reacional e outras três etapas de perda de massa associadas a degradação térmica do polímero. A etapa de evaporação ocorre no intervalo de temperatura de 30,0 °C até 180,5 °C (estabilidade térmica do polímero) com porcentagem de perda de massa de 0,61 %; a segunda perda de massa ocorre nas temperaturas de estabilidade térmica até 414,9 °C ($\Delta m = 69,45$ %) e está associada ao pico exotérmico na curva DTA em 363,3 °C; já a terceira perda de massa ocorre entre 414,9-485,4 % e tem somente uma pequena variação de massa de 7,09 %. Por fim, a quarta perda de massa relativa a oxidação e degradação do material carbonáceo gerado ocorre entre 485,4 até 707,8 ($\Delta m = 22,82$ %). Estas duas últimas etapas de degradação estão associadas ao evento exotérmico com temperatura de pico em 553,9 °C. A primeira etapa de degradação apresenta uma taxa de degradação máxima de $12,52 \text{ } \text{min}^{-1}$.

A curva TG/DTG do PGR (Figura 7) apresenta três perdas de massa para a amostra, sendo a primeira referente a volatilização (30,0-120,1°C) com variação de massa de 2,19 %; já a segunda etapa é referente a degradação do polímero, evidencia-se que a estabilidade térmica (120,1 °C) é bem mais baixa que a do PSJ, desta forma tal etapa de degradação ocorre entre a estabilidade térmica até 487,3 °C ($\Delta m = 80,01$ %) associada ao pico exotérmico em 357,8 °C na curva DTA, apresentando taxa de degradação máxima de $9,74 \text{ } \text{min}^{-1}$. A última etapa ocorre entre 487,3 °C até 693,4 °C ($\Delta m = 19,90$ %) e está associada a degradação e oxidação da matéria orgânica como evidencia pelo pico exotérmico em 555,0 °C na DTA.

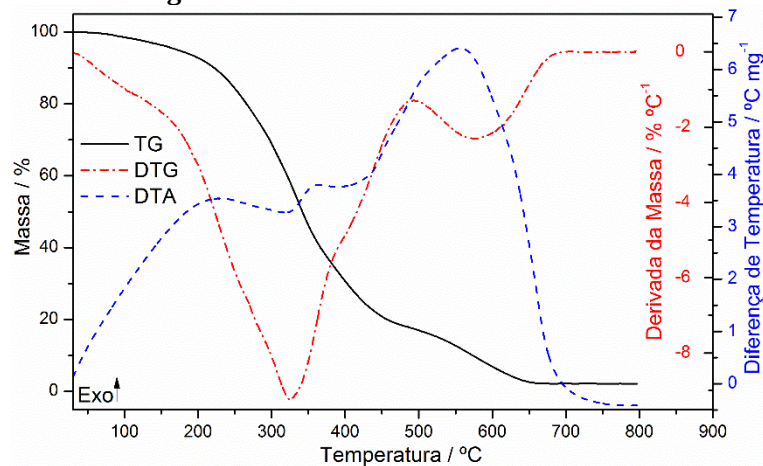
O PUV apresenta estabilidade térmica até a temperatura de 175,1 °C e três etapas de perda de massa, estas referentes a degradação térmica do polímero (Figura 8). A primeira etapa de degradação térmica (175,1-325,4 °C) tem uma perda de massa de 11,39 %; já a segunda etapa de degradação ocorre entre 325,4 °C até 475,7 °C ($\Delta m = 80,46$ %), que está associada ao pico exotérmico em 404,2 °C tendo uma taxa de degradação máxima de 23,83 % min⁻¹. Por fim, é observado que a terceira etapa de degradação está associada ao pico exotérmico em 548,3 °C na curva DTA e ocorre entre as temperaturas de 475,7 °C e 644,8 °C com uma perda de massa de 7,39 %.

Figura 6. Curvas TG/DTG-DTA do PSJ.



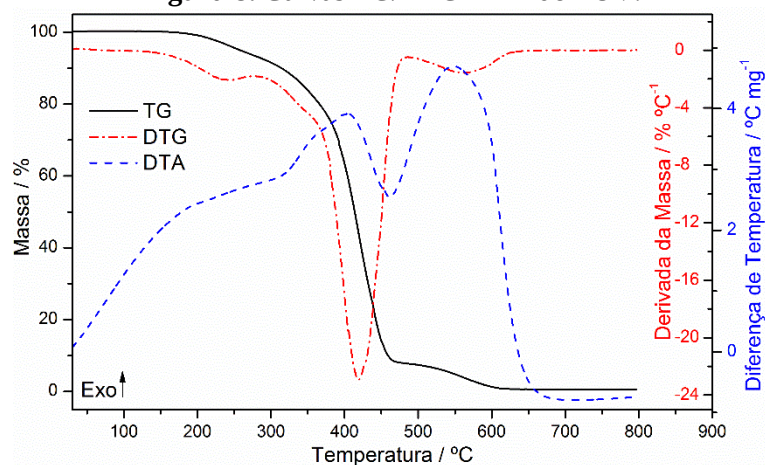
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 7. Curvas TG/DTG-DTA do PGR.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 8. Curvas TG/DTG-DTA do PUV.



Fonte: elaborado pelo autor.

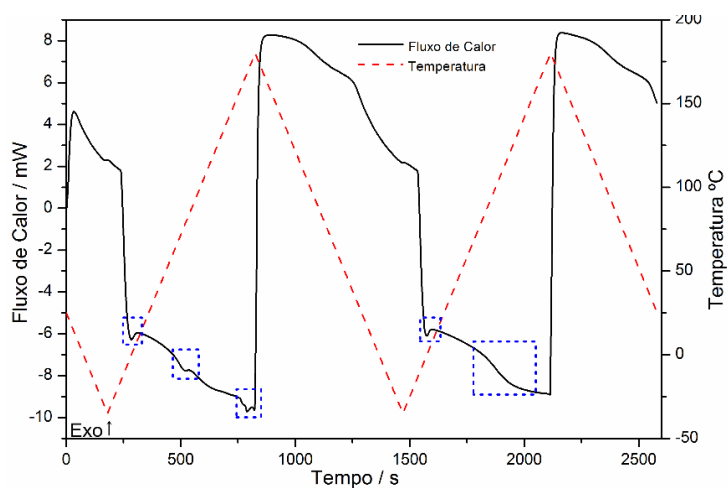
3.3 ANÁLISE DSC DOS POLÍMEROS PSJ, PGR E PUV

As curvas DSC para todos os polímeros deste sistema se encontram nas Figuras 9 até 11. O PSJ teve seu ciclo de aquecimento e resfriamento no intervalo de temperatura de -35,0 °C até 180,0 °C (Figura 9); observa-se que no primeiro aquecimento ocorre uma transição vítrea com temperatura onset em -1,0 °C e ponto médio em 2,0 °C, nota-se também duas endodermas, a primeira ocorrendo entre 65,0 °C até 85,0 °C ($\Delta H = 0,94 \text{ J g}^{-1}$) e a segunda no intervalo de 157,5-177,0 °C ($\Delta H = 0,77 \text{ J g}^{-1}$), que estão relacionadas a desidratação e cura do polímero respectivamente. Nos ciclos de resfriamento não é observado qualquer evento térmico, entretanto no segundo aquecimento, observa-se a mesma Tg do primeiro ciclo e mais uma transição secundária (β) devido a relaxação das cadeias laterais do polímero na estrutura do óleo¹²⁻¹⁴ (onset=84,9 °C ponto médio = 102,1 °C).

O PGR foi aquecido e resfriado no intervalo de -35,0 °C até 120,0 °C (Figura 10). No primeiro ciclo de aquecimento é observado uma endoterma entre 35,2 °C e 110,92 °C ($\Delta H = 3,40 \text{ J g}^{-1}$) referente a evaporação de água residual. Nos ciclos de resfriamento e no segundo ciclo de aquecimento nenhum outro evento térmico é evidenciado.

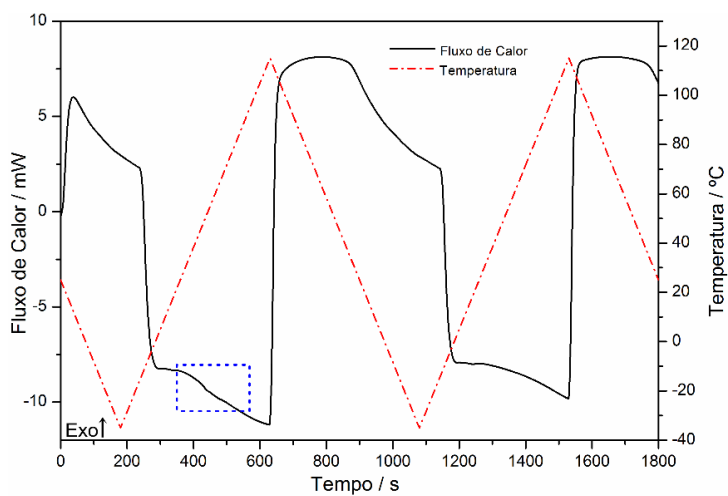
Para o PUV (Figura 11) é observado na primeira etapa de aquecimento (-35,0 até 170,0 °C) uma endoterma referente a cura do polímero no intervalo de 115,0-153,6 °C. Nenhum outro evento térmico é observado nos demais ciclos de resfriamento e aquecimento.

Figura 9. Curva DSC do PSJ.



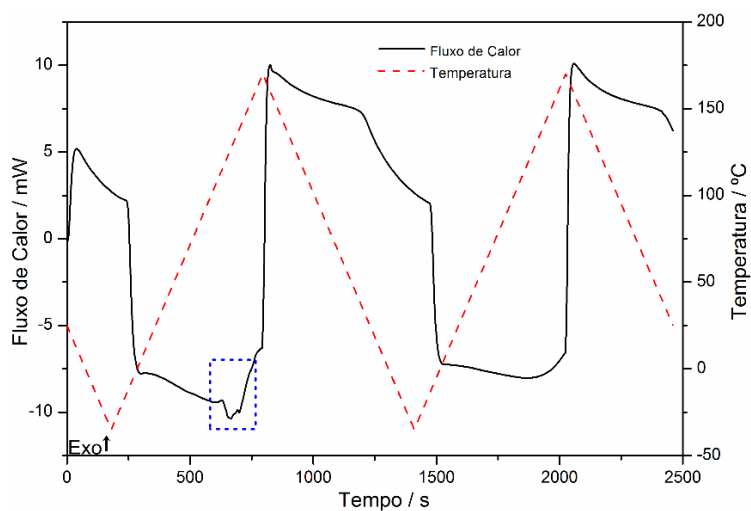
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 10. Curva DSC do PGR.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 11. Curva DSC do PUV.

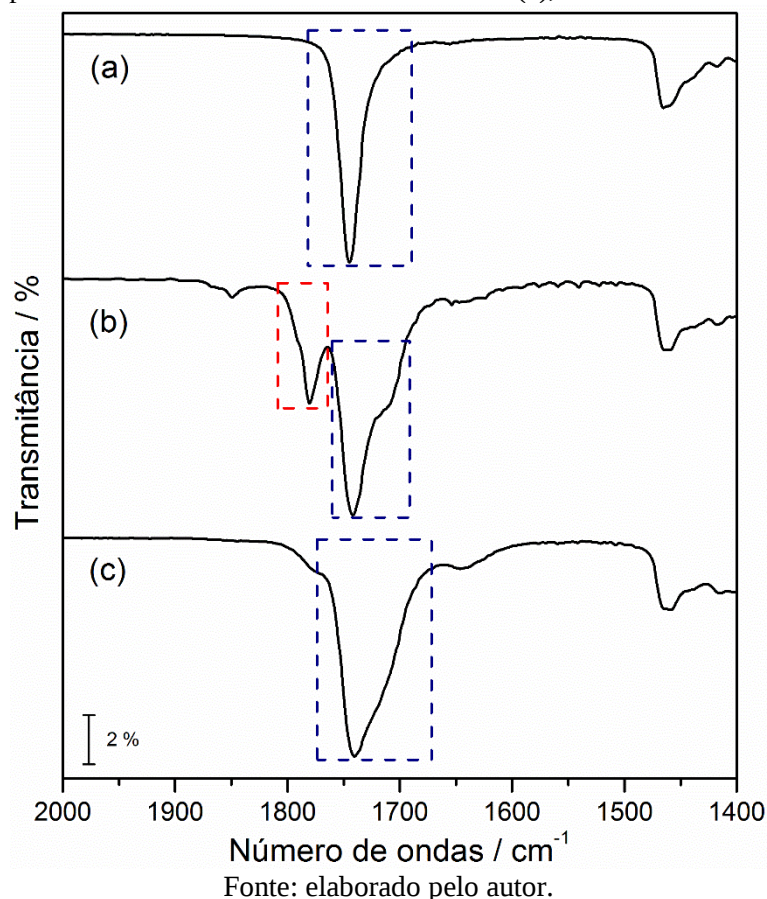


Fonte: elaborado pelo autor.

3.4 ANÁLISE MIR DOS ÓLEOS VEGETAIS, ÓLEOS MALEINIZADOS E POLÍMEROS PSJ, PGR E PUV

Os espectros de MIR do óleo de semente de uva, do seu respectivo óleo maleinizado e do PUV são mostrados na Figura 12. O espectro de MIR do óleo de semente de uva apresenta uma banda característica de estiramento vibracional do C=O em 1745 cm^{-1} , que é referente ao éster do grupo gliceril (marcação em azul). Já o espectro de MIR do óleo de semente de uva maleinizado além de apresentar a banda C=O do grupo gliceril ainda apresenta mais duas bandas referente ao estiramento simétrico $\nu\text{C}=\text{O}_{\text{sim}}$ em 1781 cm^{-1} do anidrido succínico indicando que a reação entre o anidrido maleico e o óleo vegetal foi satisfatória (marcação em vermelho).¹⁵ Entretanto para o espectro de MIR do PUV não se observa tais bandas de estiramento do anidrido succínico, mostrando que houve satisfatoriamente a reação de esterificação entre o glicerol e o anidrido. Para os demais óleos observa-se as mencionadas bandas, desta forma não serão apresentadas.

Figura 12. Espectros de MIR do óleo de semente de uva (a), óleo maleinizado (b) e PUV (c).



4 CONCLUSÃO

A síntese dos polímeros ocorreu de maneira satisfatória, apesar de nenhuma apresentar a característica de sólidos rígidos. Entretanto o polímero de óleo de semente de uva (PUV) apresentou boas propriedades hidrofóbicas e pode ser utilizada como material de revestimento. Todos os polímeros formados podem ser estudados como adesivos e materiais impermeabilizantes.

As curvas TG-DTA mostram que os polímeros têm estabilidade térmica no intervalo de 120,0-180,0 °C e todos se decompõem abaixo de 700,0 °C em duas etapas. As curvas DSC apresentaram importantes dados a respeito dos polímeros, como temperatura de cura, transição vítrea e desidratação.

Os espectros de MIR do óleo maleinizado apresenta banda em 1781 cm^{-1} atribuído ao estiramento C=O do anidrido succínico, provando que a reação de maleinização ocorreu com sucesso. Entretanto, estas bandas não são mais observadas no polímero formado, indicando a ocorrência da esterificação entre o anidrido succínico e o glicerol.

REFERÊNCIAS

1. SCHUCHARDT, U.; RIBEIRO, M. L.; ADILSON, R. G. A indústria petroquímica no próximo século: Como substituir o petróleo como matéria prima?. *Química Nova*. v. 24, p. 247-251, 2001.
2. SHARMA, V.; KUNDU, P. P. Addition polymers from natural oils – A review. *Progress in Polymer Science*. v.31, p.983-1008, 2006.
3. MIAO, S.; WANG, P.; SU, Z.; ZHANG, S. Vegetable-oil-based polymers as future polymeric biomaterials. *Acta Biomaterialia*. v.10, p.1692-1704, 2014.
4. ALAM, M.; AKRAM, D.; SHARMIN, E.; ZAFAR, F.; AHMAD, S. Vegetable oil based eco-friendly coating materials: A review article. *Arabian Journal of Chemistry*. V. 7, p. 469-479, 2014.
5. EREN, T.; KÜSEFOĞLU, S. H.; WOOL, R. Polymerization of maleic anhydride-modified plants oils with polyols. *Journal of Applied Polymer Science*. V.90, p. 197-202, 2003.
6. ALARCON, R. T.; ALMEIDA, M. V.; RINALDO, D.; BANNACH, G. Synthesis and thermal study of polymers from soybean, sunflower and grape seed maleinated oil. *European Journal of Lipid Science*. V.119, p. 1600515, 2017.
7. ELDIN, A. K. Effect of fatty acids and tocopherols on the oxidation stability of vegetable oils. *European Journal of Lipids Science and Technology*. v. 58, p.1051-1061, 2006.
8. GRAY, J. I. Measurement of lipid oxidation: A review. *Journal of the American Chemists' Society*. v. 55, p.539-546, 1977.
9. KNOTHE, G.; DUNN, R. O. Dependence of oil stability index of fatty compounds on their structure and concentration and presence of metals. *Journal of the American Chemists' Society*. v. 80, p.1021-1026, 2003.
10. BEVERIDGE, T. H. J.; GIRARD, B.; KOPP, T.; DROVER, J. C. G., Yield and composition of grape seed oil extracted by supercritical carbon dioxide and petroleum ether: varietal effects. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*. v. 53, p.1799-1804, 2005.
11. KAMEL, B. S.; DAWSON, H.; KAKUDA, Y. Characteristics and composition of melon and grape seed oils and cakes. *Journal of the American Chemists' Society*. v. 62, p.881-883, 1985. *Journal of Pharmaceutical Science*. v. 94, p.948-964, 2005.
12. ANGELL, C. A.; NGAI, K. L.; MCKENNA, G. B.; MCMILLAN, P. F.; MARTIN, S. W. Relaxation in glass forming liquids and amorphous solids. *Journal of applied Physics*. v. 88, p.3113-3157, 2000.
13. SMITH, G. D.; BEDROV, D. Relationship between the α and β - relaxation processes in amorphous polymers: Insight from atomistic molecular dynamics simulations of 1,4-polybutadiene melts and blends. *Journal of Polymer Science*. v. 45, p.627-643, 2005.

14. KAWAKAMI, K., PIKAL, M. J. Calorimetric investigation of the structural relaxation of amorphous materials: evaluation validity of the methodologies. *Journal of Pharmaceutical Sciences*. v. 94, p.948-964, 2005.
15. SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 7º Ed.; Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora; 2007.

**CAPÍTULO 6 – POLIMERIZAÇÃO UTILIZANDO GLICEROL, ANIDRIDO
MALEICO E ÓLEOS VEGETAIS : ROTA SINTÉTICA DESCRITA PELA PATENTE
BR0201601805-6**

RESUMO

Este trabalho apresenta a síntese de polímeros a partir da biomassa, como óleo de linhaça, óleo de soja e glicerol aplicando-se os conceitos da química verde com baixo custo. O polímero de óleo de linhaça possui características termoplásticas. Entretanto o polímero de óleo de soja apresenta características termofixas e pode ser usado como adsorvente de corantes. A caracterização térmica foi realizada usando-se de técnicas termoanalíticas: Termogravimetria-Análise Térmica Diferencial simultâneas (TG-DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Para complementar os estudos foram utilizados a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia na região do Infravermelho Médio (MIR), Difratometria de raios X pelo método do pó (DRXP) e resistência a solventes.

Palavras-chave: Química Verde; Óleos vegetais; Biomassa

ABSTRACT

This work shows a synthesis of polymers from biomass such as linseed oil, soybean oil, and glycerol, applying the green chemistry principles and with low cost. The linseed oil based polymer had thermoplastic characteristics. However, the soybean oil based polymer showed thermoset characteristic and could be used as dyes adsorbent. The thermal characterization was performed using Simultaneous Thermogravimetry-Differential Thermal Analysis (TG-DTA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). To complete these studies Scanning Electronic Microscopy (SEM), Middle Infrared Spectroscopy (MIR), X-ray diffraction by the powder method (XRPD) and Solvent Resistivity was used.

Keywords: Green Chemistry; Vegetable oil; Biomass

1 INTRODUÇÃO

Como mencionado previamente, uma maneira rápida e simples utilizando glicerol, anidrido maleico e óleos vegetais para obtenção de polímeros foi proposta por pesquisadores brasileiros. A mesma está descrita na patente BR0201601805-6,¹ desta forma utilizou-se tal procedimento empregando-se dois diferentes óleos vegetais, sendo estes soja e linhaça. O óleo de soja foi escolhido devido a sua fácil acessibilidade e baixo custo e para comparação com o polímero formado pela rota de Tarik, Küsefoglul e Wool como descrita na literatura² e previamente discutida. Já o óleo de linhaça foi selecionado por ser um dos mais utilizados na produção de polímero e já é largamente empregado como impermeabilizante e em tintas devido ao seu alto poder de auto-oxidação.³⁻⁵ Algumas pesquisas mostram novos polímeros com o óleo de linhaça maleinizado, epoxidado e reagido com carboidratos, anidridos cíclicos e poliácidos, que podem apresentar propriedades elastoméricas e resistividade a chama.⁶⁻¹¹

O presente estudo teve como objetivo obter polímeros a partir de óleo vegetal de linhaça e soja e glicerol seguindo a rota descrita pela patente BR0201601805-6. Os polímeros formados foram caracterizados por TG-DTA, DSC, MIR, MEV, PRDX e resistência a solvente.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 ROTA SINTÉTICA DESCRITA PELA PATENTE BR0201601805-6.

Primeiramente foi realizada uma reação entre o anidrido maleico e o glicerol. Após essa etapa foi adicionado ao meio reacional o óleo de soja ou linhaça sob agitação e aquecimento. A síntese do polímero foi seguida conforme a patente BR10201601805-6.¹ Formaram-se assim os polímeros com óleo de soja (PSJ-BR, capa do artigo encontrado no Anexo D) e com óleo de linhaça (PLIN-BR, capa do artigo encontrado no Anexo E).

2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS

2.2.1 Termogravimetria-Análise Térmica Diferencial (TG-DTA)

O teor de solventes, comportamento térmico, etapas de oxidação e de decomposição, foram obtidos por meio da associação das técnicas TG-DTA. As curvas TG-DTA dos polímeros foram obtidas através do equipamento STA Jupiter 449 F3 da Netzsch. Utilizando-se cadinhos de α -alumina 70 μL com massas de amostra próximas a 25 mg e razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de ar seco com vazão de 50 mL min^{-1} no intervalo de temperatura de 30,0-800,0 $^{\circ}\text{C}$.

2.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas DSC foram obtidas utilizando-se o equipamento Mettler-Toledo modelo DSC 1 Star^e System. Utilizando-se cadinhos fechados (tampas perfuradas) de alumínio 40 μL com

massas de amostra próximas a 20 mg e razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de ar seco com vazão de 50 mL min^{-1} , no intervalo de $-35,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ até estabilidade térmica de cada polímero em estudo.

2.2.3 Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho Médio com transformada de Fourier (MIR)

Os espectros de MIR foram obtidos em um espectrômetro Bruker modelo VERTEX 70. Os espectros foram obtidos através do método de refletância atenuada (ATR) com faixa de varredura entre $2000\text{ a }1100\text{ cm}^{-1}$ (resolução de 4 cm^{-1}) com cristal de diamante.

2.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens da microscopia eletrônica de varredura foram obtidas pelo equipamento Zeiss, modelo EVO LS15. As medições de todos os polímeros foram feitas com ampliação de 1000X em baixo vácuo (10^{-3} Pa), para visualização foi aplicado um revestimento de ouro.

2.2.5 Difratoograma de Raio X pelo método do pó (PDRX)

O difratogramas de Raio X pelo método do pó foram obtidos pelo Difratometro Siemens DMAX 2000, utilizando-se tubo de cobre, submetidos a 40 kV, corrente de 20 mA, $\text{Cu } k_{\alpha}$, $\lambda=1,5406\text{ \AA}$. A amostra foi colocada em suporte de vidro, e exposta à radiação ($5^{\circ} \leq 2\theta \leq 80^{\circ}$)

2.2.6 Teste de Resistência a solventes

Para o teste de resistência a solventes, previamente pesou-se os polímeros com massas próximas de 0,5 g. Por conseguinte as amostras foram submergidas em 20,0 ml de diferentes solventes (água, etanol, metanol, acetona, acetato de etila, tetraidrofurano e tolueno) em diferentes béqueres, sob agitação por 60 minutos. Após essa etapa, os solventes foram transferidos para outros béqueres e colocados em estufa por 24 horas a 70 °C para secagem. Foram pesados após esse tempo para verificar a quantidade de polímero residual,¹² com isso foi possível calcular a resistência a solventes seguindo a equação (5):

$$\text{Resistência a solventes (\%)} = \frac{m_r - m_0}{m_0} \cdot 100 \quad \text{Eq. (5)}$$

Onde m_0 é a massa inicial do polímero e m_r é a massa residual encontrada em cada béquer depois do tratamento com os solventes.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 ANÁLISES TG/DTG-DTA DOS ÓLEO VEGETAL DE LINHAÇA E DOS POLÍMEROS PSJ-BR E PLIN-BR.

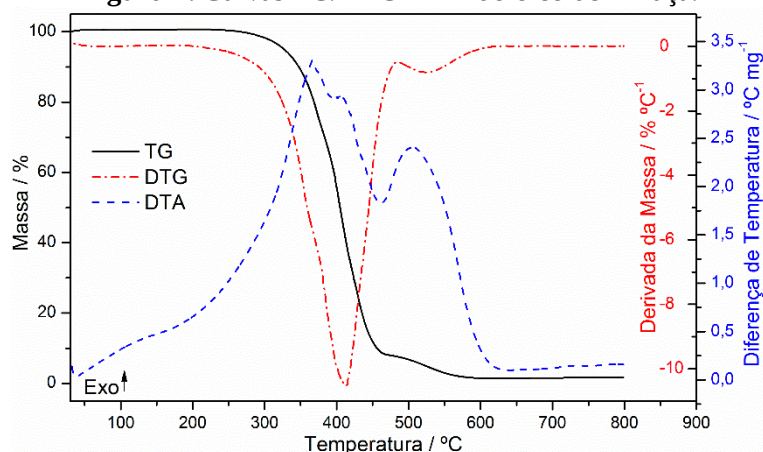
O óleo vegetal de linhaça foi submetido a análise termogravimétrica para fim de comparação com o polímero formado; já as curvas TG/DTG-DTA do óleo de soja foram discutidas e podem ser visualizadas na Figura 3 do Capítulo 5.

O óleo de linhaça (Figura 1) apresenta duas etapas de perda de massa, devido a decomposição térmica, estas estão associadas a eventos exotérmicos na curva DTA. A estabilidade térmica do óleo é até a temperatura de 260,7 °C, onde inicia-se a primeira perda de massa, com término em 486,0 °C ($\Delta m = 92,58\%$) associada a dois picos exotérmicos em 366,8 °C e 407,2 °C. A segunda e última etapa de degradação está associada ao evento exotérmico com temperatura de pico em 505,6 °C e ocorre no intervalo de temperatura de 486,0-606,2 °C ($\Delta m = 7,42\%$).

A partir das curvas TG/DTG-DTA (Figura 2) do PLIN-BR, foi possível determinar que o mesmo apresenta estabilidade térmica até 140,0 °C. No intervalo de 30,0-130,0 °C ($\Delta m = 0,94\%$) é evidenciado uma desidratação e em seguida o polímero sofre três etapas de decomposição. Sendo a primeira etapa de 140,0-277,0 °C ($\Delta m = 10,08\%$). A segunda etapa ocorre no intervalo de 277,0-458,0 °C ($\Delta m = 67,09\%$) com taxa de decomposição térmica máxima de $8,13\% \text{ min}^{-1}$, relacionada com duas exotermas na curva DTA (277,0-375,2 °C e 387,4-437,0 °C). A terceira etapa ocorre no intervalo de 458,3-630,3 °C com pico exotérmico em 540,0 °C no DTA atribuído a decomposição e oxidação da matéria orgânica.

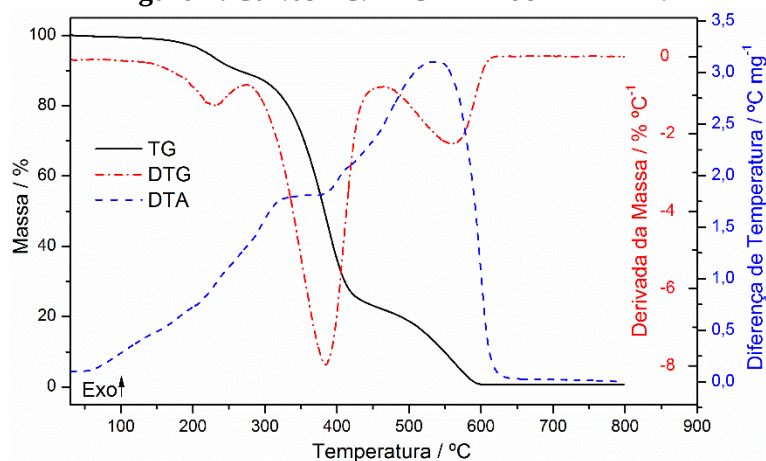
O PSJ-BR (Figura 3) apresenta estabilidade térmica até a temperatura de 160,0 °C e quatro etapas de perda de massa, uma etapa referente a evaporação de água e as outras três referentes a degradação térmica do polímero. A etapa de desidratação ocorre entre as temperaturas de 30,0-160,0 °C ($\Delta m = 2,00\%$). A primeira etapa de degradação térmica (175,1-325,4 °C) tem uma perda de massa de 4,69 %, ao fim desta etapa, já inicia-se a segunda etapa de degradação térmica entre 269,1 °C até 478,8 °C ($\Delta m = 76,11\%$), sendo associada ao evento exotérmico na curva DTA com temperatura de pico em 344,7 °C. A terceira e última etapa de degradação ocorre no intervalo de 478,8-680,3 °C com variação de massa de 16,81 % e relacionada ao pico exotérmico em 577,5 °C na curva DTA.

Figura 1. Curvas TG/DTG-DTA do óleo de linhaça.



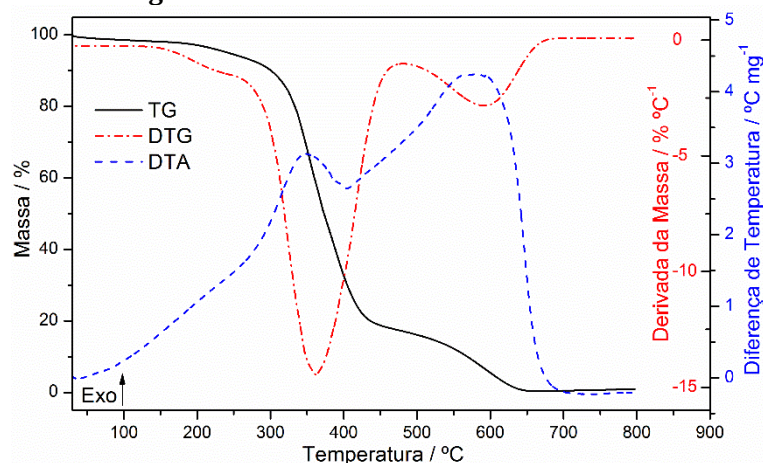
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 2. Curvas TG/DTG-DTA do PLIN-BR.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 3. Curvas TG/DTG-DTA do PSJ-BR.



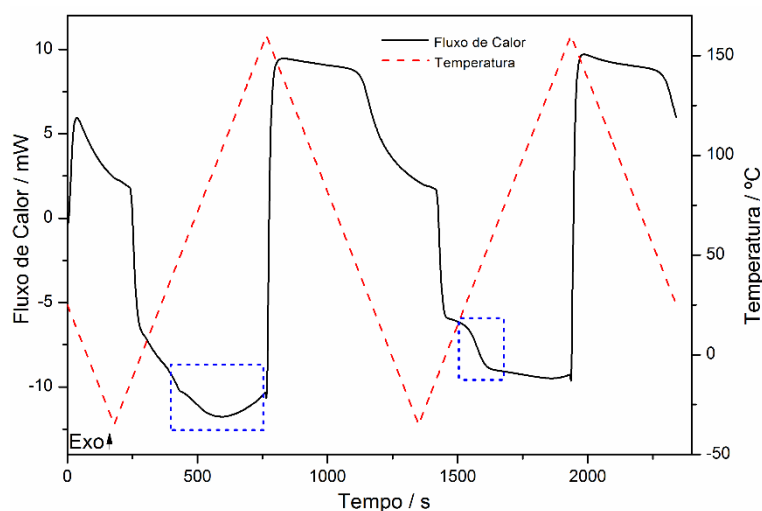
Fonte: elaborado pelo autor.

3.2 ANÁLISES DSC DOS POLÍMEROS PSJ-BR E PLIN-BR

A curva DSC cíclica para o PSJ-BR (Figura 4) mostra no primeiro aquecimento um evento endotérmico que ocorre entre as temperaturas de 46,7 °C e 158,9 °C, este evento está associado a desidratação com $\Delta H = 22,97 \text{ J g}^{-1}$. Nos ciclos de resfriamento não é observado qualquer evento térmico e no segundo aquecimento como esperado não observa-se qualquer evento de desidratação, entretanto evidencia-se uma transição vítrea com temperatura *onset* em 28,2 °C com ponto médio segundo a ASTM E1356¹³ em 39,0 °C.¹⁴

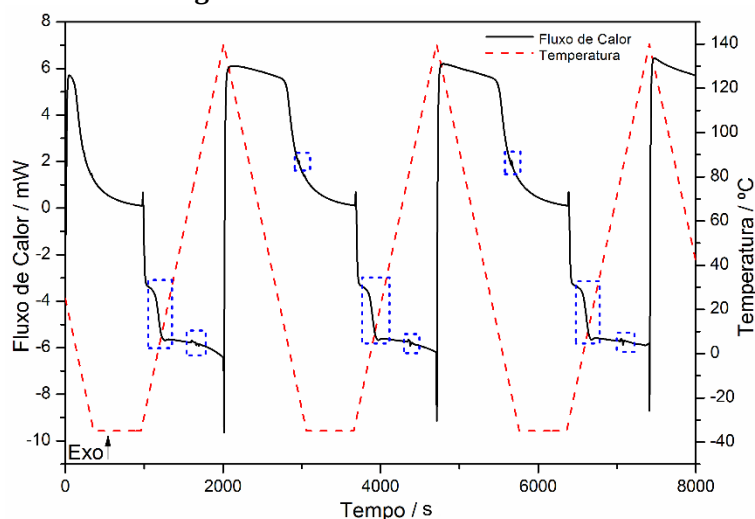
A partir da curva DSC cíclica (Figura 5), foi observado que o PLIN-BR tem um pico exotérmico em -18,5 °C ($\Delta H=60,7 \times 10^{-3} \text{ J g}^{-1}$) de enrijecimento (Figura 6-a). Durante o aquecimento é observado que o polímero tem uma transição vítrea com *onset* em -4,50 °C com ponto médio em 3,60 °C e um pico endotérmico em 83,3 °C ($\Delta H=1,40 \times 10^{-1} \text{ J g}^{-1}$), que pode ser atribuído a uma relaxação estrutural (Figura 6-b), sendo que, após essa temperatura o polímero deixa de ser um sólido maleável e torna-se um fluido muito viscoso.¹⁵

Figura 4. Curva DSC do PSJ-BR.



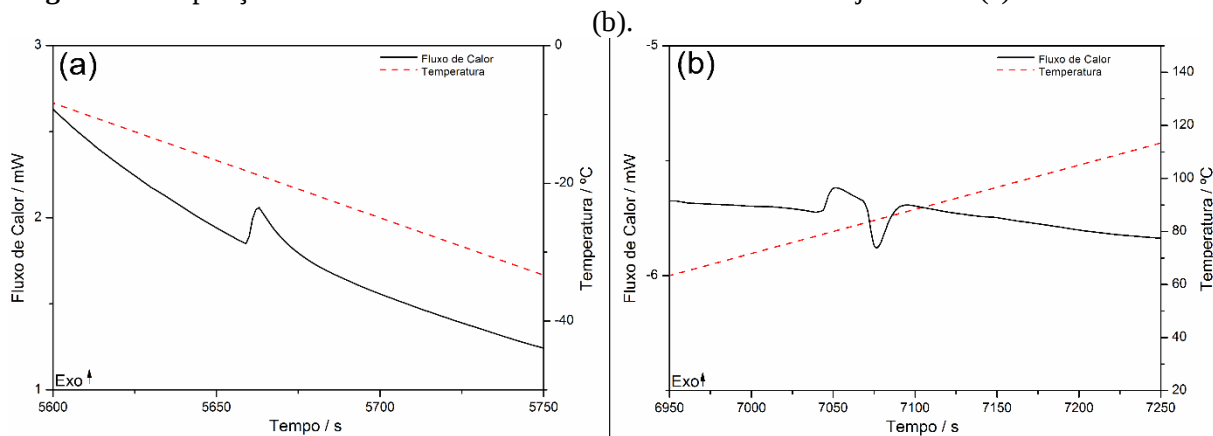
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 5. Curva DSC do PLIN-BR.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 6. Ampliação dos eventos térmicos ocorrido no PLIN-BR: enrijecimento (a) e amolecimento (b).



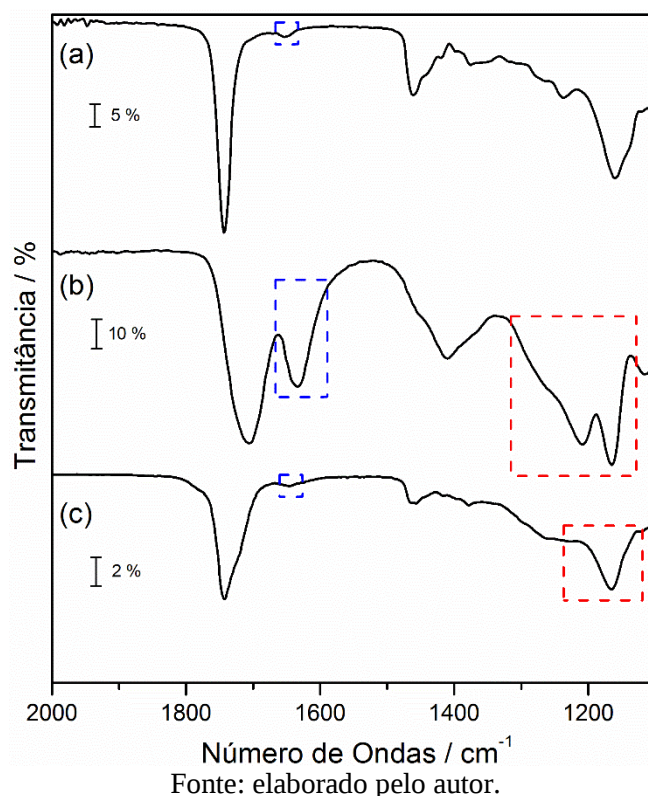
Fonte: elaborado pelo autor.

3.3 ANÁLISE MIR DOS ÓLEOS VEGETAIS E POLÍMEROS PSJ-BR E PLIN-BR

A comparação dos espectros de MIR do óleo de soja, pré-polímero e PSJ-BR (Figura 108), foram usadas para fornecer informações sobre os grupos funcionais e as reações. Observa-se no espectro do óleo de soja (Figura 7-a) estiramento simétrico $\nu C=O_{sim}$ em 1742 cm^{-1} referente ao grupo gliceril e estiramento simétrico $\nu C=C_{sim}$ em 1652 cm^{-1} . No espectro de MIR do pré-polímero (Figura 7-b) nota-se também o estiramento simétrico $\nu C=O_{sim}$ porém em 1706 cm^{-1} referente a função éster presente na estrutura e uma banda que é associada ao estiramento simétrico $\nu C=C_{sim}$ em 1634 cm^{-1} , por fim neste espectro duas bandas são observadas em 1208

e 1165 cm^{-1} referente ao estiramento C-C(C=O)-O de ésteres α,β -insaturados.¹⁶ O PSJ-BR não apresenta mais as bandas referentes ao estiramento C-C(C=O)-O de ésteres α,β -insaturados (Marcação em vermelho) e o estiramento C=C é deslocado para 1649 cm^{-1} (marcação em azul) estas duas evidencias sugerem a ocorrência da reação tipo “Ene”.^{1,14,15} Os espectros de MIR referente ao PLIN-BR não serão adicionados ao texto, devido a semelhança com já discutido, o mesmo é descrito na literatura.¹⁵

Figura 7. Espectros de MIR do óleo de soja (a), pré-polímero (b) e PSJ-BR (c).



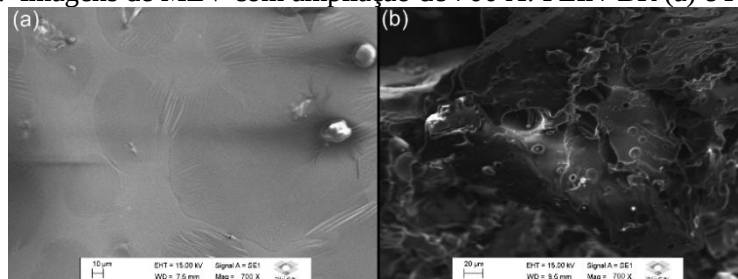
Fonte: elaborado pelo autor.

3.4 MORFOLOGIA DOS POLÍMEROS PSJ-BR E PLIN-BR

A imagem de MEV para o PLIN-BR é mostrada na Figura 8-a, observa-se que o polímero não tem porosidade, ou seja, o mesmo pode não ter grande uso como adsorvente, entretanto possui maior resistência mecânica quando comparado a outros polímeros com maior porosidade como é o caso do PSJ-BR (Figura 8-b) que é mais duro, quebradiço e tem poros em sua superfície. A Figura 9 mostra o aspecto macroscópico do PLIN-BR, mostrando toda a sua versatilidade, possibilitando molda-lo em diversas formas, já o PSJ-BR é um termofixo, ou seja, não pode ser moldado, tem aspecto granular como pode ser observado na Figura 10, podendo

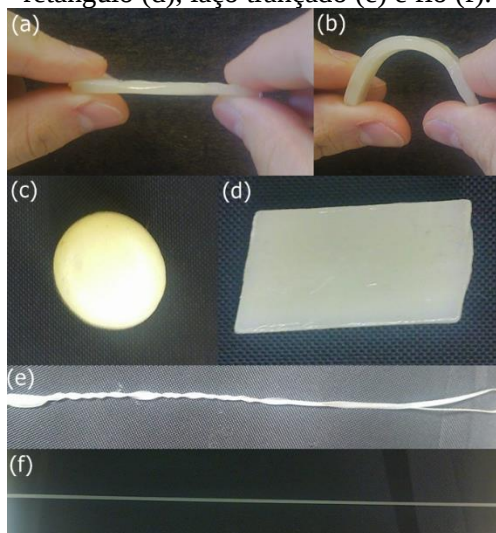
ser macerado para se fazer um pó bem fino, devido a sua porosidade o mesmo foi testado como adsorvente de alguns corantes (rodamina, azul de metileno, fluoresceína, verde malaquita e vermelho de metila), que deu resultados prévios positivos como pode ser visualizado na Figura 11.

Figura 8. Imagens de MEV com ampliação de 700 X: PLIN-BR (a) e PSJ-BR (b).



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 9. Imagens do PLIN-BR em diferentes formas: Barra (a), barra flexionada (b), esfera (c), retângulo (d), laço trançado (e) e fio (f).



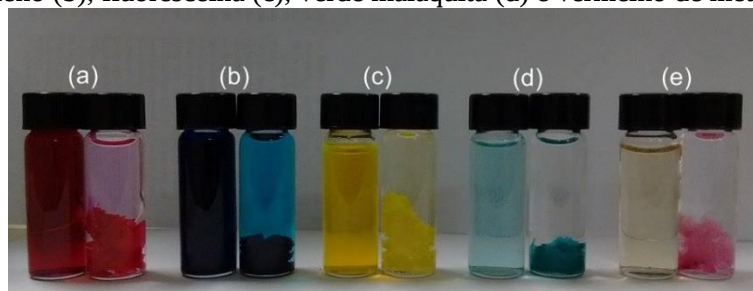
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 10. Imagem do PSJ-BR



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 11. Imagem da adsorção de diferentes corantes (0,001M) no PSJ-BR: rodamina (a), azul de metileno (b), fluoresceína (c), verde malaquita (d) e vermelho de metila (e).

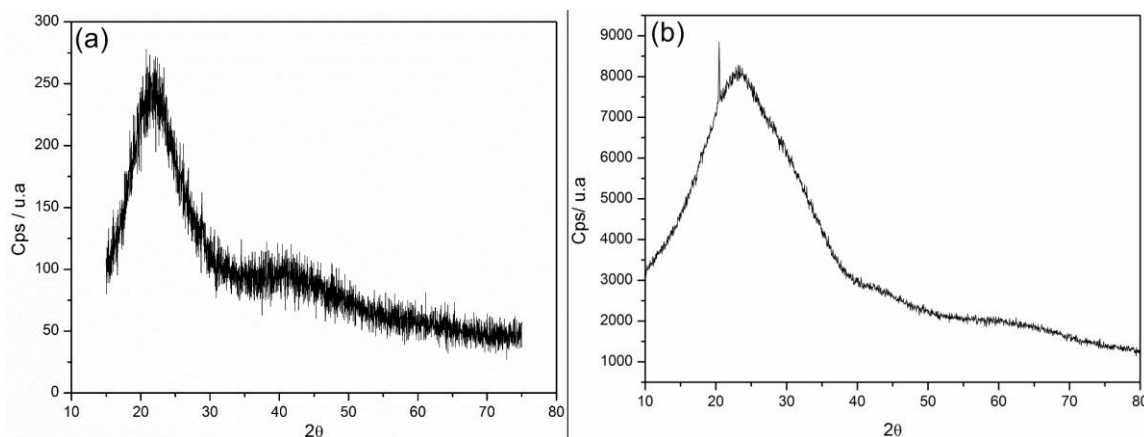


Fonte: elaborado pelo autor.

3.5 DIFRATOGRAMA DE RAIOS X PELO MÉTODO DO PÓ DOS POLÍMEROS PSJ-BR E PLIN-BR

A partir dos difratogramas de Raios-X do PLIN-BR (Figura 12-a) e PSJ-BR (Figura 12-b) é possível concluir que nos mesmos não apresentam indícios de cristalinidade. O que está de acordo com as análises de DSC, onde não é observado qualquer fusão dos polímeros, somente transição vítrea e relaxação estrutural, que permitem que o mesmo possa ser moldado em diferentes formas no caso do PLIN-BR.

Figura 12. Difratoograma de Raios X dos polímeros: PLIN-BR (a) e PSJ-BR (b).



Fonte: elaborado pelo autor.

3.6 TESTE DE RESISTÊNCIA A SOLVENTES

O PLIN-BR mostrou pouca resistência para solventes orgânicos polares, como pode ser visto na Tabela 1, entretanto mostrou grande resistência para o tolueno (solvente orgânico apolar) e água. Com isso é possível fazer uma escala de resistência, sendo: Tolueno > Água >

Acetato de etila > Etanol > Acetona = Tetraidrofurano = Metanol. Todavia, o PSJ-BR mostrou mais resistência aos solventes, somente o tetraidrofurano e o metanol conseguem solubilizar melhor o polímero, a escala de resistência segue a forma: Tolueno> Acetato de etila> Água> Acetona> Etanol> Metanol> Tetraidofurano.

Tabela 1. Porcentagem de resistência das amostras PLIN-BR e PSJ-BR polímero de linhaça em diferentes solventes.

Solvente	Resistência (%)	Resistência (%)
	PLIN-BR	PSJ-BR
Acetato de etila	75,26	95,43
Acetona	0	85,76
Água	83,84	90,19
Etanol	4,45	83,58
Metanol	0	9,68
Tetraidrofurano	0	0
Tolueno	98,89	99,98

4 CONCLUSÃO

A síntese dos polímeros PLI-BR e PSJ-BR segue os princípios da química verde e foi realizada de acordo com a patente BR 10 2016 01805-6,¹ mostrando-se eficiente e rápida, sendo uma ótima via sintética para obtenção de polímeros a partir da biomassa, como óleo de linhaça, óleo de soja e glicerol.

A partir das curvas TG/DTG foi possível determinar as estabilidades térmicas dos polímeros, sendo 160,0 °C para o PSJ-BR e 140,0 °C para o PLIN-BR, sendo que se decompõem em três etapas. As curvas DSC mostraram eventos térmicos referentes a desidratação e transição vítrea para o PSJ-BR e transição vítrea e transição secundária (83,3 °C) para o PLIN-BR, este último evento torna o polímero um fluído superviscoso.

Com os espectros de MIR foi possível evidenciar as bandas relevantes nos materiais de partida. Analisando as bandas referentes aos sítios reacionais, foi possível correlacionar os espectros obtidos com os que estão descritos na literatura e na patente.

As imagens de MEV mostram que o PLIN-BR não apresenta qualquer porosidade, tendo uma superfície homogênea, ao contrário do PSJ-BR que apresenta superfície irregular com poros. Os difratogramas de Raio X pelo método do pó mostram que ambos os polímeros não apresentam cristalinidade, evidenciando que o evento no DSC para o PLIN-BR trata-se mesmo de uma relação estrutural e não dá fusão do polímero.

O teste de resistência a solvente foi útil para estabelecer os melhores solventes para o preparo de soluções poliméricas, ambos os polímeros são totalmente solúveis em tetraidrofurano, e insolúveis em tolueno.

O polímero de óleo de linhaça apresenta características de um termoplástico, podendo ser moldado quando aquecido e permanecendo em sua forma quando resfriado, este pode ser utilizado em aplicações de moldagem e deve ser testado como polímero para impressoras 3D. O polímero de óleo de soja apresentou característica de termofixo e grande quantidade de poros, o mesmo foi testado como adsorvente de alguns corantes, mostrando resultados positivos, podendo assim ser usado como filtro e para tratamento de efluentes.

REFERÊNCIAS

1. ALARCON, R. T.; ALMEIDA, M. V.; BANNACH, G. Processo de obtenção de um biopolímero a partir do subproduto glicerol gerado na produção de biodiesel. 2016. (BR 10 2016 01805-6)
2. EREN, T.; KÜSEFOGLU, S. H.; WOOL, R. Polymerization of maleic anhydride-modified plants oils with polyols. *Journal of Applied Polymer Science*. V.90, p. 197-202, 2003.
3. CUPERSMID, L.; FRAGA, A. P. R.; ABREU, E. S.; PEREIRA, I. R. O. Linhaça: Composição química e efeitos biológicos. *Scientia*. v. 5, p.33-40, 2012.
4. LAZZARI, M.; CHIANTORE, O. Drying and oxidative degradation of linseed oil. *Polymers Degradation and Stability*. v. 65, p.303-313, 1999.
5. MENEGHETTI, S. M. P.; SOUZA, R. F.; MONTEIRO, A. L.; SOUZA, M. O. Substitution of lead catalysts by zirconium in the oxidative polymerization of linseed oil. *Progress in Organic Coatings*. v. 33, p.219-224, 1998.
6. MAULDIN, T. C.; HAMAN, K.; SHENG, X.; HENN, P.; LAROCK, R. C.; KESSLER, M. R. Ring-opening metathesis polymerization of a modified linseed oil with varying levels of crosslinking. *Polymer Chemistry*. v. 46, p.6851-6860, 2008.
7. CAKMAKLI, B.; HAZER, B.; TEKIN, I. O.; KIZGUT, S.; KOKSAL, M.; MENCELOGLU, Y. Synthesis and characterization of polymeric linseed oil grafted methyl methacrylate or styrene. *Macromolecules Bioscience*. v. 7, p.649-655, 2004.
8. FERRI, J. M.; GARCIA, D. G.; NACHER, L. S.; FENOLLAR, O.; BALART, R. The effect of maleinized linseed oil (MLO) on mechanical performance of poly(lactic acid)-Thermoplastic starch (PLA-TPS) blends. *Carbohydrate Polymers*. v. 147, p.60-68, 2016.
9. HASSEB, M. T.; HUSSAIN, M. A.; YUK, S. H.; BASHIR, S.; NAUMAN, M. Polysaccharides based on superabsorbent hydrogel from linseed: Dynamic swelling, stimuli responsive on-off switching and drug release. *Carbohydrate Polymers*. v. 136, p.750-756, 2016.
10. PREZA, E. A.; BECERRIL, D. C.; SANTIAGO, E. V.; LÓPEZ, S. H. Sweet polymers: Synthesis and characterization of xyitol-based epoxidized linseed oil resins. *European Polymer Journal*. v. 75, p.539-551, 2016.
11. DENG, Y.; PARAKEVAS, D.; TIAN, Y.; ACKER, K. V.; DEWULF, W.; DUFLOU, J. R. Life cycle assessment of a flax-fibre reinforced epoxidized linseed oil composite with a flame retardant for electronic applications. *Journal of Cleaner Production*. v. 133, p.427-438, 2016.
12. KAYALVIZHI, M.; VAKEES, E.; SURESH, J.; ARUN, A. Synthesis and characterization of polyurethane-urea-amide based on functionalized polystyrene. *Designed Monomers and Polymers*. v. 18, p.734-744, 2015.
13. American Society for Testing and Materials – ASTM. ASTM-E1356: Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperatures by Differential Calorimetry, 2014.

14. ALMEIDA, M. V.; ALARCON, R. T.; BANNACH, G. Synthesis and thermal studies of new soybean and grape seed oil-based polymers: Clean and efficient pathway using green Chemistry principles. *Brazilian Journal of Thermal Analysis*. V.5, p. 16-20, 2016.
15. ALARCON, R. T.; HOLANDA, B. B. C.; OLIVEIRA, A. R.; MAGDALENA, A. G.; BANNACH, G. Produção e caracterização de um novo polímero termoplástico a partir do óleo de linhaça e glicerol seguindo os princípios da química verde. *Revista Virtual de Química*. V.9, p. 163-175, 2017.
16. SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 7º Ed.; Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora; 2007.

Anexo A

Journal of Thermal Analysis and Calorimetry
<https://doi.org/10.1007/s10973-018-7055-8>



Dimethacrylate polymers with different glycerol content

Thermal study, degree of conversion, and morphological features

Rafael Turra Alarcon¹ · Caroline Gaglieri¹ · Gilbert Bannach¹

Received: 19 August 2017 / Accepted: 3 February 2018
© Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2018

Abstract

The objectives of this study were to verify thermal properties, degree of conversion, and morphological features of several dimethacrylate polymers with different glycerol content and obtain the better proportion system to decrease cost of final polymer. These polymers were synthesized by photopolymerization, which has economic and ecological advantages. The glycerol can be used as a coinitiator in photopolymerization and has the advantage of being inexpensive and non-toxic; thus, it is in the scope of the green chemistry principles. Simultaneous thermogravimetry–differential thermal analysis and derivative thermogravimetric, differential scanning calorimetry, middle infrared spectroscopy, and scanning electronic microscopy were used to determine thermal properties, degree of conversion, and morphological characteristics of polymers obtained. The thermoanalytical results showed that glycerol addition in the dimethacrylate system caused few modifications in the thermal stability of the polymer and thermal events when compared with pure polymers (without glycerol). Two dimethacrylate systems (UDMA/glycerol and Bis-GMA/glycerol) showed good results for conversion degree and morphological aspects when compared with pure systems.

Keywords Photopolymerization · Dimethacrylates · Thermal analysis · Glycerol · Conversion degree

Introduction

Photocuring techniques of polymerization are interesting due to their ease of synthesis, economic and ecological benefits, fast curing, low energy demand, ability to perform at room temperature, low toxicity, and relatively inexpensive cost, when compared to common thermal methods for polymerization [1–8]. All these advantages are in agreement with the green chemistry principles [9, 10]. This type of polymerization is widely used to obtain new materials, such as biomaterials, coatings, optical materials, and composites [6, 11–16]. Dimethacrylate monomers are easily polymerized by radical systems and have broad

applicability. The following monomers are used: diurethane dimethacrylate (UDMA), triethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA), bisphenol a glycerolate (Bis-GMA), and bisphenol a ethoxylate (Bis-EMA); these are the most used monomers to produce biomaterials and in industry. The two-component (Type II) method is the most widely used in photopolymerization (polymerization by UV or visible light), applying camphorquinone as initiator and coinitiators such as ethyl-*p*-dimethylaminobenzoate, which can be combined with glycerol [17–20], which is a non-toxic compound and is considered as “generally recognized as safe” (GRAS) [21].

Thermoanalytical techniques such as simultaneous thermogravimetry–differential thermal analysis (TG–DTA) and differential scanning calorimetry (DSC) are used in order to determine their thermal stability, degradation steps, glass transition, melt, and polymer temperature cure in other works [22–24]. To verify the extent to which polymerization occurs when using different ratios of glycerol in the dimethacrylate systems, middle infrared spectroscopy (MIR) could be used [17–20]. Scanning

Electronic supplementary material The online version of this article (<https://doi.org/10.1007/s10973-018-7055-8>) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ Gilbert Bannach
gilbert@fc.unesp.br

¹ Chemistry Department, School of Science, São Paulo State University (UNESP), Bauru, SP 17033-260, Brazil

Anexo B

J Therm Anal Calorim
DOI 10.1007/s10973-017-6094-x



Use of curcumin and glycerol as an effective photoinitiating system in the polymerization of urethane dimethacrylate

Deborah Stolte Bezerra Lisboa de Oliveira¹ · Luiza Stolte Bezerra Lisboa de Oliveira¹ · Rafael Turra Alarcon² · Bruno Barreto da Cunha Holanda² · Gilbert Bannach²

Received: 18 October 2016 / Accepted: 7 January 2017
© Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2017

Abstract The objectives of this study were to verify the viability of the photoinitiating system using curcumin as a photoinitiator and glycerol as a coinitiator, to analyze the thermal and morphological features of the polymers produced, and finally evaluate the possibility of removing toxic Ethyl-*p*-dimethylaminobenzoate from the photoinitiating system. Curcumin, an orange–yellow dye extracted from the rhizoids of the plant *Curcuma longa*, is known to be a common photosensitizer, and the type II photoinitiating system consisting of a dye and an amine is long known to be effective. In recent years, the production of biodiesel has increased, and consequently, so has the generation of its main by-product, glycerol. Thus, it becomes necessary to study ways to incorporate glycerol into products. Using thermoanalytical methods (Thermogravimetry, Differential Thermal Analysis, and Differential Scanning Calorimetry), Middle Infrared Spectroscopy, and Scanning Electronic Microscopy, it was possible to assess the thermal and morphological characteristics of the polymers produced, and compare whether the presence or lack of tertiary amine, as well as the addition of different molar ratios of glycerol, had any significant impact on these characteristics. Results suggested that neither the

removal of tertiary amine nor the addition (in different proportions) of glycerol affected the thermal stability of the polymers. Also, removing the tertiary amine enhanced the total conversion degree of the polymers.

Keywords Photopolymerization · Curcumin · Thermal analysis · Glycerol · Conversion degree

Introduction

In recent years, the area of polymer studies has become increasingly important to our society due to the broad range of materials that polymers can replace in the areas of engineering, pharmaceuticals, medicine, automobiles, and textiles [1]. In the case of photocurable polymers, that is, those that are hardened through photoinduction, for instance, polymers are useful as coatings, paints, adhesives, composites, holographic devices, and optical elements [2]. Equally important in this scenario are the economic and environmental advantages presented by polymers, particularly those synthesized from industrial wastes that would otherwise be left untreated, such as glycerol [1].

Photocuring techniques of polymerization are convenient because they provide fast curing, demand low energy, can be performed at room temperature, have low toxicity and are relatively inexpensive, when compared to the usual thermal methods of polymerization [1, 3]. In the 1970s, ultraviolet (UV) radiation began to be employed as a curing source in coating industries. On the following decades, however, there was an increasing urge to develop techniques of polymerization and photoinitiating systems (PIS) for use with visible light [2], as this spectrum is expected to be safer and more efficient than UV radiation [4]. Among the substances that work well as photoinitiators (PI) in the

Electronic supplementary material The online version of this article (doi:10.1007/s10973-017-6094-x) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ Gilbert Bannach
gilbert@fc.unesp.br

¹ College of Engineering, University of South Florida, Tampa, FL 33620, USA

² Chemistry Department, College of Science, UNESP – Univ. Estadual Paulista, Bauru, São Paulo 17033-260, Brazil

Anexo C

Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2017, 119, 1600515

1600515 (1 of 6)

Research Article

Synthesis and thermal study of polymers from soybean, sunflower, and grape seed maleinated oil

Rafael Turra Alarcon, Marcos Vinícius de Almeida, Daniel Rinaldo and Gilbert Bannach

São Paulo State University (UNESP), School of Sciences, Chemistry Department, 17033-260 Bauru, SP, Brazil

This paper presents the synthesis of some polymers from maleinated vegetable oils (soybean, sunflower, and grape seed) and glycerol. First, all the vegetable oils were previously maleinated with maleic anhydride, then, the maleinated oils were esterified with glycerol to obtain the polymers; the synthetic route is simple and not use organic solvents, the results indicate that the synthesis was effortless and use inexpensive reagents, such as vegetable oils, maleic anhydride, and glycerol. These polymers could be applied in the area of adhesives and waterproofing materials. The results obtained by TGA-DTA and DSC data showed that these polymers had different thermal behaviors, which is related to the different quantity of unsaturated fatty acids in each oil structure. Finally, the FTIR and ¹H-NMR analysis help to clarify the polymers structure and the reaction sites: hence, it was possible to propose a reaction mechanism and the structure.

Practical applications: The polymer synthesis of each vegetable oil was similar in time and process; however, the final product presented different physical characteristics. The results obtained by TGA-DTA and DSC data showed that these polymers had different thermal behaviors, which is related by different quantity of unsaturated fatty acids in each oil structure. Finally, the FTIR and ¹H-NMR analysis help to clarify the polymers structure and the reaction sites: hence, it was possible propose a reaction mechanism and the structure. The results indicate that the synthesis was effortless and use inexpensive reagents, such as vegetable oils, maleic anhydride, and glycerol. These polymers could be applied in the area of adhesives and waterproofing materials.

Keywords: Glycerol / Grape seed oil / Maleinated vegetable oils / Polymers / Thermal studies / Vegetable oil-based

Received: December 13, 2016 / Revised: April 10, 2017 / Accepted: May 16, 2017

DOI: 10.1002/ejlt.201600515



Supporting information available online <https://doi.org/10.1002/ejlt.201600515>

1 Introduction

Global petroleum reserves are being depleted. Apart from being used as fuel, these reserves also provide raw materials for various polymers that are used on a daily basis. Thus, it is of fundamental importance to carry out research on ways to replace petroleum derivatives. Throughout the world, there

has already been research regarding the transformation of biomass into raw materials for polymers [1]. One of the raw materials from biomass is vegetable oil, which can be polymerized through various reactions such as epoxidation (the formation of urethane and amination, the formation of polyalcohols), oxidation, the Diels–Alder reaction, imidation, the addition of sulfide, the addition of the acrylic group, etc. [1–4]. A viable alternative where these concepts can be explored is through the polymerization of vegetable oils using maleic anhydride and glycerol. Glycerol is a residue from the biodiesel industry and consequently its use as a monomer for new polymers follows the principles of green chemistry (waste prevention, low toxicity compound reaction, no use of solvents, use of renewable substances, catalysis use, accident prevention, and chemical safe [5]). Furthermore, every 90 m³ of biodiesel that is industrially produced generates about 10 m³ of glycerol. Thus, there is an immense quantity of this product to be used as a raw

Correspondence: Dr. Gilbert Bannach, São Paulo State University (UNESP), School of Sciences, Chemistry Department, 17033-260 Bauru, SP, Brazil

E-mail: gilbert@fc.unesp.br

Fax: +55 14 3103 9820

Abbreviations: ¹H-NMR, nuclear magnetic resonance; DSC, differential scanning calorimetry; DTA, differential thermal analysis; FTIR, fourier transform infrared spectroscopy; PSF, polymer of sunflower oil; PSO, polymer of soybean oil; PGS, polymer of grape seed oil; TGA, thermogravimetric analysis

Anexo D



SYNTHESIS AND THERMAL STUDIES OF NEW SOYBEAN AND GRAPE SEED OIL-BASED POLYMERS: CLEAN AND EFFICIENT PATHWAY USING GREEN CHEMISTRY PRINCIPLES

Marcos Vinicius de Almeida¹, Rafael Turra Alarcon¹, Gilbert Bannach^{*1}

¹ College of Sciences, UNESP – Sao Paulo State University, Department of Chemistry, SP - Brazil;

* gilbert@fc.unesp.br

Accepted 23/08/2016
Published in 01/10/2016

Keywords

vegetable oil based polymers
green chemistry
Thermal analysis

DOI 10.18362/bjta.v5.i1.3

ABSTRACT

This paper describes the synthesis of polymers from glycerol and vegetable oils as soybean and grape seed, synthesized following the principles of Green Chemistry. Simultaneous Thermogravimetric Analysis – Differential Thermal Analysis (TG-DTA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) were employed to evaluate the thermal decomposition, thermal stability, oxidation, glass transition and crystallization processes. Hence it was possible to verify that they have glass transition near to room temperature. Therefore these polymers may be used such as chemical slow release agents triggered by temperature and thermal security tags.

Introduction

The using of polymers in the modern society is evident and has a huge importance nowadays, however the benefit of these materials and their negatives effects are connected [1]. The irregular and bad disposal, production using raw material of no renewable resources as petroleum; and high time of degradation are just some of the problems associated to these materials. Thus, the polymers are one of the biggest environmental polluters in this century [1-3]. Against these damaging tissues, some alternatives are arising, as development of products using cleaner technologies and products that have more degradability. Due to these products are environmentally friendly and sustainable, thus this type of development follows some purposes and requirements reported in articles and assumptions around the whole world [3].

In this point of view, the Green Chemistry, as well as reuse of industrial by products or products of

natural resources, has been gaining importance as a sustainable alternative against the traditional unsustainable method [4-8].

The thermal analysis may provide some data as thermal decomposition, thermal stability, oxidation, glass transition and crystallization processes, therefore a more accurate understanding of characteristics of these polymers [9-11].

Glycerol, vegetable oils and compounds of natural resources, has been reported in literature as substitutes of petroleum compounds. They are inexpensive, plentiful, renewable and show high degradability, then they are good choice for the polymer production [12].

Materials and methods

The reagents used were glycerol 99.0 % (Merck), maleic anhydride (Aldrich), and soybean and grape seed oil (Aldrich).

Anexo E



Revista Virtual de Química

ISSN 1984-6835



Artigo

Produção e Caracterização de um Novo Polímero Termoplástico a partir do Óleo de Linhaça e Glicerol Seguindo os Princípios da Química Verde

Alarcon, R. T.; Holanda, B. B. C.; Oliveira, A. R.; Magdalena, A. G.; Bannach, G.*

Rev. Virtual Quim., 2016, 9 (1), 163-175. Data de publicação na Web: 21 de novembro de 2016

<http://rvq.sbg.org.br>

Production and Characterization of the New Thermoplastic Polymer by Linseed Oil and Glycerol Following Green Chemistry Principles

Abstract: This paper presents the synthesis of polymer from biomass (linseed oil and glycerol) aiming at green chemistry, environmental sustainability with low cost. The polymer has thermoplastic characteristics. The thermal characterization were performed by thermoanalytical techniques: Simultaneous Thermogravimetric-Differential Thermal Analysis and Derivative Thermogravimetric (TG-DTA/DTG), Differential Scanning Calorimetry (DSC). To complete the thermoanalytical data, further studies were used such as Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction by the powder method (XRPD), inherent viscosity, density and Solvent Resistivity.

Keywords: Biomass; Thermoplastic Polymer; Green Chemistry.

Resumo

Este trabalho apresenta a síntese de um polímero a partir da biomassa, óleo de linhaça e glicerol aplicando-se os conceitos da química verde e com baixo custo. O polímero possui características termoplásticas e a caracterização térmica foi realizada usando-se de técnicas termoanalíticas: Termogravimetria-Análise Térmica Diferencial simultâneas e Termogravimetria Derivada (TG-DTA/DTG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Para complementar os estudos termoanalíticos foram utilizados a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Difractometria de raios X pelo método do pó (DRXP), viscosidade inerente, densidade e resistência a solventes.

Palavras-chave: Biomassa; Polímero Termoplástico; Química Verde.

* Universidade Estadual Paulista, Laboratório de Análise Térmica e Polímeros, Departamento de Química, Vargem Limpa, 17033-360, Bauru-SP, Brasil.

✉ gilbert@fc.unesp.br

DOI: [10.21577/1984-6835.20170013](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170013)