

Larissa da Silva Laurentino

**SÍNTESE DE MONÔMEROS DERIVADOS DO ÓLEO DE  
MAMONA E COPOLIMERIZAÇÃO EM MEIO  
HETEROGÊNEO VIA RADICAIS LIVRES**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Claudia Sayer

Coorientadores:

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Cristiane da Costa Bresolin

Prof. Dr. Pedro Henrique Hermes de Araújo

Florianópolis  
2015

Ficha de identificação da obra elaborada pela autora, através do  
Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Laurentino, Larissa da Silva

Síntese de monômeros derivados do óleo de mamona e copolimerização em meio heterogêneo via radicais livres [Dissertação]/ Larissa da Silva Laurentino; orientadora, Claudia Sayer; coorientadora, Cristiane da Costa Bresolin, coorientador, Pedro H. H. de Araújo/ - Florianópolis, SC, 2015.

**136 p.**

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Óleo de mamona. 3 Síntese de monômero. 4 Polimerização em miniemulsão. 5. Polimerização em emulsão. I. Sayer, Claudia. II. Costa, Cristiane Bresolin. III Araújo, Pedro Henrique Hermes de. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Larissa da Silva Laurentino

**SÍNTESE DE MONÔMEROS DERIVADOS DO ÓLEO DE  
MAMONA E COPOLIMERIZAÇÃO EM MEIO  
HETEROGÊNEO VIA RADICAIS LIVRES**

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre em Engenharia Química”, e aprovada em sua forma final pelo Programa Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 16 outubro de 2015

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Claudia Sayer  
Orientadora

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Cristiane da Costa Bresolin  
Coorientadora

---

Prof. Dr. Pedro Henrique H. de Araújo  
Coorientador

---

Prof. Dr<sup>ª</sup>. Cíntia Soares  
Coordenadora do Programa

**Banca examinadora**

---

Prof. Dr. Fabricio Machado Silva  
IQ/UnB

---

Prof. Dr. Marco Di Luccio  
EQA/UFSC

---

Dr.<sup>a</sup> Aleksandra Valério  
EQA/UFSC

Florianópolis, 16 de outubro de 2015.



Aos meus pais, pelo apoio incondicional.



## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais, Laurentino e Selma, por todo amor, dedicação e apoio incondicional, sem vocês nada disso seria possível. E as minhas irmãs por toda amizade, união e carinho.

A toda minha família que sempre estiveram ao meu lado.

Ao meu namorado, Andrey, pelo carinho, amor e paciência.

À Aline, Nilva e Silaine por toda amizade.

Aos colegas do Laboratório de Controle e Processos de Polimerização (LCP), em especial o grupo de miniemulsão, pelo apoio, pela troca de conhecimentos, amizade.

Ao Anderson Medeiros do Laboratório de Materiais e Combustíveis da Universidade de Brasília (IQ/UnB) pela contribuição no desenvolvimento desse trabalho.

Aos meus orientadores, Claudia Sayer, Cristiane da Costa Bresolin e Pedro Henrique Hermes de Araújo, pela oportunidade de desenvolver esse trabalho, por toda ajuda concedida, pela dedicação e conhecimento.

Ao Laboratório de Propriedades Físicas dos Alimentos (PROFI) pelas análises de DSC.

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, pela oportunidade proporcionada.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.





## RESUMO

O óleo de mamona, um recurso renovável, foi utilizado no presente trabalho para produzir materiais poliméricos. A partir do óleo de mamona foram obtidos o ácido ricinoleico e ricinoleato de metila. Posteriormente, foi realizada a modificação estrutural dos ácidos graxos, onde a mono-insaturação presente nestas estruturas foi utilizada para realizar a síntese. A insaturação foi, primeiramente, epoxidada utilizando ácido perfórmico, e o material intermediário foi modificado utilizando ácido acrílico, para formar acrilatos, ácido ricinoleico acrilado (ARA) e ricinoleato de metila acrilato (AMR). Estes acrilatos podem ser polimerizados via radicais livres e, neste sentido, foram realizadas copolimerizações em emulsão e em miniemulsão, sendo formados por ARA/metacrilato de metila (MMA) e, também, por AMR/MMA. Os resultados mostram que, através das reações de polimerização em emulsão e miniemulsão foi possível obter partículas poliméricas submicrométricas com diferentes tamanhos, onde, para maiores concentrações de biomônmeros foram obtidos maiores diâmetro médio das partículas, entretanto, todos os látices se mantiveram estáveis durante um longo período de armazenamento. Adicionalmente, foi possível preparar polímeros com uma ampla faixa de massas molares médias em massa ( $M_w$ ) e temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) à medida que se alterava as concentrações dos comônmeros ARA e AMR em relação ao MMA. Também foram obtidos copolímeros reticulados, através do aumento da conversão do ARA e AMR. Estas características tornam os copolímeros candidatos atraentes para utilização como adesivos.

**Palavras-chave:** Óleo de mamona. Síntese de monômero. Polimerização em miniemulsão. Polimerização em emulsão.



## ABSTRACT

Castor oil, a renewable resource, was used in this study to produce polymeric materials. From the castor oil ricinoleic acid and methyl ricinoleate were obtained. Subsequently, the structural modification of the fatty acids was performed. The unsaturation was first epoxidized using performic acid, and the intermediate material was further modified using acrylic acid to form acrylates, acrylated ricinoleic acid (ARA) acrylate and methyl ricinoleate (AMR). These acrylates can be polymerized by free radicals and, in this sense, copolymerizations were carried out in emulsion and in miniemulsion involving the monomers ARA/methyl methacrylate (MMA) and also AMR/MMA. Results show that carrying out emulsion and miniemulsion polymerizations it was possible to obtain submicron polymeric particles of different sizes, that the particle size increased with the fraction of biomonomer, , and that all latexes were stable over a long storage period. In addition, it was possible to prepare polymers with broad ranges of weight average molar masses ( $M_w$ ) and glass transition temperatures ( $T_g$ ) as the concentrations of comonomer (MMA) and ARA or AMR were altered. Crosslinked copolymers were also obtained by increasing the conversion of ARA and AMR. These features turn these copolymers attractive candidates for use as adhesives.

**Keywords:** Castor oil. Monomer synthesis. Miniemulsion polymerization. Emulsion polymerization.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura de um triglicerídeo, constituído por três ácidos graxos ligados a um centro de glicerol, onde R1, R2 e R3 representam as cadeias carbônicas de ácidos graxos.....	33
Figura 2. Estrutura geral de uma molécula de triglicerídeo e as diferentes funcionalidades são mostradas com os números correspondentes: (1) uma ligação dupla, (2) carbonos alílicos, (3) grupo éster e (4) carbono alfa. ....	35
Figura 3. Reação típica de esterificação, no qual R representa as cadeias carbônicas de ácidos graxos e R1 representam radicais hidrocarbonetos. ....	36
Figura 4. Reação típica de transesterificação, onde R representa as cadeias carbônicas de ácidos graxos e R1 representam radicais hidrocarbonetos.....	37
Figura 5. Mecanismo da reação de epoxidação com o uso de ácido perbórmico. ....	38
Figura 6. Mecanismo da reação de acrilção de óleos epoxidados catalisada por ácido, podendo resultar a formação de triglicerídeos epoxidados, ou ésteres metílicos epoxidados ou em ácidos graxos epoxidados. ....	40
Figura 7. Estrutura dos principais ácidos graxos de óleo de mamona: (1) ácido ricinoleico, (2) ácido oleico, (3) ácido linoleico, (4) ácido linolênico. ....	41
Figura 8. Diagrama esquemático dos mecanismos de nucleação de partículas. I) nucleação micelar; II) nucleação homogênea e III) nucleação de gotas (desprezível nas polimerizações em emulsão). ....	45
Figura 9. Representação dos intervalos de um processo de polimerização em emulsão em batelada. ....	46
Figura 10. Esquema do processo de polimerização via miniemulsão. ....	48
Figura 11. Fluxograma das etapas de modificação do óleo de mamona. ....	52
Figura 12. Reação de saponificação do óleo de mamona. ....	54
Figura 13. Reação de acidificação do ricinoleato de sódio levando à formação do ácido ricinoleico.....	54
Figura 14. Reação de esterificação do ácido ricinoleico formando ricinoleato de metila. ....	55
Figura 15. Reação de transesterificação do óleo de mamona formando ricinoleato de metila. ....	56
Figura 16. Representação do mecanismo da reação de formação do perácido orgânico (a), seguido da reação de epoxidação (b) e obtendo o composto ácido ricinoleico epoxidado (c) e o ricinoleato de metila epoxidado (d). ....	57
Figura 17. Esquema do mecanismo de reação de incorporação do ácido acrílico ao anel oxirânico (a), formando o ácido ricinoleico acrilado (ARA) (b) e do ricinoleato de metila acrilado (AMR-E e AMR-T) (c). ....	59
Figura 18. Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do óleo de mamona com a estrutura da molécula de triricinoleína e as identificações dos sinais referentes aos hidrogênios. ....	61
Figura 19. Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do ácido ricinoleico (a), ácido ricinoleico epoxidado (b) e ácido ricinoleico acrilado (c) – Rota I. ....	64

Figura 20. Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do ricinoleato de metila (a), ricinoleato de metila epoxidado (b) e ricinoleato de metila acrilado (c) – Rota II. ....	66
Figura 21. Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do óleo de mamona transesterificado (a), ricinoleato de metila epoxidado (b) e ricinoleato de metila acrilado (c) - Rota III. ....	67
Figura 22. Espectros de Infravermelho das amostras do óleo de mamona (a), ácido ricinoleico (b) ácido ricinoleico epoxidado (c) e ácido ricinoleico acrilado (d) – Rota I. ....	72
Figura 23. Espectros de Infravermelho das amostras ácido ricinoleico (a), ricinoleato de metila obtido por esterificação (b), ricinoleato de metila epoxidado (c) e ricinoleato de metila acrilado (d) – Rota II. ....	74
Figura 24. Espectros de Infravermelho das amostras de óleo de mamona(a), óleo de mamona transesterificado (b), ricinoleato de metila epoxidado (c) e ricinoleato de metila acrilado (d) – Rota III.....	74
Figura 25. Curvas de DSC para os biomônômeros: ácido ricinoleico acrilado (ARA) (a), ricinoleato de metila acrilado obtido por esterificação (AMR-E) (b) e por transesterificação (AMR-T) (c), com velocidades de aquecimento de 20 °C/min. ....	77
Figura 26. Fluxograma do processo de copolimerização BM-MMA em miniemulsão. ....	82
Figura 27. Curva de calibração do metacrilato de metila (MMA). ....	84
Figura 28. Evolução da conversão global, obtida por gravimetria, durante as copolimerizações em miniemulsão com diferentes concentrações de biomônômero ARA e MMA.....	89
Figura 29. Evolução do diâmetro médio das partículas durante as copolimerizações em miniemulsão com diferentes concentrações de biomônômero ARA e MMA.....	89
Figura 30. Evolução da conversão fracionada do MMA, durante as copolimerizações em miniemulsão com diferentes concentrações de biomônômero ARA e MMA.....	91
Figura 31. Evolução da conversão fracionada do ARA, durante as copolimerizações em miniemulsão com diferentes concentrações de biomônômero ARA e MMA.....	92
Figura 32. Evolução de composição do copolímero durante a copolimerização em miniemulsão ARA 40 %.....	93
Figura 33. Evolução de composição do copolímero durante a copolimerização em miniemulsão ARA 60 %.....	94
Figura 34. Evolução de composição do copolímero durante a copolimerização em miniemulsão ARA 80 %.....	94
Figura 35. Distribuições das massas molares dos copolímeros (ARA-MMA) obtidos nas reações de copolimerização em miniemulsão.....	96
Figura 36. Esquema proposto do local da ramificação durante a reação de polimerização. R1 representa a porção alifática do ARA. As cadeias longas representam o polímero já formado. ....	99

Figura 37. Evolução da conversão global, obtida por gravimetria, durante as copolimerizações em miniemulsão com diferentes concentrações de biomonomero AMR e MMA. ....	100
Figura 38. Evolução do tamanho médio das partículas durante as copolimerizações em miniemulsão com diferentes concentrações de biomonomero AMR e MMA. ....	101
Figura 39. Evolução da conversão fracionada do MMA, obtida por cromatografia gasosa, durante as copolimerizações em miniemulsão com diferentes concentrações de biomonomero AMR e MMA. ....	103
Figura 40. Evolução da conversão fracionada do AMR, obtida por diferença entre a conversão global e a conversão do MMA, durante as copolimerizações em miniemulsão com diferentes concentrações de biomonomero AMR e MMA. ....	104
Figura 41. Evolução de composição do copolímero durante a copolimerização em miniemulsão AMR-E 60 %. ....	105
Figura 42. Evolução de composição do copolímero durante a copolimerização em miniemulsão AMR-E 80 %. ....	105
Figura 43. Evolução de composição do copolímero durante a copolimerização em miniemulsão AMR-T 60 %. ....	106
Figura 44. Evolução de composição do copolímero durante a copolimerização em miniemulsão AMR-T 80 %. ....	106
Figura 45. Distribuições das massas molares dos copolímeros (AMR-MMA) obtidas nas reações de polimerização em miniemulsão. ....	107
Figura 46. Fluxograma do processo de preparação e polimerização das emulsões. ....	113
Figura 47. Evolução da conversão global, obtida por gravimetria, durante as copolimerizações em emulsão com diferentes concentrações de biomonomero ARA e MMA. ....	116
Figura 48. Evolução da conversão fracionada do MMA, obtida por cromatografia gasosa, durante as copolimerizações em emulsão com diferentes concentrações de biomonomero ARA e MMA. ....	118
Figura 49. Evolução da conversão fracionada do ARA, obtida por diferença entre a conversão global e a conversão do MMA durante as copolimerizações em emulsão com diferentes concentrações de biomonomero ARA e MMA. ....	119
Figura 50. Evolução de composição do copolímero durante a copolimerização em emulsão ARA 40 %. ....	120
Figura 51. Evolução de composição do copolímero durante a copolimerização em emulsão ARA 60 %. ....	121
Figura 52. Evolução de composição do copolímero durante a copolimerização em emulsão ARA 80 %. ....	121
Figura 53. Distribuições das massas molares dos copolímeros (ARA-MMA) das copolimerizações em emulsão. ....	122





## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição de óleo de mamona.....	42
Tabela 2. Mecanismo cinéticos da polimerização via radicais livres.....	43
Tabela 3. Caracterização oleoquímica do óleo de mamona .....	63
Tabela 4. Bandas e atribuições obtidas em cada etapa da síntese dos biomônômeros.....	76
Tabela 5. Formulações das polimerizações em miniemulsão utilizando o biomônômero ARA.....	80
Tabela 6. Formulações das polimerizações em miniemulsão utilizando o biomônômero AMR-E e AMR-T.....	80
Tabela 7. Conversão global ( $X_{global}$ ), diâmetro médio em intensidade das gotas ( $D_g$ ) e partículas final ( $D_{p_{final}}$ ), dispersão final ( $PdI_{final}$ ) obtidos durante as copolimerizações em miniemulsão com diferentes concentrações de biomônômero ARA e MMA.....	90
Tabela 8. Massa molar média ( $M_w$ ), número médio de massa molar ( $M_n$ ), dispersão ( $\mathcal{D}$ ), temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e o teor de gel do polímero final obtido através da polimerização em miniemulsão com diferentes concentrações de biomônômero ARA e comonômero MMA.....	97
Tabela 9. Conversão global ( $X_{global}$ ), diâmetro médio em intensidade das gotas ( $D_g$ ) e partículas final ( $D_{p_{final}}$ ), dispersão final ( $PdI_{final}$ ) obtidas durante as copolimerizações em miniemulsão com diferentes concentrações de biomônômero AMR e MMA.....	102
Tabela 10. Massa molar média ( $M_w$ ), número médio de massa molar ( $M_n$ ), dispersão ( $\mathcal{D}$ ), temperatura de transição vítrea do polímero final obtido das polimerizações em miniemulsão com diferentes concentrações de biomônômero AMR e comonômero MMA.....	108
Tabela 11 Formulações dos ensaios de polimerização em emulsão utilizando o biomônômero ARA .....	112
Tabela 12. Conversão global ( $X_{global}$ ), diâmetro médio das partículas final ( $D_{p_{final}}$ ), dispersão final ( $PdI_{final}$ ) obtidas durante as reações de polimerização em emulsão com diferentes concentrações de biomônômero ARA e MMA.....	117
Tabela 13. Massa molar média ponderal ( $M_w$ ), massa molar média numérica ( $M_n$ ), dispersão ( $\mathcal{D}$ ), temperatura de transição vítrea do polímero final obtido das polimerizações em emulsão com diferentes concentrações de biomônômero ARA e comonômero MMA.....	123



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIBN	2,2'-azo-bis-isobutironitrila
AMR-E	Ricinoleato de metila acrilado obtido por esterificação
AMR-T	Ricinoleato de metila acrilado obtido por transesterificação
ASTM	<i>American Society for Tests and Materials</i> – Sociedade Americana de padronização de testes e materiais
ARA	Ácido ricinoleico acrilado
BM	Biomonômero
CMC	Concentração micelar crítica
DLS	<i>Dynamic Light Scattering</i> - Espalhamento Dinâmico de Luz
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
FN	Fator de normalização
FTIR	Infravermelho com Transformada Fourier
GC	Cromatografia Gasosa
GPC	<i>Gel Permeation Chromatography</i> - Cromatografia de Permeação em Gel
HCl	Ácido clorídrico
HD	Hexadecano
HPLC	High Performance Liquid Chromatography – Cromatografia Líquida de Alto Desempenho
KPS	Persulfato de Potássio
MMA	Metacrilato de Metila
PdI	Dispersão do tamanho de partículas determinada por DLS.
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
RMN	Ressonância magnética nuclear
SLS	Lauril sulfato de sódio
THF	Tetrahidrofurano







## LISTA DE SÍMBOLOS

$A_{R-O}$	Área da integral do grupo vinílico
$CH_2Cl_2$	Cloreto de metileno
$CH_3OH$	Álcool metílico
$C_3H_4O_2$	Ácido acrílico
$C_6H_4(OH)_2$	Hidroquinona
$CH_2O_2$	Ácido fórmico
$C_6H_5CH_3$	Tolueno
$C_2H_6O$	Éter etílico
$D_p$	Diâmetro médio das partículas (nm)
$D_{p_{final}}$	Diâmetro médio final das partículas (nm)
$D_g$	Diâmetro médio das gotas (nm)
$\mathcal{D}$	Dispersão das massas molares
Hid	Hidroquinona
$H_2O$	Água
$H_2O_2$	Peróxido de hidrogênio
$H_2SO_4$	Ácido sulfúrico
$k_d$	Constante da taxa de decomposição do iniciador ( $s^{-1}$ )
$k_{iM}$	Constante da taxa de iniciação ( $cm^3/mol.s$ )
$k_p$	Constante cinética de propagação dos radicais poliméricos ( $cm^3/mol.s$ )
$k_{tc}$	Constante cinética de terminação por combinação ( $cm^3/mol.s$ )
$k_{td}$	Constante cinética de terminação por desproporcionamento ( $cm^3/mol.s$ )
LA	Massa de látex adicionada ao tubo de Falcon
$M_A$	Massa do monômero A no reator
$m_A$	Massa da amostra
$M_A$	Massa do comonômero no tubo de Falcon
$M_B$	Massa do biomonômero no tubo de Falcon
$MgSO_4$	Sulfato de magnésio
Mn	Massa molar numérica média
$M_{vn}$	Massa de MMA no vial (calculada a partir da curva de calibração)
$M_{lvn}$	Massa de látex no vial
$m_{tL}$	Massa total de látex (massa dos monômeros + sólidos não poliméricos + água alimentada)
$m_{mA}$	Massa de MMA alimentado
$M_{PBM}$	Massa do polímero do biomonômero
$M_{POL}$	Massa do polímero
$M_{PMMMA}$	Massa do poli(metacrilato de metila)
$m_{MMA}$	Massa de MMA no reator
MW	Massa molar média ponderal

$\text{NaHCO}_3$	Bicarbonato de sódio
$\text{NaOH}$	Hidróxido de sódio
$\text{ND}_i$	Número médio inicial de duplas a serem epoxidadas
$\text{ND}_r$	Número médio de ligações duplas remanescentes dos epóxios
$\text{Rs}$	Resíduo seco
$\text{SeZn}$	Seleneto de zinco
$T_g$	Temperatura de transição vítrea ( $^{\circ}\text{C}$ )
$T_{gel}$	Teor de gel
$T_{g,A}$	Temperatura de transição vítrea do homopolímero A ( $^{\circ}\text{C}$ )
$T_{g,B}$	Temperatura de transição vítrea do homopolímero B ( $^{\circ}\text{C}$ )
$T_{g,c}$	Temperatura de transição vítrea do copolímero ( $^{\circ}\text{C}$ )
$T_m$	Temperatura de fusão ( $^{\circ}\text{C}$ )
$v_{as}$	Estiramento assimétrico
$v_s$	Estiramento simétrico
$W_A$	Fração mássica do monômero A
$W_B$	Fração mássica do monômero B
$W_{snp}$	Fração mássica de sólidos não poliméricos
$W_p$	Fração mássica do polímero no reator
$X_{global}$	Conversão global
$X_1$	Conversão do monômero 1
$X_2$	Conversão do monômero 2
$X_{biom}$	Conversão do biomonômero
$X_{MMA_n}$	Conversão MMA
$y_1$	Composição do monômero A formado no copolímero
$y_{AMR}$	Composição cumulativa do copolímero em referência ao ricinoleato de metila acrilado
$y_{MMA}$	Composição cumulativa do copolímero em referência ao metacrilato de metila
$y_{ARA}$	Composição cumulativa do copolímero em referência ao ácido ricinoleico acrilado
$\gamma$	Deformação angular fora do plano
$\delta$	Deformação angular



## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO I</b> .....	<b>29</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>29</b>
1.1 OBJETIVOS .....	30
<b>CAPÍTULO II</b> .....	<b>33</b>
<b>2. REVIÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>33</b>
2.1 ÓLEOS VEGETAIS .....	33
2.2 MODIFICAÇÕES DOS ÓLEOS VEGETAIS .....	35
<b>2.2.1 Esterificação</b> .....	<b>36</b>
<b>2.2.2 Transesterificação</b> .....	<b>37</b>
<b>2.2.3 Epoxidação</b> .....	<b>38</b>
<b>2.2.4 Acrilação</b> .....	<b>39</b>
2.3 ÓLEO DE MAMONA .....	40
2.4 MECANISMO CINÉTICO: POLIMERIZAÇÃO VIA RADICAIS LIVRES .....	42
2.5 POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO .....	44
2.6 POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO .....	47
<b>CAPÍTULO III</b> .....	<b>51</b>
<b>3. SÍNTESE DO MONÔMERO</b> .....	<b>51</b>
3.1 MATERIAIS E MÉTODOS .....	51
<b>3.1.1 Reagentes</b> .....	<b>51</b>
3.2 MODIFICAÇÃO DO ÓLEO DE MAMONA .....	52
<b>3.2.1 Obtenção do ácido ricinoleico</b> .....	<b>53</b>
<b>3.2.2 Obtenção do ricinoleato de metila</b> .....	<b>54</b>
<b>3.2.3 Epoxidação do ácido ricinoleico e do ricinoleato de metila</b>	<b>56</b>
<b>3.2.4 Acrilação do ácido ricinoleico epoxidado e do ricinoleato de metila epoxidado</b> .....	<b>58</b>
3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO APLICADAS À MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO DE MAMONA .....	59
<b>3.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</b> .....	<b>60</b>
<b>3.3.2 Ressonância magnética nuclear de <sup>1</sup>H (RMN)</b> .....	<b>60</b>
<b>3.3.3 Calorimetria diferencial exploratória (DSC)</b> .....	<b>60</b>
3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	61
3.5 CONCLUSÕES .....	77

<b>CAPÍTULO IV</b> .....	<b>79</b>
<b>4. PROCESSOS DE COPOLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO</b> .....	<b>79</b>
4.1 MATERIAIS E MÉTODOS .....	79
4.1.1 Reagentes .....	79
4.1.2 Polimerização em miniemulsão .....	79
4.1.3 Caracterização do material .....	82
4.1.3.1 Conversão global por gravimetria .....	82
4.1.3.2 Conversão do Comonômero (MMA) por Cromatografia Gasosa .....	83
4.1.3.3 Conversão do Biomonômero .....	85
4.1.3.4 Composição Cumulativa dos Copolímeros .....	86
4.1.3.5 Diâmetro Médio das Partículas Poliméricas .....	86
4.1.3.6 Massas Molares dos Copolímeros .....	86
4.1.3.7 Teor de gel .....	87
4.1.3.8 Caracterização Térmica .....	87
4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	88
4.2.1 Copolimerização do Ácido Ricinoleico Acrilado e Metacrilato de Metila (ARA-MMA) .....	88
4.2.1.1 Propriedades do copolímero ARA-MMA .....	95
4.2.2. Copolimerização do Ricinoleato de Metila Acrilado e Metacrilato de Metila (AMR-MMA) .....	99
4.2.2.1 Propriedades do copolímero AMR-MMA .....	106
4.3 CONCLUSÕES .....	109
<b>CAPÍTULO V</b> .....	<b>111</b>
<b>5. PROCESSOS DE COPOLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO</b> .....	<b>111</b>
5.1 MATERIAIS E MÉTODOS .....	111
5.1.1 Reagentes .....	111
5.1.2 Polimerização em emulsão .....	112
5.1.3 Caracterização do material .....	113
5.1.3.1 Conversão global determinada por gravimetria .....	113
5.1.3.2 Conversão do Comonômero (MMA) por Cromatografia Gasosa .....	114
5.1.3.3 Conversão do Biomonômero .....	114
5.1.3.4 Composição Cumulativa dos Copolímeros .....	114
5.1.3.5 Diâmetro Médio das Partículas Poliméricas .....	114
5.1.3.6 Massas Molares dos Copolímeros .....	114
5.1.3.7 Teor de gel .....	115

5.1.3.8 <i>Caracterização Térmica</i> .....	115
5.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	115
<b>5.2.1 Reações de copolimerização via polimerização em emulsão</b> .....	<b>115</b>
5.2.1.1 <i>Propriedades do copolímero ARA-MMA</i> .....	122
5.3 CONCLUSÕES .....	124
<b>CAPÍTULO VI</b> .....	<b>125</b>
<b>6. CONCLUSÕES GERAIS</b> .....	<b>125</b>
6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	125
<b>CAPÍTULO VII</b> .....	<b>127</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>127</b>



# CAPÍTULO I

## 1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, os preços oscilantes do petróleo e um indício de exaustão das reservas de petróleo de fácil acesso elevaram consideravelmente o interesse no desenvolvimento de produtos a partir de matérias-primas de recursos renováveis. Além disso, o crescente compromisso na utilização de materiais com menor impacto ambiental levou as indústrias químicas a buscarem modelos mais sustentáveis. Nesse contexto, o desenvolvimento de materiais de base natural, economicamente viáveis e que produzam as características do produto adequadas e exigidas em aplicações específicas podem ser vistos como uma fundação sólida para o surgimento de uma nova economia de materiais chamados *eco-friendly* (VENDAMME e EEVERS, 2013).

Os óleos e gorduras de origem animal e vegetal compõem a maior parte do consumo atual de matérias primas renováveis na indústria química. Os óleos vegetais são considerados como sendo um dos mais importantes nesta classe devido a grande variedade, disponibilidade universal e possibilidades para transformações químicas (ESPINOSA e MEIER, 2011).

Os óleos vegetais possuem características importantes para a obtenção de diferentes tipos de produtos para a indústria de forma geral, em especial na química. A produção de aditivos, tintas e vernizes, combustíveis, cosméticos, entre outros, pode ser realizada utilizando óleo vegetal como material de partida (ANGELONI, 2011). Além disso, os óleos vegetais constituem uma fonte rica para produção de polímeros e precursores poliméricos, pois a presença de grupos funcionais em sua estrutura permite passar por processos de modificação química, obtendo produtos finais com diferentes propriedades, funcionalidades que, eventualmente, podem ter características inerentes quando comparados com os materiais existentes no mercado provenientes do petróleo (LI e LAROCK, 2001).

O óleo de mamona possui uma estrutura molecular do triglicerídeo do ácido ricinoleico, o qual possui a particularidade de ser um dos poucos ácidos graxos naturais que possui três grupos funcionais altamente reativos: o grupo carbonila, a dupla ligação (insaturação) e o grupo hidroxila. Esses grupos funcionais fazem com que o óleo de mamona possa ser submetido a diversos processos químicos, nos quais pode ser obtida uma enorme gama de produtos, o que torna o óleo de mamona muito valioso (BUNKER e WOOL, 2002).

Existe um número crescente de pesquisas com foco no desenvolvimento de sistemas de polimerização em meio disperso, emulsão ou miniemulsão, que usam água como meio contínuo, visando a preparação de produtos compatíveis com o ambiente a partir do uso de monômeros sintetizados a partir de óleos vegetais (ESPINOSA, et al., 2009; LI e LAROCK, 2000; RONDA et al., 2013; SALIMON, et al., 2010).

Processos de polimerização em meio heterogêneo, como as polimerizações em emulsão e miniemulsão, oferecem a possibilidade de obtenção de diferentes propriedades finais dos polímeros gerados, como por exemplo, alta massa molar e estreitas distribuições de tamanhos de partículas. Ambos os processos fornecem excelente controle do tamanho das partículas, bem como um melhor controle do fluxo de calor do processo (JENSEN, 2013). A polimerização em emulsão, que resulta na formação de partículas poliméricas submicrométricas, requer o transporte de monômeros pouco solúveis em água a partir das gotas de monômero para as partículas de polímero em crescimento. A polimerização em miniemulsão apresenta algumas vantagens em relação emulsão, como a possibilidade de incorporar componentes insolúveis na fase contínua, devido à nucleação e subsequente polimerização das gotas submicrométricas de monômero (ASUA, 2002).

Neste contexto, esse trabalho aborda a síntese de monômeros a partir do óleo de mamona, sendo estes aplicados em processos de polimerização em meio heterogêneo via radicais livres, avaliando diferentes concentrações dos monômeros em sistemas em emulsão e miniemulsão.

## 1.1 OBJETIVOS

Uma vez observado o grande potencial dos óleos vegetais na química de materiais e de polímeros este trabalho tem como objetivo geral a obtenção de uma nova classe de materiais poliméricos, de fonte renovável, utilizando as técnicas de polimerização em miniemulsão e em emulsão empregando o óleo de mamona como material precursor das reações de modificações. Este óleo foi escolhido para este estudo por ser constituído predominantemente pelo triglicérideo do ácido ricinoleico, sendo ideal para reações de modificação. Os objetivos específicos incluem:

- Obtenção de biomônômeros derivados do óleo de mamona, a partir da modificação química de sua estrutura (reação de oxidação e posterior acilação);

- Caracterização dos biomônômeros obtidos por ressonância magnética nuclear de hidrogênio e por análise de infravermelho com transformada fourier;
- Copolimerização dos biomônômeros com o metacrilato de metila via miniemulsão;
- Copolimerização dos biomônômeros com o metacrilato de metila via emulsão;
- Avaliação do efeito da utilização de diferentes concentrações dos biomônômeros na cinética da polimerização em miniemulsão e emulsão;
- Avaliação da influência nas propriedades como massa molar e temperatura de transição vítrea dos copolímeros, e tamanho das partículas.





## CAPÍTULO II

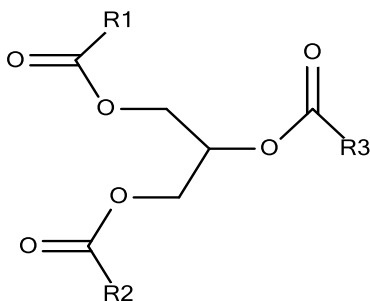
### 2. REVIÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 ÓLEOS VEGETAIS

Óleos são substâncias líquidas à temperatura ambiente, solúveis em solventes orgânicos e insolúveis em água, podendo ser obtidos de origem vegetal, animal ou mineral. Óleos vegetais consistem principalmente de triglicerídeos ou triacilgliceróis, cuja estrutura química é mostrada na Figura 1. Estruturalmente, são constituídos pela combinação de uma molécula de glicerol (propano-1,2,3-triol) com três moléculas de ácidos graxos de cadeia longa, cujos grupos hidroxila estão ligados aos radicais carboxílicos dos ácidos graxos (MORETTO e FETT, 1989; GOERING, et al., 1982).

Os ácidos graxos encontrados em óleos vegetais naturais diferem no comprimento da cadeia e no número de ligações duplas (SALIMON; SALIH; YOUSIF, 2011). Estes compostos são obtidos a partir da reação de hidrólise dos triglicerídeos e apresentam longas cadeias carbônicas e um grupo carboxílico terminal (ESPINOSA e MEIER, 2011). A composição de ácidos graxos é determinada pela relação e posição das ligações duplas carbono-carbono. Estas longas cadeias de carbono contêm geralmente zero, um, dois ou três ligações duplas, que para os ácidos graxos com 18 átomos de carbono representam os componentes: ácido esteárico, oleico, linoleico e linolênico, respectivamente (METZGER, 2009).

Figura 1. Estrutura de um triglicerídeo, constituído por três ácidos graxos ligados a um centro de glicerol, onde R1, R2 e R3 representam as cadeias carbônicas de ácidos graxos.



Fonte: Autora (2015).

A especificidade de cada óleo vegetal é determinada por suas diferentes composições de ácidos graxos, que chegam a ser responsáveis por quase 95 % da massa total dos óleos e, portanto, as propriedades físico-químicas dos óleos vegetais dependem em grande parte do comprimento da cadeia e do grau de insaturação dos ácidos graxos (MEIER; METZGER; SCHUBERT, 2007; ALUYOR; OBAHIAGBON; ORI-JESU, 2009; LU e LAROCK, 2009).

Devido a sua versatilidade e baixo custo, além das características de suas estruturas químicas, os óleos vegetais se tornaram matérias-primas importantes para a síntese de novos compostos, sendo utilizados tanto na obtenção de monômeros, por modificação química, como na sua polimerização direta, devido aos grupos funcionais já existentes na cadeia (ESPINOSA e MEIER, 2011; ESPINOSA, et al., 2009). As insaturações presentes nos ácidos graxos dos óleos vegetais são as grandes responsáveis pelas propriedades de interesse em síntese orgânica na produção de materiais poliméricos, pois podem passar por processos de modificação na sua estrutura, resultando em produtos finais com diferentes propriedades que, eventualmente, podem ter características inerentes quando comparados com os materiais existentes no mercado proveniente do petróleo (LI e LAROCK, 2001; LLIGADAS, et al., 2006).

Na literatura podem ser encontrados diversos estudos sobre a síntese de monômeros derivados de óleos vegetais aplicados à produção de polímeros. Moreno, Goikoetxea, Barandiaran (2012) utilizaram ácido oleico como recurso renovável para produzir materiais poliméricos compatíveis com o ambiente, com aplicações potenciais para revestimentos. O monômero derivado de ácido oleico metacrilado foi sintetizado por adição do ácido carboxílico com metacrilato de glicidilo, com o objetivo de preservar as duplas ligações do esqueleto de ácido.

Espinosa e seu grupo de pesquisa mostraram diversas utilidades para os óleos vegetais aplicados à produção de polímeros. Os autores mostraram que as transformações químicas de óleos vegetais e seus derivados para síntese de monômeros (ESPINOSA e MEIER, 2011; ESPINOSA, et al., 2009).

Recentemente, Alam e colaboradores (2014) mostraram as diversas utilidades e vantagens dos óleos vegetais aplicados à produção de polímeros. Os autores desenvolveram possíveis vias de modificação química, como a insaturação, epóxidos, hidroxilas, ésteres e outros grupos funcionais. Estes lhes permitiram a obtenção de resinas alquídicas, poliésteramidas, poliuretanos, epóxido e polióis, para aplicações como revestimentos de proteção. Ronda et al. (2013)

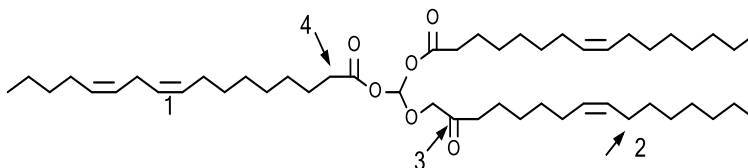
exemplificou o uso de triglicerídeos de óleos vegetais e seus derivados para a produção de polímeros termoplásticos e termorrígidos. Os materiais apresentaram boas propriedades mecânicas.

Deste modo, a utilização de matérias-primas renováveis, tais como óleos vegetais, apresenta-se como uma fonte promissora no desenvolvimento de precursores eficientes e ambientalmente amigáveis que podem produzir produtos, renováveis e, por vez, possivelmente biodegradáveis. Adicionalmente, esta estratégia pode contribuir para diminuir a dependência de recursos não renováveis e de fontes limitadas.

## 2.2 MODIFICAÇÕES DOS ÓLEOS VEGETAIS

Ressaltado que os triglicerídeos contêm várias posições reativas que são passíveis de uma variedade ampla de transformações sintéticas (Figura 2), estes têm sido estudados para produção de novas plataformas de produtos químicos com base em matérias primas renováveis. Esta estrutura básica dos óleos vegetais pode ser redesenhada, por meio da modificação química dos ácidos graxos (hidrogenação) quando há a redução das insaturações, pela reversão da ligação éster (hidrólise) e reorganização dos ácidos graxos na cadeia principal do triglicerídeo (interesterificação) (RONDA et al., 2013).

Figura 2. Estrutura geral de uma molécula de triglicerídeo e as diferentes funcionalidades são mostradas com os números correspondentes: (1) uma ligação dupla, (2) carbonos alílicos, (3) grupo éster e (4) carbono alfa.



Fonte: Adaptado de Ronda et al. (2013).

Pode-se considerar abordagens diferentes para converter óleos vegetais e seus derivados em materiais poliméricos, tais como a transformações químicas estruturais (RONDA et al., 2013). A posição mais reativa e a mais estudada para transformações químicas referem-se à reatividade das ligações duplas (insaturações) que podem ser usadas

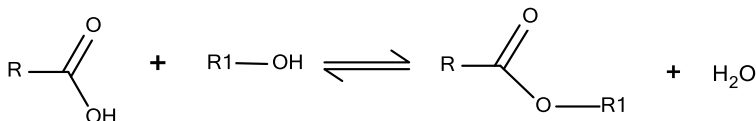
diretamente após a sua modificação química ou a introdução de grupos funcionais mais reativos, tais como hidroxila, epóxi, acrilato ou grupos carboxila, (MEIER, 2009; RONDA et al., 2013). Esta transformação química dos óleos vegetais produz constituintes que podem ser utilizados para síntese de monômeros e polímeros, com obtenção de materiais poliméricos de alto desempenho (MEIER; METZGER; SCHUBERT, 2007; RONDA et al., 2013).

Outra abordagem para se converter óleos vegetais em materiais poliméricos e seus derivados consiste da polimerização direta dos próprios óleos vegetais na posição da insaturação. Geralmente, este tipo de polimerização é considerada difícil devido à falta de grupos funcionais reativos. Além disso, a natureza alifática e o leve grau de reticulação que caracterizam os materiais à base de triglicerídeos tornam os incapazes de exibir a rigidez e a força requerida para aplicações estruturais (LU e LAROCK, 2009).

### 2.2.1 Esterificação

A reação de esterificação representa um dos principais processos utilizados na modificação dos óleos vegetais para a obtenção de ésteres. Essa reação ocorre quando se tem ácidos graxos livres na presença de álcool para formar éster através da reação de condensação. Esse processo geralmente ocorre sob aquecimento e pode ser catalisado tanto por ácidos como por base (Figura 3). Como esterificação via catálise básica usa-se, preferencialmente, como reagentes o hidróxido de sódio (NaOH) ou potássio (KOH) em álcool. Estes reagentes tem a vantagem de propiciarem reações mais rápidas e que podem ser realizadas a temperatura ambiente, em um intervalo curto de tempo (DUPONT, et al, 2009).

Figura 3. Reação típica de esterificação, no qual R representa as cadeias carbônicas de ácidos graxos e R1 representam radicais hidrocarbonetos.



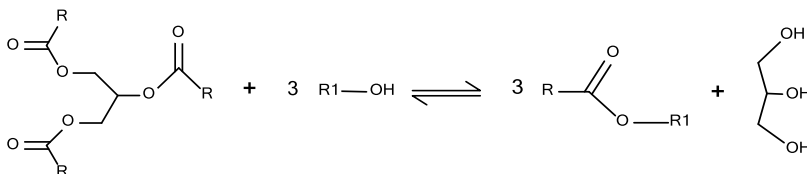
Fonte: Autora (2015).

Entre os álcoois, o metanol tem sido o mais utilizado para as reações de transesterificação e esterificação nos procedimentos descritos na literatura devido às suas vantagens físico-químicas como dissolver com maior facilidade o catalisador básico e reagir mais rapidamente com os ácidos graxos e, pelo fato das reações apresentarem caráter reversível, também pode ser adicionado álcool em excesso para garantir um melhor rendimento da reação (DARNOKO e CHERYAN, 2000).

### 2.2.2 Transesterificação

As reações de conversão de ácidos em ésteres ou vice-versa e a troca de grupos éster estão entre as reações mais utilizadas para ácidos graxos (METZGER e BORNSCHEUER, 2006) Dentre todas essas alternativas, a transesterificação pode ser considerada como a melhor escolha, pois se trata de um processo relativamente simples (FREEDMAN; BUTTERFIELD; PRYDE, 1986). A transesterificação é uma reação entre um éster e álcoois, preferencialmente de baixa massa molar, que pode ocorrer na presença ou ausência de catalisadores. Neste tipo de reação utiliza-se excesso de álcool, no sentido de proporcionar um deslocamento máximo do equilíbrio para a formação de ésteres. O rendimento da reação de transesterificação pode ser influenciado pelas condições de reação tais como: razão molar álcool e óleo, tipo de álcool, tipo e quantidade de catalisador, tempo de reação e pureza dos reagentes (MEHER; VIDYASAGAR; NAIK, 2006). A Figura 4 apresenta um esquema característico da reação de transesterificação.

Figura 4. Reação típica de transesterificação, onde R representa as cadeias carbônicas de ácidos graxos e R1 representam radicais hidrocarbonetos.



Fonte: Autora (2015).

A reação de transesterificação pode ser considerada da seguinte forma, o triglicerídeo reage com o metanol para produzir diglicerídeo, que reage ainda com metanol para produzir o monoglicerídeo. Finalmente, monoglicerídeo reage com metanol para formar o glicerol.

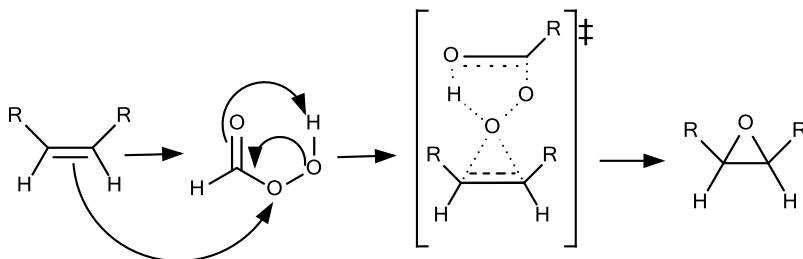
Em cada passo de reação, uma molécula de éster metílico é produzida para cada molécula de metanol consumida. (DIASAKOU; LOULUDI; PAPAYANNAKOS, 1998).

A reação pode ser acelerada pelo uso de catalisadores, sendo os básicos os mais utilizados, inclusive em escala industrial, pois são menos corrosivos para os equipamentos industriais (BARNWAL e SHARMA, 2005) e proporcionam uma maior conversão em menor tempo que os catalisadores ácidos, além de serem mais viáveis economicamente (GERPEN, 2005).

### 2.2.3 Epoxidação

Entende-se por epoxidação a reação de compostos que tenham ligações insaturadas em suas cadeias carbônicas que são convertidas em éteres cíclicos denominados epóxidos ou, comumente designado, anel oxirânico, mediante processos adequados e controlados de oxidação. Tradicionalmente, a inserção do grupo oxirânico pode ser executada utilizando perácidos que são gerados *in situ* ou pré-formados, por meio da reação de ácido fórmico ou acético com peróxido de hidrogênio. Dentre estes meios, destacam-se os perácidos produzidos a partir do peróxido de hidrogênio e ácido fórmico. (DU et al., 2004; FINDLEY; SWERN; SCANLAN, 1996). A Figura 5 mostra o mecanismo da reação de epoxidação utilizando peróxido de hidrogênio e ácido fórmico.

Figura 5. Mecanismo da reação de epoxidação com o uso de ácido perfórmico.



Fonte: Adaptado de Rubio, Galicia, López-Nava (2005); Campanella et al. (2008).

Os epóxidos são éteres cíclicos bastantes reativos, em parte devido à tensão estérica do seu anel e, em meio ácido, quando a função epóxido é protonada, essa reatividade aumenta. Essa funcionalização acontece em duas etapas. Primeiramente, o perácido orgânico é formado

pela reação entre o ácido fórmico e o peróxido de hidrogênio. Posteriormente, o perácido reage com as ligações insaturadas do triglicerídeo gerando, assim, uma substância epoxidada (LI; ZENG; WU, 2008). Esse reagente tradicionalmente tem sido utilizado pelo fato de dispensar a adição de qualquer catalisador para a obtenção de bons rendimentos, além de minimizar as reações indesejadas de degradação do epóxido formado durante a reação principal (CAMPANELLA; FONTANINI; BALTANÁS, 2008).

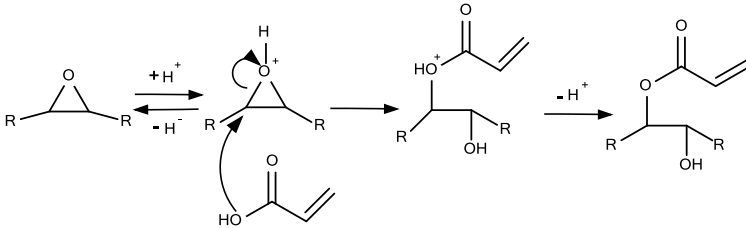
No decorrer da reação de epoxidação, devido a sua forma protonada, o produto epoxidado pode ser submetido a uma reação de abertura de anel que é altamente indesejável (MUSHTAQ, et al., 2013). Segundo Gan e colaboradores (1992), a reação de abertura do anel está associada com a presença de peróxido de hidrogênio e ácido fórmico e a temperaturas elevadas. Para minimizar este efeito e, também, obter um elevado rendimento de epoxidação, vários autores relatam o uso de solventes orgânicos, tais como benzeno e tolueno, e um controle minucioso da temperatura empregada na reação de epoxidação.

Devido a sua alta reatividade a insaturação no carbono 9 do ácido ricinoleico presente no óleo de mamona é ideal para a reação de epoxidação, que pode ser obtida através de processos ambientalmente amigáveis, tal como oxidação química catalisada com peróxido de hidrogênio (ESPINOSA e MEIER, 2011).

#### **2.2.4 Acrilação**

A acrilação é outra importante forma de funcionalização química em moléculas de triglicerídeos. O método tradicional usado para se obter compostos acrilatos a partir de óleos vegetais, consiste em converter primeiro as ligações duplas do triglicerídeos a um epóxido e, em seguida, abrir os grupos epóxi com ácidos carboxílicos de cadeia curta, como o ácido acrílico (ESPINOSA, et al., 2009), como mostra a Figura 6.

Figura 6. Mecanismo da reação de acrilção de óleos epoxidados catalisada por ácido, podendo resultar a formação de triglicerídeos epoxidados, ou ésteres metílicos epoxidados ou em ácidos graxos epoxidados.



Fonte: Adaptado de Scala e Wool (2002).

Os grupos acrilatos são capazes de participar de polimerização via radicais livres e podem ser facilmente copolimerizados com outros comonômeros comerciais, devido à sua elevada reatividade, formando compostos acrílicos. A molécula do monômero final tem uma estrutura semelhante à dos monômeros de acrilato à base de petróleo, tais como acrilato de butila e acrilato de 2-etil-hexila, os quais são usados na indústria de adesivos. Além disso, estes monômeros possuem excelentes e diferentes propriedades quando utilizados em processos de polimerização, na produção de tintas, adesivos, resinas, dentre outros (BUNKER e WOOL, 2002).

### 2.3 ÓLEO DE MAMONA

A mamona é uma planta típica de clima tropical, de hábito arbustivo e fruto espinhoso, pertencente à família das *Euforbiáceas*, subfamília *Crotonoideae*, tribo *Acalypheae*, subtribo *Ricinae*, gênero *Ricinus* e espécie *Communis* (OGUNNIYI, 2006). Seu plantio não requer um investimento elevado e a planta suporta variações nas condições de água e temperatura o que proporciona a sua disseminação por toda extensão territorial, principalmente, nas regiões semi-áridas (CANGEMI; DOS SANTOS; CLARO, 2010). O Brasil devido às suas características climáticas e por sua grande extensão territorial é, historicamente, um dos maiores produtores de mamona do mundo, tendo China e Índia como principais concorrentes (FREITAS, 2011).

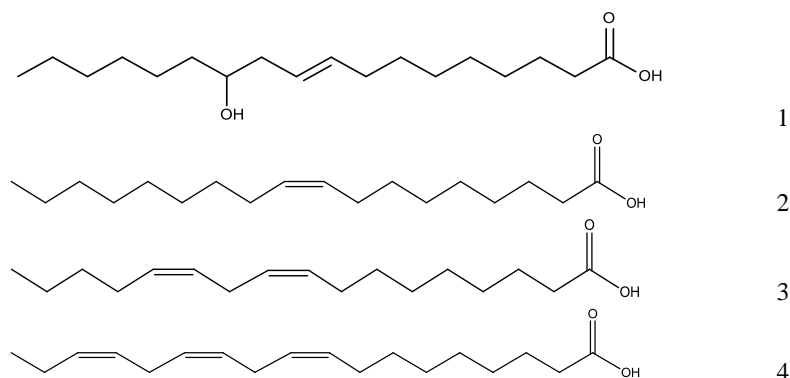
A versatilidade industrial, extraordinária capacidade de adaptação, valor da torta como fertilizante e o suplemento proteico colocam claramente a mamona entre as oleaginosas mais importantes



das culturas não comestíveis (SCHNEIDER, 2003). Dos subprodutos gerados destaca-se o óleo de rícino, conhecido como óleo de mamona e, internacionalmente, como *castor oil*. O óleo corresponde a cerca de 40-55 % (m/m), cujo padrão comercial é de 45 %, tendo um potencial muito elevado quando comparado com outras culturas mais comumente utilizadas (óleo de soja: 15-20 % (m/m), girassol: 25-35 % (m/m), colza: 38-46 % (m/m) e de palma: 30-60 % (m/m)). Além disso, o custo de plantação pode ser 50 % menor em relação a outras espécies (GUI; LEE; BHATIA, 2008).

O óleo de mamona consiste em um triglicerídeo de vários ácidos graxos com diferentes propriedades físicas e químicas. O principal ácido graxo do óleo de mamona é o ácido ricinoleico (ácido 12-hidroxi-9-octadecenóico). Este componente constitui 87 a 90 % do óleo e os componentes restantes consistem de 4,1 a 4,7 % de ácido linoleico, 2,2 a 3,3 % de ácido oleico, além de frações menores de outros ácidos graxos como mostrado na Tabela 1. (SALIMON; SALIH; YOUSIF, 2011, 2012). O alto teor de ácido ricinoleico diferencia o óleo de mamona em relação a outros óleos vegetais, contando para as aplicações versáteis na indústria química, o que o torna muito valioso (SARAVARI e PRADITVATANAKIT, 2013; SALIH; SALIMON; YOUSIF, 2011). As estruturas dos principais ácidos graxos que constituem o óleo de mamona estão apresentadas na Figura 7.

Figura 7. Estrutura dos principais ácidos graxos de óleo de mamona: (1) ácido ricinoleico, (2) ácido oleico, (3) ácido linoleico, (4) ácido linolênico.



Fonte: Fonte autora (2015).

Tabela 1. Composição de óleo de mamona.

Ácidos Graxos	Fórmula Molecular	Porcentagem (%)
Palmítico	$C_{16}H_{32}O_2$	0,8-1,1
Estearíco	$C_{18}H_{36}O_2$	0,7-1,0
Oleico	$C_{18}H_{34}O_2$	2,2-3,3
Linoleico	$C_{18}H_{32}O_2$	4,1-4,7
Linolênico	$C_{18}H_{30}O_2$	0,5-0,7
Ricinoleico	$C_{18}H_{34}O_3$	87,7-90,4

Fonte: Adaptado de Salimon, Salih e Yousif (2012).

O ácido ricinoleico atua fortemente nas propriedades físico-químicas, contribuindo para as propriedades finais do óleo. A presença do grupo hidroxila no carbono 12 na cadeia do ácido ricinoleico confere ao óleo e aos seus derivados uma estabilidade extra, pois previne a formação de hidroperóxidos e, juntamente com a carbonila no carbono 1, provoca fortes interações do tipo ligação de hidrogênio, tanto entre moléculas que estão interagindo entre si (ligações intermoleculares) quanto em uma única molécula (ligação intramolecular). Tal interação é possibilitada devido à longa cadeia carbônica do óleo de mamona (PERES, 2008).

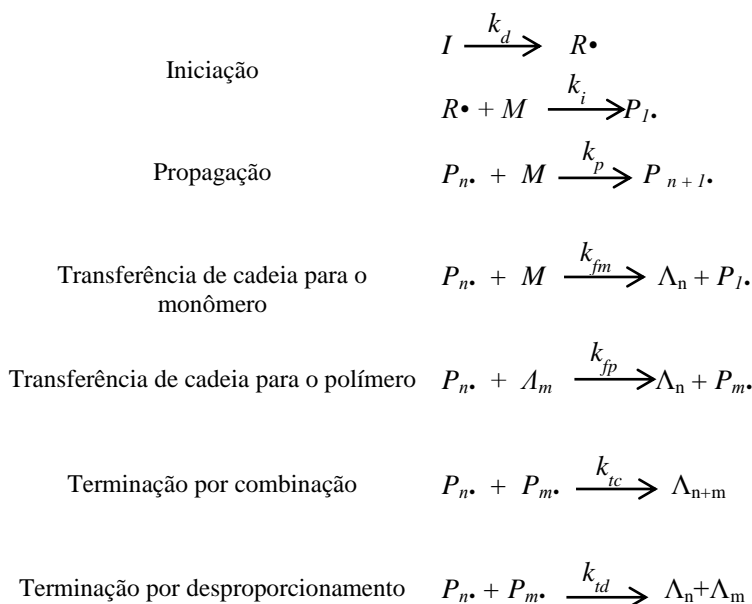
Tendo em vista de não haver bons substitutos em muitas de suas aplicações, despertando, assim, grande interesse dos produtores, exportadores e indústrias químicas, o óleo de mamona está prontamente disponível para ser utilizado para síntese de monômeros e polímeros, representando uma nova rota geral de matérias primas ambientalmente amigável.

#### 2.4 MECANISMO CINÉTICO: POLIMERIZAÇÃO VIA RADICAIS LIVRES

O mecanismo de polimerização por radicais livres apresenta três etapas: iniciação, propagação e terminação (GILBERT, 1995), conforme mostrado na Tabela 2. A primeira etapa das reações via radicais livres, iniciação, é caracterizada pela decomposição do iniciador ( $I$ ) formando um par de radicais ativos ( $R\bullet$ ), homoliticamente, ou seja, há presença de um elétron livre em cada fragmento do iniciador. Estes radicais livres reagem com moléculas de monômero que estejam próximas ( $M$ ), gerando a espécie iniciadora da cadeia, radical polimérico, ( $P_1$ ) (GILBERT, 1995).

Na etapa de propagação ocorre a adição sucessiva de unidades monoméricas, resultando no crescimento da cadeia polimérica ( $P_n$ ). A propagação só é interrompida quando o radical livre de uma cadeia em crescimento sofre uma reação bimolecular com outro radical ( $P_m$ ). Esta interrupção é chamada de etapa de terminação, na qual existem dois tipos de mecanismo de terminação: por combinação na qual há combinação de duas cadeias poliméricas que contêm radicais ativos, os quais são unidos, formando uma molécula de polímero ( $\Lambda_{n+m}$ ), ou por desproporcionamento, quando a cadeia polimérica é terminada por meio da abstração de um hidrogênio, a partir de outra cadeia polimérica que tenha um grupo radicalar ativo, o que resulta na formação de duas moléculas do polímero, a partir de dois radicais livres ( $\Lambda_n + \Lambda_m$ ) (GILBERT, 1995).

Tabela 2. Mecanismo cinéticos da polimerização via radicais livres.



Fonte: Adaptado de Gilbert (1995).

Outros mecanismos muitas vezes envolvidos na cinética da polimerização via radicais livres são reações de transferência de cadeia, inibição e retardação. A transferência de cadeia consiste no deslocamento do radical para outra molécula, seja uma molécula de

monômero, uma cadeia polimérica morta ou outra espécie química presente no meio. Inibição ou retardação ocorre quando alguma substância reage com o radical formando uma molécula inativa ou muito menos reativa, respectivamente (CAPELLETO, 2011).

## 2.5 POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO

Os látices poliméricos sintéticos são utilizados numa ampla variedade de aplicações, entre tais, incluindo borracha sintética, adesivos, tintas, espumas, aditivos para papel e usados também nas áreas biomédicas e farmacêuticas, utilizadas em diagnósticos e sistemas carreadores de fármacos, entre outros. A técnica de polimerização mais amplamente aplicada para produção destes látices é a polimerização em emulsão (LA CAL et al., 2005; ASUA, 2002).

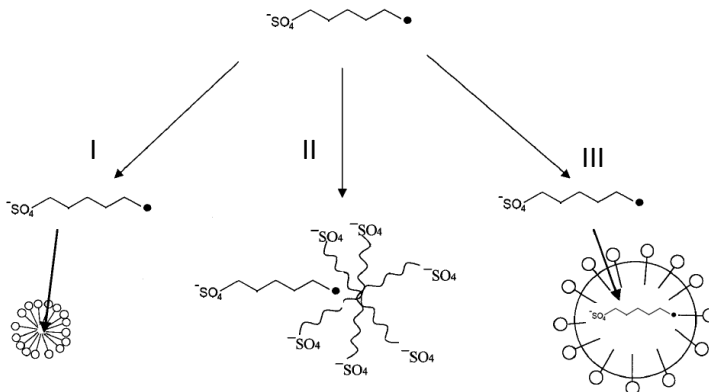
Um processo convencional de polimerização em emulsão consiste de um sistema heterogêneo, composto por uma fase dispersa (monomérica) e uma fase contínua, comumente água, que apresenta muitas vantagens por proporcionar baixa viscosidade ao meio e facilitar a transferência de calor, além de ser inerte. Também age como meio de transferência do monômero das gotas monoméricas para as partículas em formação, e meio de troca dinâmica do emulsificante entre as fases. Adicionalmente, a água é o *locus* da decomposição do iniciador (hidrossolúvel) e formação de oligômeros (CHERN, 2006; EL-AASSER; SUDOL, 1997). Em geral, a polimerização em emulsão envolve reações em cadeia iniciadas por radicais livres (CHERN, 2006; LA CAL et al., 2005).

O sistema em emulsão é composto por um monômero ou uma mistura de monômeros dispersos, por meio de uma agitação, em uma fase aquosa na presença de emulsificantes, geralmente em concentrações acima da concentração micelar crítica (CMC). As gotas de monômero formadas são estabilizadas pela adsorção de surfactante em sua superfície. A polimerização é geralmente iniciada por um iniciador de caráter hidrofílico (LA CAL et al., 2005, CHERN, 2006).

Em princípio, as partículas poliméricas podem ser formadas por 2 mecanismos de nucleação, como apresenta a Figura 8: nucleação heterogênea ou micelar, ou seja, pela entrada dos radicais livres nas micelas; nucleação homogênea, que consiste na precipitação de oligômeros na fase aquosa. Um terceiro mecanismo pode ocorrer: a entrada de radicais nas gotas de monômeros, chamado de mecanismo de nucleação de gotas, entretanto, este mecanismo torna-se desprezível por

difícilmente ocorrer visto que a área superficial total destas é muito baixa (BECHTHOLD; LANDFESTER, 2000).

Figura 8. Diagrama esquemático dos mecanismos de nucleação de partículas. I) nucleação micelar; II) nucleação homogênea e III) nucleação de gotas (desprezível nas polimerizações em emulsão).



Fonte: Adaptado de Bechthold e Landfester, (2000).

Tipicamente reações de polimerização em emulsão em batelada ocorrem em três intervalos conforme descrito pela teoria de Smith e Ewart (1948), chamadas de intervalo I, II e III, como pode ser visto na Figura 9.

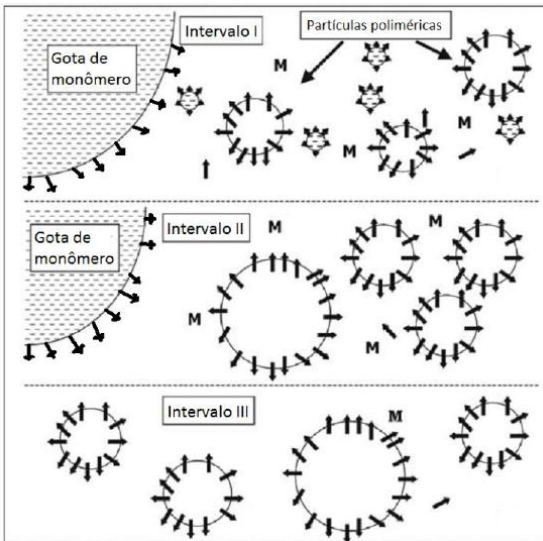
A nucleação das partículas poliméricas ocorre no intervalo I, quando os radicais livres, gerados a partir da decomposição do iniciador na fase aquosa reagem com moléculas de monômero dissolvidos na fase aquosa formando radicais oligoméricos. À medida que estes oligômeros crescem, tornam-se altamente hidrofóbicos e tendem a entrar nas micelas (formadas pelo excesso do surfactante) inchadas com monômero, onde a polimerização continua (nucleação heterogênea ou nucleação micelar). Muitas vezes os radicais oligoméricos não entram nas micelas e continuam a propagar-se na fase aquosa até alcançarem um comprimento crítico, e de tão hidrofóbicas, a cadeia precipita, caracterizando a nucleação homogênea. O final do Intervalo I é caracterizado pelo esgotamento das micelas (início do Intervalo II). A conversão no final desta etapa geralmente é inferior a 10% (CHERN, 2006; LA CAL et al., 2005).

O intervalo II começa pelo esgotamento das micelas e crescimento das partículas. Como não há mais micelas no sistema, o

número de partículas permanece constante, conseqüentemente, a taxa de reação também permanece constante. O monômero consumido na polimerização nas partículas poliméricas é rapidamente repostado através do processo de difusão das gotas de monômero até as partículas, até o consumo total das gotas, marcando o final do Intervalo II (LA CAL et al., 2005).

Em virtude do esgotamento das gotas de monômero, o Intervalo III é caracterizado pelo consumo total do monômero presente nas partículas e na fase aquosa, levando a uma diminuição contínua da concentração de monômero nas partículas poliméricas. O produto final é uma dispersão de partículas poliméricas muito pequenas (80-500nm de diâmetro) chamado de látex (LA CAL, et al., 2005).

Figura 9. Representação dos intervalos de um processo de polimerização em emulsão em batelada.



Forte: Adaptado de La Cal et al. (2005).

Como descrito anteriormente, as partículas de polímero, uma vez nucleadas, entram em processo de crescimento e o monômero deve ser transportado das gotas para o interior das partículas, via difusão pela fase aquosa. Para algumas aplicações, a difusão do monômero pela fase aquosa representa uma desvantagem da polimerização em emulsão. Por exemplo, ao incorporar monômeros e/ou compostos ativos com baixa solubilidade em água à cadeia polimérica, este não permite transporte

imediate das gotas de monômeros até as partículas em crescimento e, portanto, não podem ser facilmente incorporados ao polímero por polimerização em emulsão (ANTONIETTI; LANDFESTER, 2002; ASUA, 2002).

Bunker e Wool, (2002) sintetizaram um monômero a partir do ácido graxo do éster metílico capaz de formar polímeros de elevada massa molar. O material de partida foi a insaturação presente no oleato de metila, que, primeiramente, foi epoxidado e o material intermediário foi modificado utilizando ácido acrílico. A molécula obtida foi polimerizada via emulsão. Posteriormente, os autores realizaram um estudo com o mesmo monômero polimerizado via miniemulsão. Os polímeros resultantes foram de considerável interesse para aplicações adesivas sensíveis à pressão (BUNKER, et al., 2003).

Jensen et al. (2014) estudaram a copolimerização em emulsão de estireno e oleato de metila acrilado (AMO), um monômero derivado do ácido oleico (OA). As reações exibiram altas conversões de monômeros, levando à formação de polímeros reticulados muito estável, e tamanho médio de partícula inalterado durante períodos de armazenamento relativamente elevados.

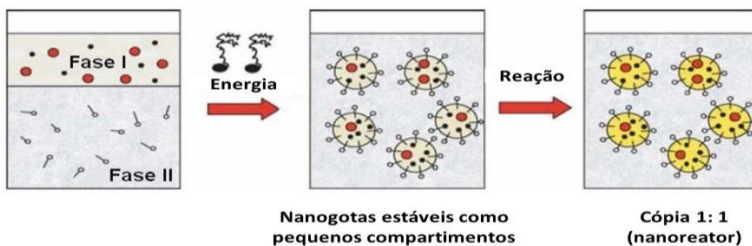
## 2.6 POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO

A polimerização em miniemulsão vem se mostrando como um método interessante e muito estudado devido a suas muitas vantagens, quando comparada a outros métodos de polimerização (CAPELETTO, 2011; COSTA, 2013). A polimerização em miniemulsão apresenta como vantagens em relação às outras técnicas a capacidade de utilização de monômeros com baixa solubilidade em água, podendo incorporar compostos hidrofóbicos e obter produtos com elevado teor sólidos, assim como permite um melhor controle do diâmetro e número de partículas durante a polimerização (ANTONIETTI e LANDFESTER, 2002; ASUA, 2002; SCHORK et al., 2005).

As miniemulsões são especialmente formuladas por sistemas heterogêneos consistindo de uma fase monomérica dispersa, uma fase contínua, um sistema emulsificante/coestabilizador, o qual proporciona estabilidade coloidal às gotas de monômero e as partículas de polímero em formação. Para realizar a dispersão da fase dispersa na contínua é necessário aplicar um mecanismo de alto cisalhamento (sonicador, por exemplo) para alcançar um estado estacionário obtido pelo equilíbrio das taxas de rompimento e de coalescência (LANDFESTER, 2006). O

princípio da polimerização em miniemulsão é representado na Figura 10.

Figura 10. Esquema do processo de polimerização via miniemulsão



Fonte: Adaptado de Antonietti e Landfester (2002).

Além do emprego de homogeneizadores com alta energia cisalhante, outro fato que diferencia a miniemulsão dos demais métodos de polimerização é o uso de um coestabilizador (agente hidrofóbico), a fim de garantir um sistema cineticamente estável e gotas submicrométricas de monômero (na faixa de 50 – 500 nm). O uso de um coestabilizador de baixa massa molar retarda a degradação difusional (*Ostwald ripening*), que ocorre devido à alta energia de superfície aplicada ao sistema e à diferença de tamanhos entre as gotículas submicrométricas formadas nesta etapa. O outro aspecto relevante na obtenção de uma miniemulsão estável é minimizar a coalescência por colisão das gotas monoméricas, para isto, uma escolha adequada do tipo e quantidade de surfactante, de modo a garantir que a grande parte do surfactante esteja adsorvida na superfície das gotas, evitando a formação de micelas (ASUA, 2002; LANDFESTER et al., 1999)

A importância da polimerização em miniemulsão se deve, principalmente, ao mecanismo de nucleação das gotas e a polimerização destas, onde as próprias gotas podem ser o *locus* da nucleação e polimerização (ASUA, 2002). Entretanto outros mecanismos de nucleação de partículas indesejados podem eventualmente ocorrer; a nucleação micelar (heterogênea), que é um mecanismo indesejado e ocorre devido ao excesso de surfactante livre que leva a formação de micelas e a nucleação homogênea e/ou coagulativa, que também é indesejada, formada a partir do crescimento dos oligorrádicaís a um comprimento que faz com que estes se tornem insolúveis em água e precipitem. Portanto, é desejável que ocorra a nucleação das gotas, que



ocorre quando o radical gerado pela decomposição do iniciador entra na gota de monômero (ASUA, 2002).

Desse modo, a polimerização via miniemulsão é um método adequado para a polimerização de monômeros altamente hidrofóbicos porque cada gotícula pode ser considerada um “nanoreator” sem requerer o transporte de massa (ANTONIETTI e LANDFESTER, 2002).

Bunker et al. (2003) utilizou um monômero derivado do ácido oleico na preparação de polimerização em miniemulsão. A síntese do monômero constituiu, primeiramente, da epoxidação do ácido oleico seguida da acrilção, obtendo o ácido oleico acrilado (AMO). Os polímeros resultantes apresentaram altas conversões e massas molares elevadas, conseguindo obter propriedades comparáveis aos polímeros à base de petróleo normalmente utilizados em aplicações adesivas sensíveis à pressão.

Moreno e colaboradores (2012) utilizaram ácido oleico metacrilado como monômero obtido de recurso renovável (ácido oleico) para produzir materiais poliméricos compatíveis com o ambiente. Para isso o monômero foi polimerizado pela polimerização em miniemulsão via radicais livres. Foi obtida uma conversão total, com uma quantidade significativa de gel (polímero insolúvel), principalmente por causa da reticulação através das ligações duplas do ácido oleico e os filmes poliméricos foram avaliados e uma melhora importante nas propriedades mecânicas foi conseguida.

Moreno et al (2014) produziram látexes de base biológica livre de surfactante sintetizados através da polimerização em miniemulsão. O ácido oleico (OA) remanescente após a síntese, obtendo o monômero ácido oleico metacrilado, foi utilizado para gerar *in situ* o surfactante. As condições para atingir miniemulsões estáveis foram avaliadas e os sistemas resultantes foram polimerizados com sucesso. Este sistema produziu materiais poliméricos ambientalmente amigáveis fornecendo filmes transparentes e brilhantes.



## CAPÍTULO III

### 3. SÍNTESE DO MONÔMERO

Neste capítulo é apresentado o processo de obtenção dos monômeros derivados de óleo vegetal, no caso deste trabalho, o óleo de mamona. Este óleo foi escolhido como material de partida para a síntese do monômero, por ser um óleo com características químicas atípicas quando comparado a maioria dos óleos vegetais. O óleo de mamona possui triglicerídeos com ácido ricinoleico, o qual em sua estrutura possui 18 átomos de carbono e, diferentemente dos outros ácidos graxos, possui uma hidroxila no carbono 12 e apresenta uma dupla ligação entre os carbonos 9 e 10, proporcionando maior resistência à oxidação e maior estabilidade, sendo essas características atrativas para a síntese orgânica. Além disso, o óleo de mamona apresenta um valor de mercado baixo quando comparado com outros óleos vegetais. Foram desenvolvidas três rotas químicas para obtenção dos biomonômeros, que foram avaliadas quanto à viabilidade do processo, as características químicas do produto formado e o seu uso como uma nova classe de monômeros em processos de polimerização. A seguir, são apresentados os reagentes, os equipamentos e procedimentos experimentais utilizados na síntese, as técnicas de caracterização dos monômeros obtidos e os resultados observados nesta etapa.

#### 3.1 MATERIAIS E MÉTODOS

##### 3.1.1 Reagentes

As reações de modificação do óleo de mamona foram realizadas com o óleo fornecido pela Empresa Campestre Ltda.

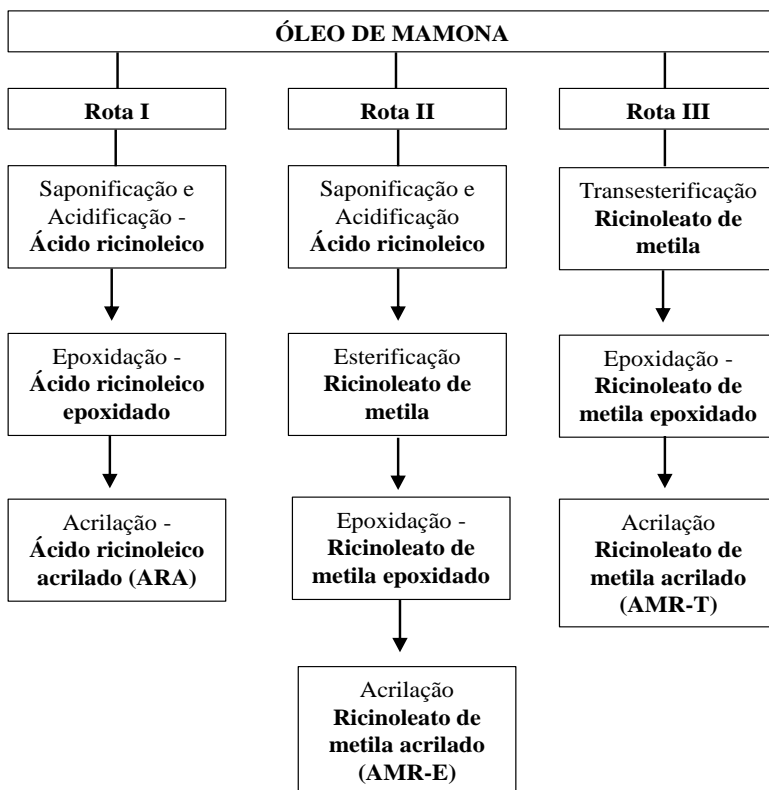
Foram utilizados para a reação de modificação do óleo de mamona os seguintes reagentes: álcool metílico P.A. ACS ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) com pureza de 99,8 %, fornecido pela Vetec Química, ácido clorídrico P.A. ACS ( $\text{HCl}$ ), fornecido pela Dinâmica Reagentes Analíticos, ácido acrílico P.A. ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$ ) com pureza de 99 %, fornecido pela Vetec Química, hidroquinona P.A. ( $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ ), fornecido pela Nuclear, ácido fórmico P.A. ( $\text{CH}_2\text{O}_2$ ) com pureza de 85 %, fornecido pela Vetec Química, ácido sulfúrico P.A. ACS ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) com pureza de 98 %, fornecido pela Vetec Química, bicarbonato de sódio P.A. ( $\text{NaHCO}_3$ ) com pureza de 99,7 %, fornecido pela Dinâmica Reagentes Analíticos, tolueno P.A. ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ) com pureza de 99,5 %, fornecido pela

Dinâmica Reagentes Analíticos, éter etílico P.A. ACS ( $C_2H_6O$ ) com pureza de 99 %, fornecido pela Vetec Química, cloreto de metileno P. A. ACS ( $CH_2Cl_2$ ) com pureza de 98 %, fornecido pela Vetec Química, peróxido de hidrogênio 30 % ( $H_2O_2$ ) fornecido pela Nuclear, hidróxido de sódio P.A. (NaOH), fornecido pela Quimex, sulfato de magnésio, fornecido pela Vetec Química e água destilada.

### 3.2 MODIFICAÇÃO DO ÓLEO DE MAMONA

Foram utilizadas três rotas químicas para obtenção dos biomônmeros oriundos de óleo de mamona (Figura 11), nas quais as reações de modificação do óleo foram realizadas de acordo com os procedimentos descritos abaixo.

Figura 11. Fluxograma das etapas de modificação do óleo de mamona.



As unidades experimentais descritas por vidrarias e equipamentos utilizados se encontram no Laboratório de Controle e Processos de Polimerização – LCP, do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC.

### 3.2.1 Obtenção do ácido ricinoleico

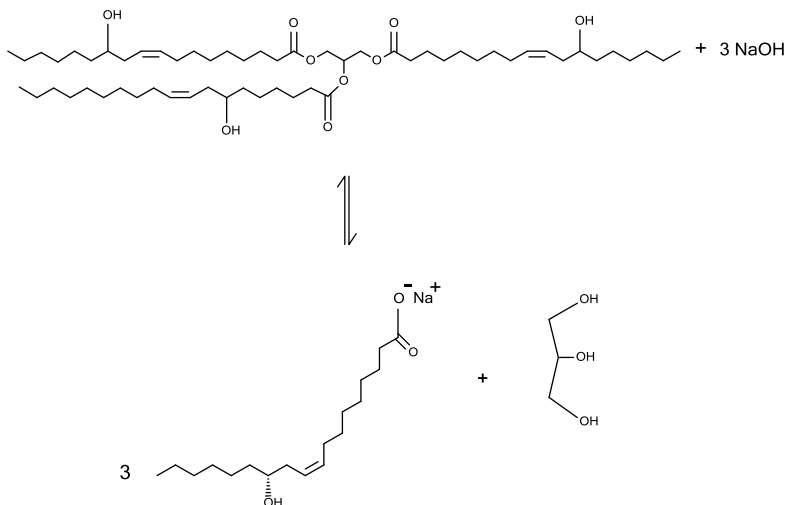
O ácido ricinoleico foi obtido de acordo com procedimento realizado por Campanella e colaboradores (2008), o qual consiste na saponificação do óleo vegetal, seguida da acidificação do sal proveniente da etapa de saponificação. O procedimento utilizado em cada etapa das reações será descrita a seguir.

Primeiramente, foi preparada uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) com concentração de 3 M. Em um béquer foi adicionado o óleo de mamona à solução de NaOH seguindo uma proporção de 1:3 (v/v), respectivamente. A mistura foi submetida ao aquecimento até ser atingida a temperatura de 70 °C e mantida sob agitação constante e vigorosa por 6 horas. Após esse período a solução foi deixada em repouso por 24 h, para total separação do ricinoleato de sódio do glicerol (pronano-1,2,3-triol). O esquema reacional da etapa de saponificação está descrito na Figura 12.

Em um béquer, foi preparada uma solução concentrada de ácido clorídrico, seguindo uma proporção de 1:2 (v/v), água e ácido, respectivamente. A solução foi aquecida até 70 °C e, ao atingir essa temperatura, o ricinoleato de sódio obtido na reação de saponificação foi adicionado lentamente ao sistema. Após a adição, o sistema foi mantido nesta temperatura sob agitação magnética vigorosa por 3 horas. A Figura 13 apresenta a reação de acidificação do ricinoleato de sódio.

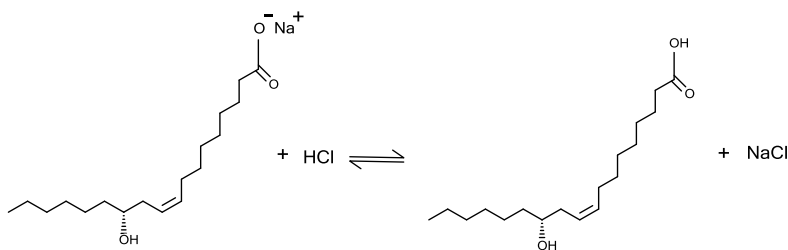
Ao término da reação, em um funil de separação, a solução foi solubilizada em cloreto de metileno (diclorometano) para melhor separação da fase orgânica e, posteriormente, foi lavada sucessivas vezes com água a 60 °C para remoção do excesso de ácido e do sal acidificado (até que não pudessem mais ser vistos resíduos de sal). A água residual foi retirada com  $MgSO_4$ . Em seguida, a solução foi levada a um rotaevaporador à pressão reduzida para garantir total eliminação do cloreto de metileno.

Figura 12. Reação de saponificação do óleo de mamona.



Fonte: Autora (2015).

Figura 13. Reação de acidificação do ricinoleato de sódio levando à formação do ácido ricinoleico.



Fonte: Autora (2015).

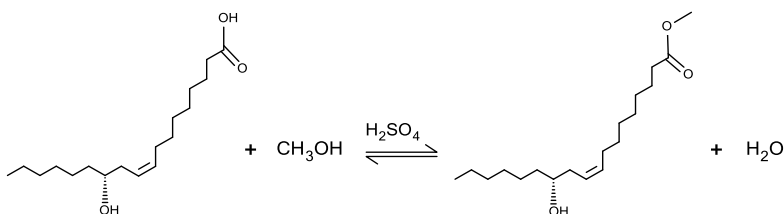
### 3.2.2 Obtenção do ricinoleato de metila

O ricinoleato de metila foi obtido por duas rotas distintas: esterificação do ácido ricinoleico e transesterificação de óleo de mamona com metanol na presença de catalisador básico. O procedimento utilizado em cada etapa das reações será descrito a seguir.

### 3.2.2.1 Esterificação do ácido ricinoleico

O processo de esterificação foi realizado em um balão de fundo redondo. Adicionou-se ao balão o ácido ricinoleico e o álcool metílico, com uma proporção molar de 1:4 e em seguida adicionou-se ácido sulfúrico na concentração de 1 % (m/m) em relação à massa total dos reagentes. Essa concentração de álcool metílico foi utilizada para favorecer no sentido de deslocamento máximo do equilíbrio para formação de ésteres. A reação de esterificação foi conduzida sob refluxo e agitação constante em um banho de óleo a 80 °C por 4 h. Após esse período, a mistura reacional foi transferida para um funil de separação e foram realizadas sucessivas lavagens com água destilada a 60 °C. À mistura lavada foi adicionado  $MgSO_4$ , para eliminar a água residual e, em seguida, o álcool metílico foi evaporado em um rotaevaporador à pressão reduzida. Este processo foi repetido 2 vezes com o objetivo de maximizar a conversão do ácido carboxílico a éster. A Figura 14 apresenta um esquema da reação de esterificação do ácido ricinoleico.

Figura 14. Reação de esterificação do ácido ricinoleico formando ricinoleato de metila.



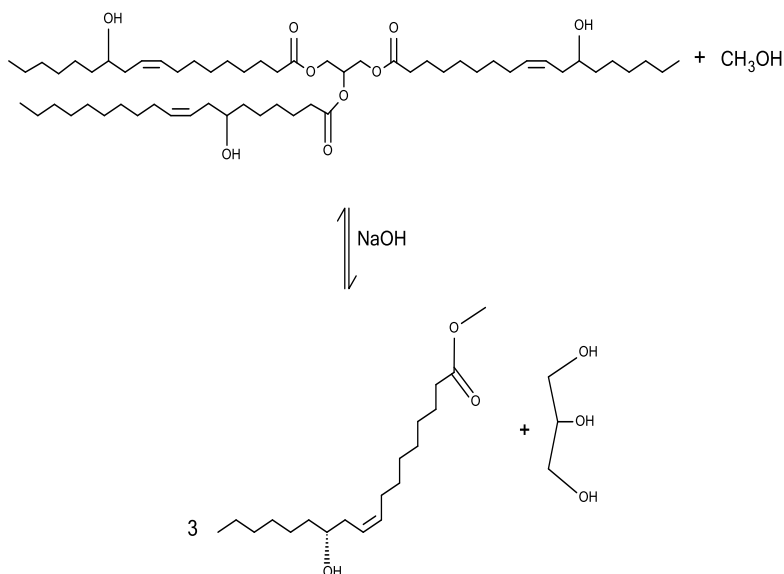
Fonte: Autora (2015).

### 3.2.2.2. Transesterificação do óleo de mamona

A reação de transesterificação foi realizada de acordo com a metodologia proposta por Campanella e colaboradores (2008). Utilizou-se um sistema reacional composto por um balão de duas bocas de fundo redondo, condensador de refluxo e um banho de óleo. O óleo de mamona foi adicionado ao balão e mantido a temperatura constante de 70 °C. Adicionou-se então o álcool metílico e o catalisador ( $NaOH$ ). A razão molar utilizada foi 1:4 de óleo/álcool metílico e 1 % (m/m) do catalisador em relação à massa total. A reação foi conduzida por 1 hora a 70 °C. Após esse período, a reação foi interrompida e o conteúdo

transferido para um funil de separação para permitir a separação das fases. A fração rica em glicerol foi descartada e a fração transesterificada foi lavada três vezes com uma solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (0,015 M) a  $60^\circ\text{C}$ , seguida de sucessivas lavagens com água destilada à mesma temperatura. O óleo de mamona transesterificado foi levado ao rotaevaporador à pressão reduzida para total eliminação do álcool metílico. A reação química de transesterificação é esquematizada na Figura 15.

Figura 15. Reação de transesterificação do óleo de mamona formando ricinoleato de metila



Fonte: Autora (2015).

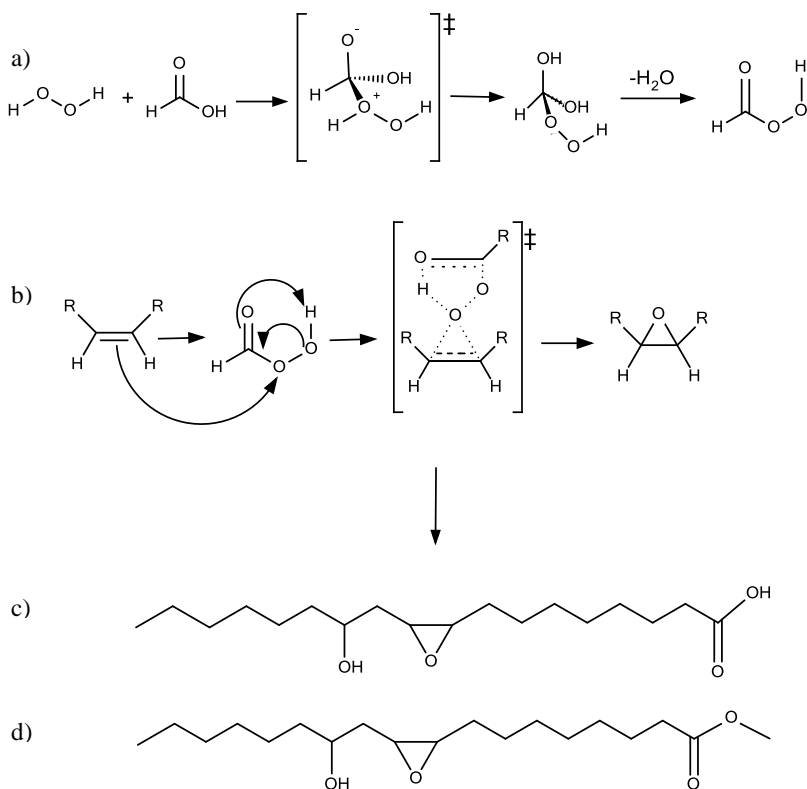
### 3.2.3 Epoxidação do ácido ricinoleico e do ricinoleato de metila

A reação de epoxidação foi realizada na razão molar de ácido ricinoleico, peróxido de hidrogênio e ácido fórmico de 1:0,8: 0,5, respectivamente, mediante resultados obtidos por Campanella e colaboradores (2008). Foi utilizado o mesmo procedimento para a epoxidação do ricinoleato de metila obtido nas reações de esterificação e



transesterificação. A reação da etapa de epoxidação pode ser observada na Figura 16.

Figura 16. Representação do mecanismo da reação de formação do perácido orgânico (a), seguido da reação de epoxidação (b) e obtendo o composto ácido ricinoleico epoxidado (c) e o ricinoleato de metila epoxidado (d).



Fonte: Adaptado de Rubio, Galicia, López-Nava (2005); Campanella et al. (2008).

Em um sistema composto por um balão de duas bocas, condensador de refluxo, banho de óleo e agitação magnética, o ácido ricinoleico e o tolueno foram dissolvidos e, ao alcançar a temperatura de 55 °C, o ácido fórmico foi adicionado à solução. Posteriormente, o peróxido de hidrogênio foi adicionado de forma controlada, gota a gota, por um período de 1 h, e o sistema permaneceu nesta temperatura e sob

agitação vigorosa por mais 8 h. Após o término da reação, a mistura foi transferida para um funil de separação e foram realizadas sucessivas lavagens com solução saturada de  $\text{NaHCO}_3$  até atingir pH neutro, seguida de lavagens com água destilada a 60 °C. Estas lavagens são necessárias para retirada do resíduo de peróxido de hidrogênio e ácido fórmico.  $\text{MgSO}_4$  foi então adicionado à mistura, a fim de eliminar a água residual, e o produto resultante foi levado ao rotaevaporador a pressão reduzida para garantir total eliminação do tolueno.

### **3.2.4 Acrilação do ácido ricinoleico epoxidado e do ricinoleato de metila epoxidado**

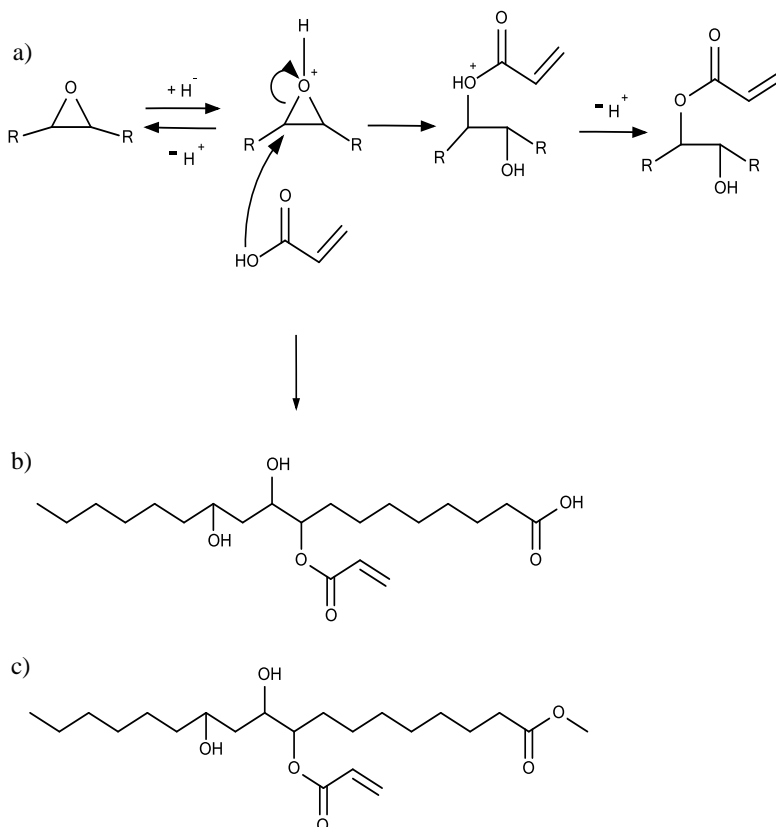
Foi realizada a incorporação do ácido acrílico nos produtos obtidos na etapa de epoxidação: ácido ricinoleico epoxidado e ricinoleato de metila epoxidado. A reação de acrilação ocorre, primeiramente, com a abertura do anel oxirânico devido a sua alta reatividade, levando a incorporação do grupo acrílico, juntamente com a formação de uma hidroxila (Figura 17a). O processo de acrilação do material epoxidado foi realizado através dos métodos discutidos por Scala e Wool (2002).

O ácido ricinoleico epoxidado foi adicionado a um balão de duas bocas e submetido ao aquecimento em um banho de óleo até atingir 75 °C, sob agitação vigorosa. Separadamente, em um béquer, misturou-se o ácido acrílico na proporção de 4:1 em massa, ácido acrílico e ácido ricinoleico ou ricinoleato de metila, e 6 % de hidroquinona (para evitar a polimerização do ácido acrílico), sob agitação, até chegar à temperatura de 75 °C. No momento em que os dois sistemas atingiram a temperatura desejada, a solução de ácido acrílico e hidroquinona foi adicionada ao balão e a temperatura foi elevada a 90 °C. O sistema permaneceu sob agitação vigorosa e constante por 6 horas. Cessada a reação, o produto resultante foi transferido para um funil de separação e adicionado éter etílico na proporção de 1:3, material acrilado e éter, respectivamente. Posteriormente, foram realizadas sucessivas lavagens com solução aquosa saturada de  $\text{NaHCO}_3$ , até a solução atingir pH neutro, acompanhada de lavagens com água a 60 °C. Em seguida, adicionou-se  $\text{MgSO}_4$  para remoção da fase aquosa. O produto foi levado ao rotaevaporador a pressão reduzida para remoção do éter etílico.

A Figura 17 apresenta o esquema do mecanismo de reação de incorporação do ácido acrílico aos produtos epoxidados, levando a formação dos biomônmeros: ácido ricinoleico acrilado (ARA) e do

ricinoleato de metila acrilado obtido por esterificação (AMR-E) ou transesterificação (AMR-T).

Figura 17. Esquema do mecanismo de reação de incorporação do ácido acrílico ao anel oxirânico (a), formando o ácido ricinoleico acrilado (ARA) (b) e do ricinoleato de metila acrilado (AMR-E e AMR-T) (c).



Fonte: Adaptado de Scala e Wool (2002).

### 3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO APLICADAS À MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO DE MAMONA

Com o objetivo de avaliar a eficácia do processo de modificação química do óleo de mamona, foram realizadas análises para

verificar e comprovar as modificações geradas na molécula após cada etapa da reação. O método utilizado em cada uma dessas análises será descrito a seguir.

### **3.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

A análise de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para investigar a efetividade de cada etapa das reações de síntese dos biomonômeros. As análises foram realizadas no equipamento Shimadzu IR-Prestige21, utilizando acessório de refletância atenuada total (ATR – *Attenuated Total Reflectance*) com cristal de seleneto de zinco (SeZn). Foram realizadas 100 varreduras com uma resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  compreendendo a região de  $700\text{ a }3500\text{ cm}^{-1}$ . Esta análise foi realizada no Laboratório de Controle e Processos de Polimerização da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC.

### **3.3.2 Ressonância magnética nuclear de $^1\text{H}$ (RMN)**

A técnica espectroscópica por RMN de  $^1\text{H}$  foi utilizada para estimar os deslocamentos químicos nas etapas de modificação estrutural do óleo de mamona, correlacionando-os com os dados da literatura.

Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  foram coletados em um equipamento NMR AS400 MHz, Varian, operado a 400 MHz. Cerca de 7 mg de amostra foram dissolvidos em 0,6 mL de clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ), a temperatura de  $20\text{ }^\circ\text{C}$ , empregando trimetilsilano (TMS,  $\delta = 0,00\text{ ppm}$ ) como referência. Os deslocamentos químicos foram expressos em partes por milhão (ppm). Os espectros foram processados utilizando os softwares ACD/Lab versão 6.0

### **3.3.3 Calorimetria diferencial exploratória (DSC)**

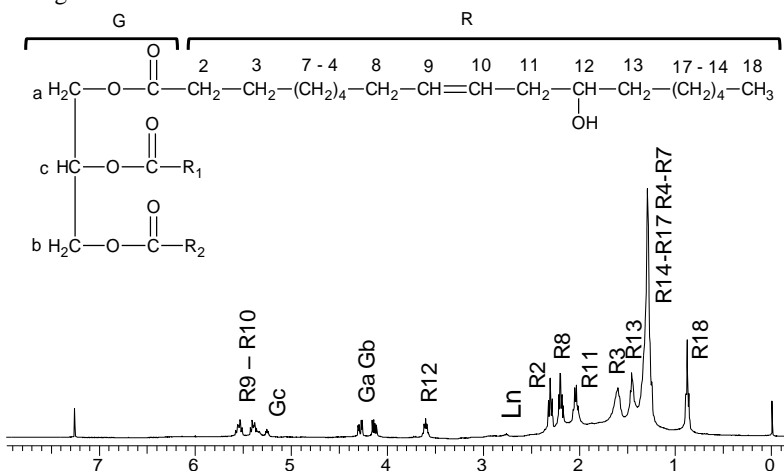
O comportamento térmico dos produtos finais obtidos na etapa de acilação, os monômeros, foi estudado pela técnica de calorimetria diferencial exploratória (DSC). As análises foram realizadas em um equipamento Perkin-Elmer (Jade DSC), alocado no Laboratório de Propriedades Físicas de Alimentos (PROFI) da UFSC. As curvas de DSC foram determinadas com 5,0 mg de amostra, com uma faixa de temperatura de  $-20\text{ a }100\text{ }^\circ\text{C}$ , rampa constante de aquecimento-resfriamento de  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  sob atmosfera dinâmica de  $\text{N}_2$  com vazão de

20 mL/min. A temperatura de transição vítrea foi obtida a partir da segunda rampa de aquecimento.

### 3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os produtos obtidos nas reações de modificação do óleo de mamona foram analisados para avaliação das reações ocorridas e das características dos monômeros sintetizados. Para fins de comparação, o óleo de mamona utilizado também foi analisado. Na Figura 18 é apresentada a estrutura da triricinoleína, componente majoritário do óleo de mamona, e o espectro obtido a partir da análise do óleo de mamona. Pode-se identificar os deslocamentos químicos dos hidrogênios do glicerol na região entre 4,23 - 4,37 ppm (4H, Ga e Gb). Os deslocamentos situados na região entre 5,41 e 5,53 ppm são característicos dos hidrogênios vinílicos (6H, R9 e R10) e entre 3,57 e 3,63 ppm estão situados os hidrogênios do grupo metila ligado ao grupo OH (3H, R12) (FARIAS, 2010; SCHNEIDER, 2003).

Figura 18. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do óleo de mamona com a estrutura da molécula de triricinoleína e as identificações dos sinais referentes aos hidrogênios.



O deslocamento em 0,87 ppm é característico dos átomos de hidrogênio do grupo metila terminal ligado diretamente ao carbono  $\text{sp}^3$  (9H, R18). Os hidrogênios da cadeia carbônica do ácido graxo podem

ser verificados nos deslocamentos químicos situados na região entre 2,01 e 2,33 (R2, R8 e R11), em 1,45 e 1,60 ppm (R3 e R13), em 1,29 e 1,24 ppm (R4 a R7 e R14 a R17) e em 2,76 ppm (Ln) estão situados os grupos metílenos, entre as duplas ligações presentes na fração poliinsaturada do óleo de mamona, pois como já mencionado (Figura 7), este constitui de pequenas frações de outros triglicerídeos em sua composição (FARIAS, 2010).

A partir da análise quantitativa dos sinais de hidrogênio presentes nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  foram determinadas a massa molar média, Mn, (Equação 1), a área de um próton (Equação 2), o número de ligações duplas (Equação 3), o número de hidroxilas (Equação 4) e o índice de hidróxido (Equação 5) do óleo de mamona de partida, sendo a interpretação dos espectros foi realizada com base na molécula de triricinoleína (MIYAKE; YOKOMIZO; MATSUZAKI, 1998; SCHNEIDER, 2003).

$$\text{Mn} = \left[ 15 \frac{\text{R18}}{3} + 14 \left( \frac{\sum_4^7 \text{Ri} + \sum_{13}^{17} \text{Ri} + \text{R3} + \text{R2} + \text{R11} + \text{R8}}{2} \right) + 17 \frac{\text{OH}}{1} + 13 \frac{\text{R12}}{1} + 173 \left( \frac{\text{Gb} + \text{Ga}}{4} \right) + 26 \left( \frac{\text{R9} + \text{R10}}{2} \right) + 26 \left( \frac{\text{Ln}}{2} \right) \right] \div \frac{\text{Gb} + \text{Ga}}{4} \quad (1)$$

Área por próton (AP)

$$\text{AP} = \left( \frac{\text{Gb} + \text{Ga}}{4} \right) \quad (2)$$

Número de ligações duplas/mol (ND)

$$\text{ND} = \left( \frac{\text{R9} + \text{R10}}{2\text{AP}} \right) \quad (3)$$

Número de hidroxilas/mol (NOH)

$$\text{NOH} = \left( \frac{\text{R12}}{\text{AP}} \right) \quad (4)$$

Índice de hidróxido ( $\text{mg KOH l g}^{-1}$ ) (ID)

$$\text{ID} = \left( \frac{\text{NOH} \cdot 56,0}{\text{Mn}} \right) 1000 \quad (5)$$

Os resultados da caracterização oleoquímica do óleo de mamona por RMN de  $^1\text{H}$  encontram-se na Tabela 3, onde é observada uma boa concordância com os dados da literatura.

Tabela 3. Caracterização oleoquímica do óleo de mamona

Parâmetros	Resultados experimentais	Dado da literatura
Massa molar numérica média (g/mol)	956	971 <sup>a</sup> ; 900 <sup>b</sup> ; 932 <sup>c</sup>
Número de ligações duplas (NDi)/mol de óleo	3,20	3,50 <sup>a</sup>
Índice de hidróxido (mg KOH g <sup>-1</sup> )	146	163 <sup>a</sup> , 162 <sup>c</sup>

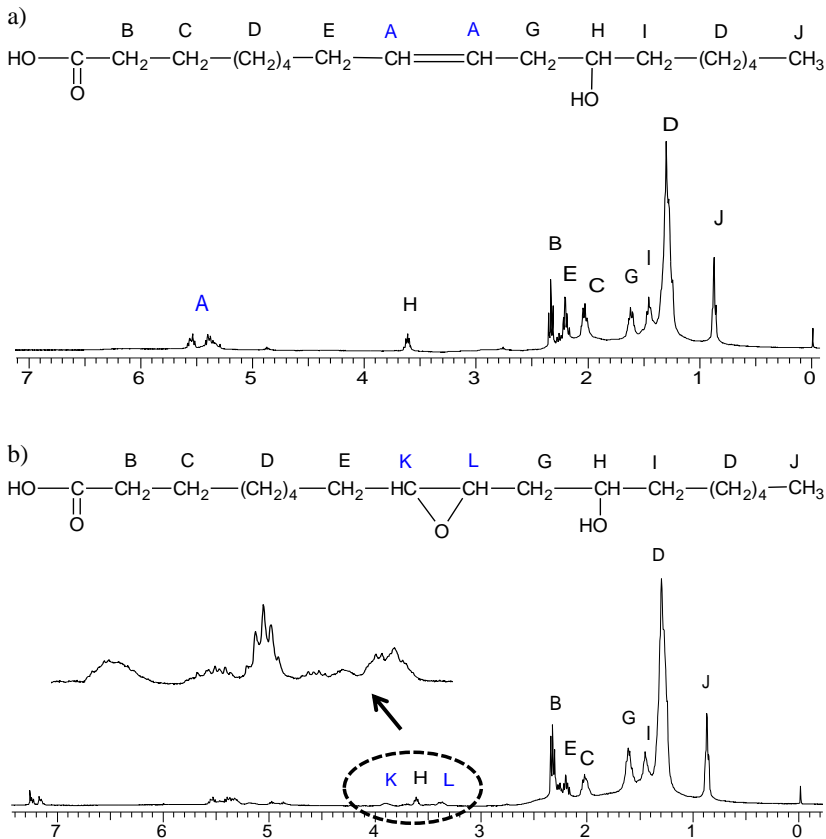
<sup>a</sup>FARIAS (2010), <sup>b</sup>MIYAKE; YOKOMIZO; MATSUZAKI (1998), <sup>c</sup>CARDOSO E BALABAN (2013).

As análises de RMN de  $^1\text{H}$  das estruturas obtidas em cada uma das etapas de reação estão mostradas nas Figuras 19, 20 e 21. De acordo com os deslocamentos químicos do ácido ricinoleico (Figura 19a) é possível notar a ausência dos deslocamentos químicos em 4,23 - 4,37 ppm atribuídos aos hidrogênios do glicerol, confirmando a formação do ácido ricinoleico.

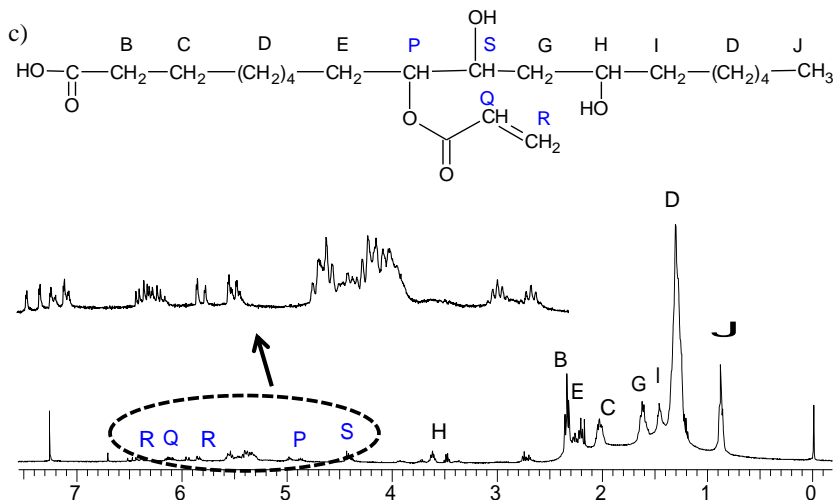
A Figura 19b apresenta o espectro do ácido ricinoleico epoxidado. Quando este é comparado com o ácido ricinoleico (Figura 19a), são perceptíveis alguns deslocamentos químicos que confirmam a ocorrência do processo da epoxidação. O primeiro a ser analisado consiste na diminuição na banda do deslocamento localizado na região entre 5,56 e 5,30 ppm (A), os quais estão atribuídos a hidrogênios olefínicos. Outro deslocamento está compreendido entre 3,36 e 3,40 ppm (K, L), referentes aos hidrogênios desblindados, de isomeria *cis*, ligados aos carbonos geminais do anel oxirânico, o que indica a ocorrência da reação de epoxidação. A configuração *cis*, presente na maioria dos ácidos graxos insaturados de matérias primas renováveis, é mantida no correspondente epóxido, pois a configuração *trans*, 2,63 ppm, raramente é encontrada nos óleos vegetais (DU, et al., 2004; FARIAS, 2010). Entretanto, os grupos epóxi aparecem comumente na região de 2,9 e 3,2 ppm, a presença de solvente polar proveniente da etapa anterior à epoxidação pode ter ocasionado esse desblindamento para a esquerda dos hidrogênios do anel oxirânico (CHAKRAPANI e

CRIVELLO, 1988; SCALA e WOLL, 2002; NUNES; MARTINELLI; PEDROSO, 2008).

Figura 19. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do ácido ricinoleico (a), ácido ricinoleico epoxidado (b) e ácido ricinoleico acrilado (c) – Rota I.



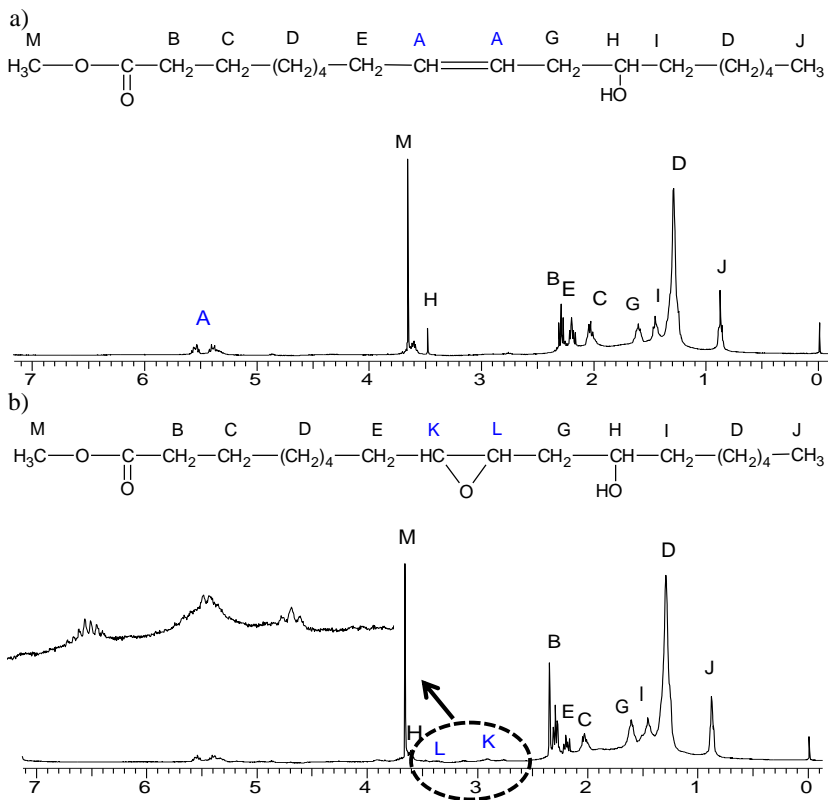




Através da observação da modificação de sinais específicos nos espectros da Figura 19c, foi possível identificar a incorporação do ácido acrílico na molécula de ácido ricinoleico epoxidado. O átomo de hidrogênio do anel oxirânico deslocou o espectro para 5,86 e 6,40 ppm (Q, R), referentes aos hidrogênios do grupo vinílico presente no ácido acrílico e, também, ocorreu o aparecimento do sinal de ressonância do hidrogênio derivado da abertura do anel oxirânico em 4,43 ppm (S) e 4,90 ppm (P).

As Figuras 20 e 21 correlacionam os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de todos os compostos obtidos nas etapas de síntese do biomonomero ricinoleato de metila acrilado obtido por esterificação (AMR-E, Rota II) e transesterificação (AMR-T, Rota III). Como os espectros apresentam similaridades, os principais deslocamentos químicos que caracterizam a modificação estrutural serão discutidos em conjunto, indicando as possíveis diferenças quando necessário.

Figura 20. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do ricinoleato de metila (a), ricinoleato de metila epoxidado (b) e ricinoleato de metila acrilado (c) – Rota II.



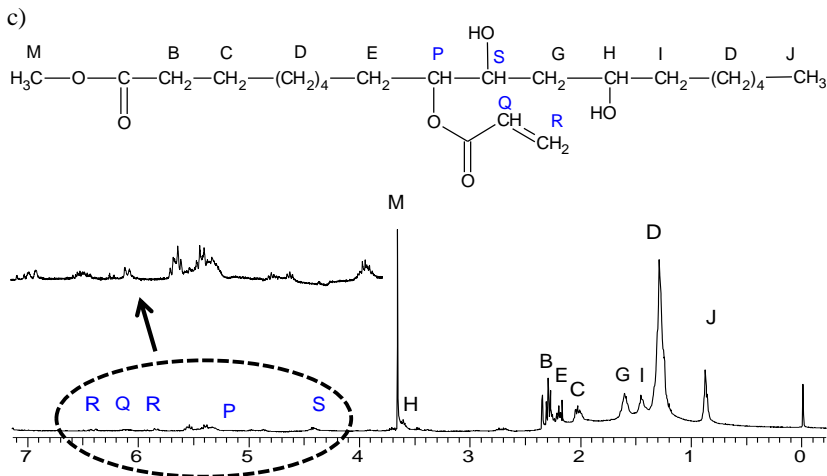
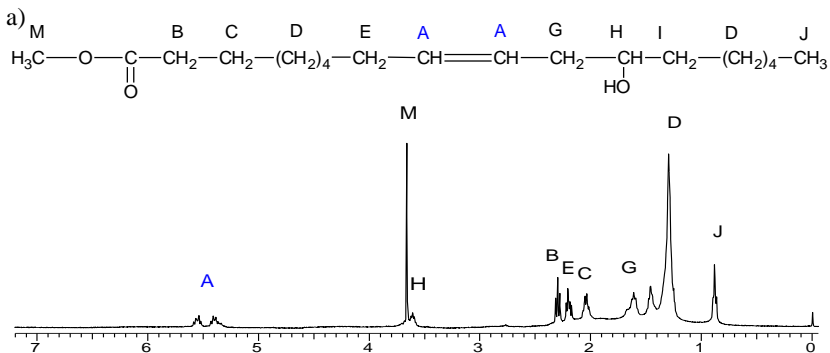
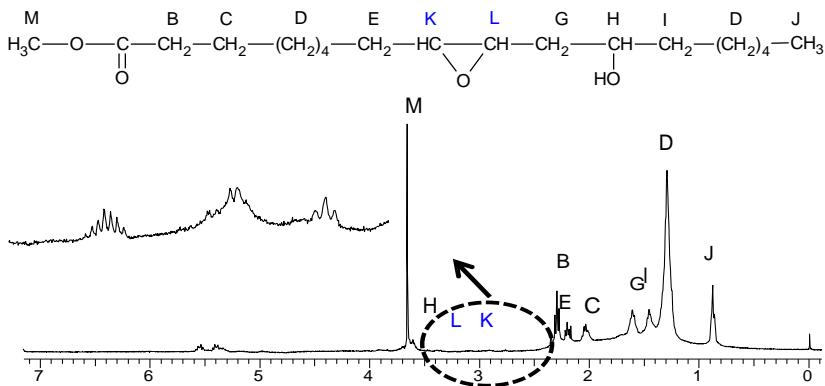


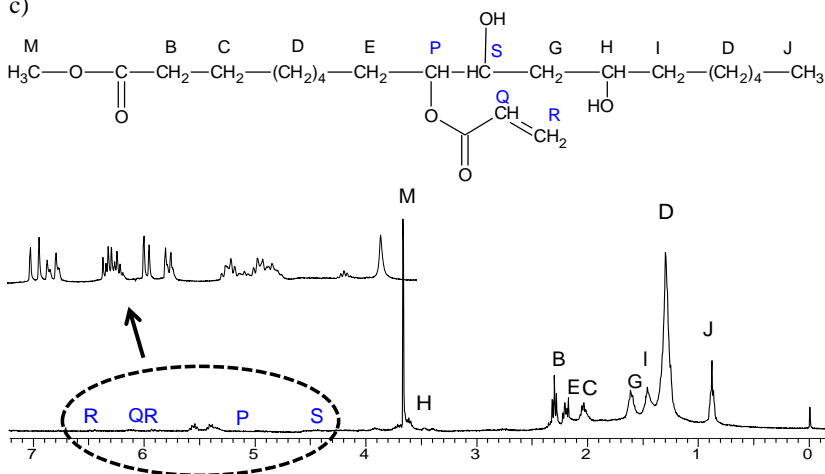
Figura 21. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do óleo de mamona transesterificado (a), ricinoleato de metila epoxidado (b) e ricinoleato de metila acrilado (c) - Rota III.



b)



c)



A esterificação do ácido ricinoleico (Rota II) e a transesterificação do óleo de mamona (Rota III) em ricinoleato de metila é verificada pelo aparecimento do sinal em 3,66 ppm (M), referente aos hidrogênios da metila éster (Figura 21a e 21a). Comparando os espectros de RMN de <sup>1</sup>H do óleo de mamona de partida e dos ésteres metílicos obtidos pelo processo de transesterificação (Figura 21a), é possível observar o completo desaparecimento no espectro dos deslocamentos químicos referentes aos hidrogênios oleofínicos em 4,14 e 4,27 ppm (Figura 18, picos Ga e Gb). A ausência destes sinais indica que ocorreu completa conversão da reação de transesterificação e

também, mostra a eficiência do processo de separação dos produtos da reação (glicerol e ésteres metílicos) usando a catálise básica.

Ao comparar os espectros do ricinoleato de metila com o ricinoleato de metila epoxidado é possível evidenciar a formação dos produtos epoxidados, devido ao surgimento das ressonâncias em 2,91 e 3,13 ppm (Figura 20b) e em 2,91 e 3,35 ppm (Figura 21b), referentes aos hidrogênios desblindados do grupo epóxi como consequência da reação do perácido orgânico com a insaturação, procedendo a formação do anel oxirânico (BUNKER e WOLL, 2002; DU et al., 2004).

No entanto, nos mesmos espectros pode ser observada ainda a presença de picos na região 5,54 - 5,41 ppm (A - hidrogênios do grupo vinílico), evidenciando que não houve uma total formação do anel oxirânico. A presença de um solvente que não seja inerte na mistura reacional pode ocasionar a desestabilização do produto de epoxidação, maximizando uma reação secundária, tal como a abertura do anel oxirânico (DOS SANTOS et al., 2012). Uma possível presença de metanol, proveniente da etapa de esterificação e da transesterificação, pode ter inibido em parte a reação de epoxidação.

Na Figura 20c e na Figura 21c, são apresentados os espectros de ressonância da reação de incorporação do ácido acrílico ao ricinoleato de metila epoxidado, onde os deslocamentos químicos característicos do grupo acrilato estão apresentados em 5,83 a 6,43 ppm e 5,91 a 6,45 ppm (R), respectivamente, para as rota II e III, correspondendo aos hidrogênios terminais do grupo vinílico ( $\text{HC}=\text{CH}_2$ ), e os picos na região de 6,12 ppm a 6,14 ppm (Q) é atribuído ao hidrogênio imediato do carbono insaturado. Além disso, o deslocamento localizado em 4,42 ppm (S, Figura 20c) e 4,44 ppm (S, Figura 21c) é um deslocamento característico de hidrogênio proveniente da abertura do anel oxirânico levando a formação de um grupo OH. Esses dados espectroscópicos descritos são confirmados com dados na literatura (HABIB e BAJPAI, 2011; PALUVAI, MOHANTY, NAKAY, 2014) .

Após analisados e identificados os espectros das etapas referentes às três diferentes rotas de modificação do óleo de mamona, realizou-se cálculos de conversão da etapa de epoxidação e a conversão da etapa de incorporação do ácido acrílico na estrutura final. Os cálculos foram realizados a partir da relação das integrais dos espectros de RMN  $^1\text{H}$  dos produtos formados.

Os sinais presentes nos espectros referentes às ligações duplas foram utilizados para calcular o número médio inicial de duplas a serem epoxidadas ( $\text{ND}_i$ ) e as ligações duplas remanescentes dos epóxidos ( $\text{ND}_r$ ). Estes valores são obtidos a partir da integral referente aos hidrogênios

das duplas ligações (picos A na Figura 19a, Figura 20a e Figura 21a) e aos hidrogênios das duplas ligações residuais (A'), respectivamente. As equações usadas para os cálculos são apresentadas nas Equações 6 e 7 (REIZNAUTT, 2008).

$$ND_i = \frac{A/2}{FN} \quad (6)$$

$$ND_r = \frac{A'/2}{FN} \quad (7)$$

Onde FN é o fator de normalização (área relativa a um hidrogênio), calculado a partir da área dos picos que correspondem aos hidrogênios do grupo carbonila (pico B nas Figuras 19, 20 e 21), pois estes não possuem interferência de outros sinais e estão presentes em todos os produtos sintetizados. A área relativa a um hidrogênio pode ser calculada a partir da Equação 8.

$$FN = \frac{B}{2} \quad (8)$$

A partir destes dados foi calculado o consumo das duplas ligações e estimada a conversão em anel oxirânico, dada pela Equação 9 (MIYAKE, YOKOMIZO; MATSUZAKI, 1998).

$$\text{Conversão (\%)} = 100 \left( \frac{ND_i - ND_r}{ND_i} \right) \quad (9)$$

A reação de epoxidação do ácido ricinoleico (Rota I) apresentou uma conversão de 73 %, enquanto que as reações utilizando ricinoleato de metila obtido por esterificação (Rota II) ou transesterificação (Rota III) apresentaram conversões de 56 e 58 %, respectivamente. Essa menor conversão pode ser explicada por uma possível presença de álcool metílico proveniente da reação de metanólise, ocasionando a inibição da reação de epoxidação, pois a presença de um solvente polar, que não seja inerte na mistura reacional, ocasiona a desestabilização do produto da epoxidação maximizando uma reação secundária, tal como a abertura do anel oxirânico (DOS SANTOS, et al., 2012).

Udipi (1979) observou que uma menor conversão em anel oxirânico era invariavelmente acompanhada por um aumento do teor de oxigênio total, que pode ser resultado da abertura anel epóxi formando

grupos hidróxi-éster, formiato e hidróxidos na estrutura final do produto. Ainda, podem ocorrer reações de reticulação, associadas à presença de radicais no meio reacional, formados pela decomposição do peróxido de hidrogênio ou por grupos hidroxila e carboxila presentes, que reagem com outro grupo epóxido resultando em reticulação (SANTIN; PINTO; JACOBI, 2012).

Conversões semelhantes são encontradas na literatura. Na epoxidação *in situ* do óleo de *Madhuca longifolia*, Goud e colaboradores (2006) utilizaram peróxido de hidrogênio como doador de hidrogênio e ácido acético como doador de oxigênio ativo na presença de quantidade catalítica de ácido sulfúrico. Foram encontradas conversões, relativas ao anel oxirânico, de aproximadamente 73 %.

Habib e Bajpai (2011) realizaram quatro reações de epoxidação de óleo de soja em diferentes razões molares de ligações duplas para o peróxido de hidrogênio ( $C=C:H_2O_2$ ), usando 1:0,8, 1:1, 1:1,5 e 1:1,8. Foi observado que o aumento da concentração de  $H_2O_2$  intensifica a formação do anel epóxi.

Campanella et al. (2008) estudaram o efeito das variáveis da reação tais como temperatura, tempo e a proporção de ácido fórmico e peróxido de hidrogênio na epoxidação do óleo de soja. Foi observado que com o aumento de 1,1 molar de  $H_2O_2$  na formulação, com um tempo de reação de 12 h a 40 °C, a conversão aumentou em 31 %. O mesmo resultado foi obtido quando se aumentou a concentração de ácido fórmico. Quando foram usadas condições semelhantes àquelas adotadas neste trabalho, a conversão obtida foi de 65,5 %.

Admite-se que a baixa conversão obtida na etapa de epoxidação pode estar atribuída às condições de reação mais brandas. Uma otimização do procedimento da reação de epoxidação (razão de reagente, tempo e temperatura), poderia maximizar a conversão a epóxi.

Os sinais presentes nos espectros referentes às ligações do anel oxirânico foram utilizados para calcular o número médio inicial de anel oxirânico a serem acrilados ( $NE_i$ ) e as ligações remanescentes dos epóxidos ( $NE_r$ ). Estes valores são obtidos a partir da integral referente aos hidrogênios do anel oxirânico (picos L e K na Figura 19b, Figura 20b e Figura 21b) e aos hidrogênios das duplas ligações residuais, respectivamente. As equações usadas para os cálculos são apresentadas nas Equações 10 e 11.

$$NE_i = \frac{A_{L,K_i}}{FN} / 2 \quad (10)$$

$$NE_r = \frac{A_{L-K_r}/2}{FN} \quad (11)$$

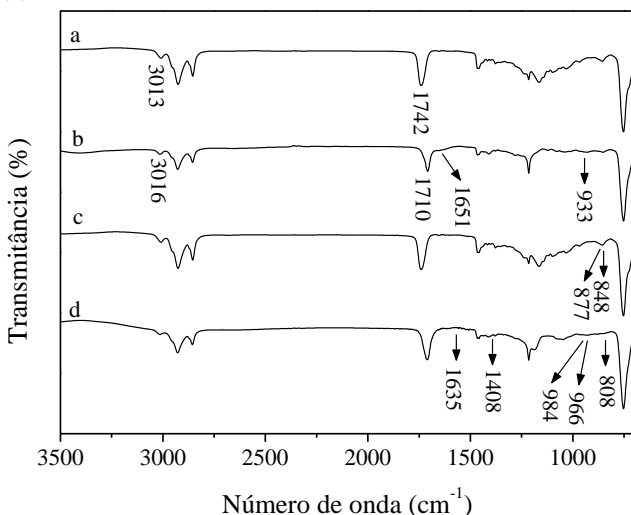
Onde FN é o fator de normalização (área relativa a um hidrogênio) calculado a partir da Equação 8.

A partir destes dados, foi calculada a conversão do anel oxirânico em grupo acrilato. A equação usada para o cálculo está descrita na Equação 12.

$$\text{Conversão} = 100 \left( \frac{NE_i - NE_r}{NE_i} \right) \quad (12)$$

Foi obtida uma conversão total para todos os produtos finais, ou seja, o grupo acrilato, derivado do ácido acrílico, foi efetivamente incorporado no ácido ricinoleico epoxidado (Rota I) e no ricinoleato de metila epoxidado (Rotas II e III). As etapas das reações da síntese dos biomônmeros pelas três rotas diferentes também foram acompanhadas por análises de FTIR. Na Figura 22, são apresentados os espectros de absorção no infravermelho médio do ácido ricinoleico, ácido ricinoleico epoxidado e ácido ricinoleico acrilado (ARA) da Rota I.

Figura 22. Espectros de Infravermelho das amostras do óleo de mamona (a), ácido ricinoleico (b) ácido ricinoleico epoxidado (c) e ácido ricinoleico acrilado (d) – Rota I.





O ácido ricinoleico apresenta essencialmente bandas de absorção correspondentes aos modos vibracionais característicos de ácidos carboxílicos, cujas regiões espectrais significativas aparecem em  $3016\text{ cm}^{-1}$  e  $1710\text{ cm}^{-1}$  referentes aos estiramentos  $\nu(\text{=C-H})$  e  $\nu(\text{-C=O})$ , respectivamente. As regiões espectrais em torno de  $3000$  e  $2800$  são referentes às ligações C-H. Observa-se ainda, na região de  $933\text{ cm}^{-1}$ , as bandas de deformação angular fora do plano do grupo hidroxila  $\gamma(\text{O-H})$ . O triglicerídeo apresenta regiões espectrais de absorção maiores,  $1742\text{ cm}^{-1}$ , portanto, pode-se concluir que, se processou a formação do ácido ricinoleico, pois o espectro obtido referente à carbonila  $\nu(\text{C=O})$  apresentou absorção menor quando comparado com o do óleo de mamona (Figura 22a).

A reação de epoxidação é caracterizada pela formação do sistema C-O-C referente ao anel oxirânico, cuja faixa de absorção ocorre em  $880\text{-}805\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$ ) (BARBOSA, 2008; SALIH, SALIMON, YOUSIF, 2011). O espectro da reação de epoxidação do ácido ricinoleico (Figura 22b) apresentou regiões características em  $848$  e  $877\text{ cm}^{-1}$ . Além disso, os picos de absorção em  $1651\text{ cm}^{-1}$  atribuída à vibração da ligação C=C, presente no ácido ricinoleico desaparece, confirmando a eficiência da incorporação do anel oxirânico na estrutura.

A espectroscopia de FTIR do ácido ricinoleico acrilado (Figura 22c) mostra que o grupo epóxi é convertido com sucesso para a funcionalidade acrilato, pelo processo de acrilação com ácido acrílico. Isto é indicado pela presença das bandas em  $984$ ,  $966$  e  $808\text{ cm}^{-1}$ , referentes às ligações  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}$  de deformação angular fora do plano do grupo vinílico ( $\text{HC=CH}_2$ ), presente na estrutura do grupo acrilato e, também, aparecem as bandas de absorção em  $1635$  e  $1406\text{ cm}^{-1}$  referente às ligações C=C e C-H (deformação angular no do plano), respectivamente. Pode-se comprovar, também, a eficácia da inserção do grupo acrilato, pelo desaparecimento das bandas em comprimento de onda  $848$  e  $877\text{ cm}^{-1}$  que caracterizavam a presença do anel oxirânico (ESPINOSA, et al., 2009; BARBOSA, 2008; HABIB e BAJPAI, 2011).

Os espectros da formação dos compostos AMR-E e AMR-T são apresentados na Figura 23 e 24. Como os espectros apresentam similaridades, as bandas principais que caracterizam a modificação estrutural do óleo de mamona serão discutidas em conjunto, indicando as possíveis diferenças quando necessário.

Figura 23. Espectros de Infravermelho das amostras ácido ricinoleico (a), ricinoleato de metila obtido por esterificação (b), ricinoleato de metila epoxidado (c) e ricinoleato de metila acrilado (d) – Rota II.

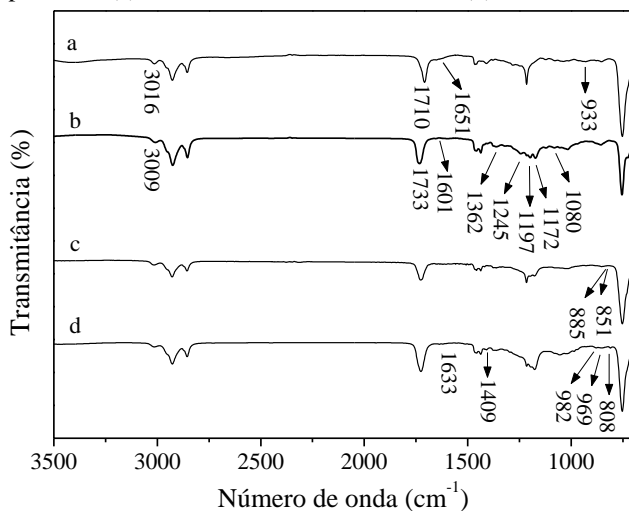
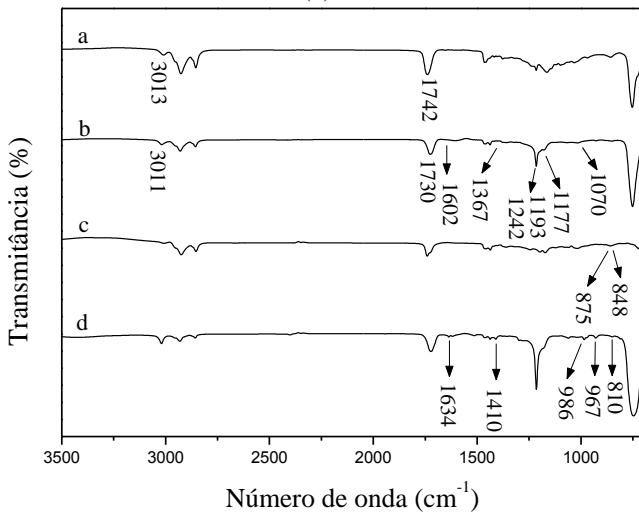


Figura 24. Espectros de Infravermelho das amostras de óleo de mamona(a), óleo de mamona transesterificado (b), ricinoleato de metila epoxidado (c) e ricinoleato de metila acrilado (d) – Rota III.



Pode-se observar que a banda de absorção correspondente ao modo vibracional da carbonila dos ésteres metílicos ( $\nu(-C=O)$ ) aparece centrada em  $1733\text{ cm}^{-1}$  (Figura 19a) no espectro do éster metílico obtidos por esterificação (Rota II) e em  $1730\text{ cm}^{-1}$  no espectro do éster metílico obtido por transesterificação (Rota III) (Figura 20a) (SALIH, SALIMON, YOUSIF, 2011). A eficácia da formação do ricinoleato de metila pode ser ainda confirmada, pelo surgimento da banda referente ao estiramento  $\nu_{as}(C-O-C)$  dos ésteres metílicos na região em torno de  $1245, 1197$  e  $1170\text{ cm}^{-1}$ ; da banda em  $1080\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento  $\nu_s(C-O)$  e pela a área em torno de  $1360\text{ cm}^{-1}$ , relacionada às vibrações  $\nu(C-H)$   $sp^3$  metílicos, como mostrado na Figura 23a e Figura 24a (MOSSOBA et al., 1990).

A Figura 23b e Figura 24b mostram os espectros do produto da epoxidação do ricinoleato de metila. Ao comparar com os espectros do ricinoleato de metila, pode-se observar a inibição sutil do estiramento  $\nu(=C-H)$  em torno de  $3011\text{ cm}^{-1}$  e do estiramento  $\nu(C=C)$  em  $1600\text{ cm}^{-1}$ , que representam carbonos com hibridização  $sp^2$  presentes na estrutura do ricinoleato de metila. O sinal mais representativo que evidencia o grupo oxirânico é uma pequena banda situada, geralmente, em  $850\text{ cm}^{-1}$ . Constata-se, ainda, no comparativo, o aparecimento desta banda em  $885$  e  $851\text{ cm}^{-1}$  correspondente ao anel oxirânico na estrutura do ricinoleato de metila obtido por esterificação (Figura 23b) e em  $875$  e  $848\text{ cm}^{-1}$  na estrutura do ricinoleato de metila obtido por transesterificação (Figura 24b). Estes resultados são coerentes com os resultados da análise de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN  $^1H$ ), na qual foi possível quantificar as conversões das epoxidações em  $56\%$  e  $58\%$ , levando em consideração o consumo de duplas, para o ricinoleato de metila obtido por esterificação e transesterificação, respectivamente.

De acordo com os espectros de infravermelho do ricinoleato de metila acrilato exibidos na Figura 23c e na Figura 24c, foi possível confirmar a incorporação do grupo acrilato no ricinoleato de metila epoxidado, pois houve o surgimento de bandas de absorção associadas aos modos vibracionais característicos às ligações CH e  $CH_2$  presentes na estrutura do acrilato, em torno de  $810, 984$  e  $965\text{ cm}^{-1}$ , e os estiramentos em torno de  $1635$  e  $1410\text{ cm}^{-1}$ , referentes aos modos vibracionais característicos das atribuições  $\nu(C=C)$  e  $\delta(H-C=)$  respectivamente, pertencentes ao grupo vinílico ( $HC=CH_2$ ). Também, se pode comprovar a eficácia da inserção do grupo acrilato, pelo desaparecimento das bandas em números de onda a cerca de  $850$  e  $880\text{ cm}^{-1}$  que caracterizavam a presença do anel oxirânico (BARBOSA, 2008; HABIB e BAJPAI 2011).

A Tabela 4 apresenta as principais bandas e atribuições para os produtos obtidos em cada etapa umas das três rotas de síntese dos biomônômeros.

Tabela 4. Bandas e atribuições obtidas em cada etapa da síntese dos biomônômeros.

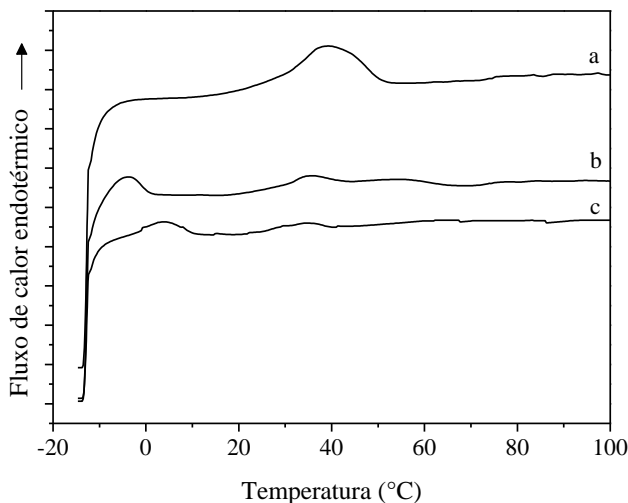
Atribuições	Faixa de absorção (cm <sup>-1</sup> )		
	ARA (Rota I)	AMR-E (Rota II)	AMR-T (Rota III)
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1710	1733	1730
$\nu(\text{C-H}) sp^2$	3016	3009	3011
$\nu(\text{C}=\text{C})$ oleofínico	1651	1601	1602
$\gamma(\text{O-H})$	933	-	-
$\nu(\text{C-H}) sp^3$	2928, 2854	2927, 2850	2932, 2860
$\nu_{as}(\text{C-O-C})$	-	1245, 1197, 1172	1242, 1193, 1177
$\nu_s(\text{C-O-C})$	-	808	810
$\nu(\text{C-H})$ metílico	-	1362	1367
$\nu(\text{C-O-C})$ anel epóxi	880, 805	885,851	875, 848
$\gamma(=\text{CH}_2)$	984, 966	982, 969	986, 967
$\gamma(\text{H-C}=\)$	808	808	810
$\delta(\text{H-C}=\)$	1406	1409	1410
$\nu(\text{CH}=\text{CH}_2)$	1635	1633	1634

$\nu_{as}$  - estiramento assimétrico,  $\nu_s$  - estiramento simétrico,  $\gamma$  deformação angular fora do plano,  $\delta$  - deformação angular.

A caracterização térmica dos biomônômeros foi realizada por medidas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e as curvas resultantes destas análises estão apresentadas na Figura 25. O aquecimento foi realizado no intervalo de temperatura de -20 a 100 °C e nessas condições foi possível observar a temperatura de fusão ( $T_m$ ) das amostras. Os biomônômeros apresentaram um comportamento semelhante: o ARA (Rota I) é caracterizado por um pico endotérmico largo, com pico na temperatura de 40 °C e as amostras AMR-E (Rota II) e AMR-T (Rota III) apresentaram pico endotérmico em 37 °C. Estas amostras apresentaram a mesma  $T_m$ , resultado esperado, pois se trata do

mesmo biomonomero obtido por rotas diferentes. A presença de picos largos pode ser proveniente de uma possível presença de impurezas e/ou por outros constituintes presentes no óleo de mamona.

Figura 25. Curvas de DSC para os biomonomeros: ácido ricinoleico acrilado (ARA) (a), ricinoleato de metila acrilado obtido por esterificação (AMR-E) (b) e por transesterificação (AMR-T) (c), com velocidades de aquecimento de 20 °C/min.



### 3.5 CONCLUSÕES

Foram desenvolvidas três diferentes rotas para se obter monômeros a partir de um recurso renovável, no caso deste trabalho, o óleo de mamona. A obtenção do ácido ricinoleico (rota I), saponificação e posterior acidificação do óleo de mamona, resultaram na completa separação dos produtos da reação (glicerol e ácido graxo), sendo comprovado por análises de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN  $^1\text{H}$ ) e espectroscopia de FTIR.

O procedimento adotado para a obtenção do ricinoleato de metila, pelo processo de esterificação do ácido ricinoleico (rota II) ou por transesterificação do óleo de mamona (rota III), resultou numa alta conversão em ésteres metílicos, comprovando a eficiência do processo usando a catálise básica. Dentre os dois procedimentos, a transesterificação é economicamente mais viável, pois a esterificação demanda de maior tempo de reação e maior quantidade de reagentes.

Entretanto, um estudo levando em consideração as concentrações dos reagentes, tempo e temperatura, terão que ser avaliados, para aumentar a conversão a anel epóxido.

A etapa de epoxidação permitiu obter materiais epoxidados com valores de conversão similares aos encontrados na literatura, onde a rota I alcançou maiores conversões. Entretanto, um estudo levando em consideração as concentrações dos reagentes, tempo e temperatura, terão que ser aprimorados, para aumentar a conversão a anel epóxi. A incorporação do grupo acrilato na estrutura final do produto foi efetivamente realizada, produzindo biomonômeros, ácido ricinoleico acrilado e o ricinoleato de metila acrilado, que poderá ser usado como matéria prima em reações de polimerização, produzindo materiais poliméricos derivados de fontes renováveis.

Assim, estes biomonômeros podem ser usados como substitutos de monômeros acrílicos e serem submetidos a processos de polimerização visando obter materiais poliméricos oriundos de uma fonte renovável, como o óleo de mamona.

## CAPÍTULO IV

### 4. PROCESSOS DE COPOLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO

Neste capítulo será apresentado um estudo relativo ao uso dos biomônmeros derivados do óleo vegetal de mamona em reações de polimerização em miniemulsão, avaliando-se o seu efeito na copolimerização com o monômero metacrilato de metila. Também serão apresentados os reagentes e os equipamentos utilizados na polimerização, bem como as técnicas de caracterização do material obtido.

#### 4.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão descritos os reagentes e as formulações utilizados para a obtenção das partículas poliméricas submicrométricas, englobando a unidade experimental, além dos procedimentos experimentais adotados e a caracterização dos látices obtidos.

##### 4.1.1 Reagentes

Nas polimerizações em miniemulsão foram utilizados os biomônmeros (BM): ácido ricinoleico acrilado (ARA), ricinoleato de metila acrilado (AMR) obtidos por esterificação (AMR-E) e por transesterificação (AMR-T), a partir da modificação do óleo de mamona. O comônmero utilizado foi o metacrilato de metila (MMA), com grau de pureza superior a 99 %, fornecido pela Vetec Química. Hexadecano P.A. (HD) e lauril sulfato de sódio (SLS), fornecidos pela Vetec Química, foram aplicados como coestabilizador e surfactante, respectivamente, e como agente tamponante da reação foi utilizado o bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ), fornecido pela Vetec Química. Foi utilizado como solvente do BM o clorofórmio P.A. ( $\text{CHCl}_3$ ), fornecido pela Vetec Química e como iniciador organossolúvel o 2,2-azo-bis-isobutironitrila (AIBN), com pureza de 98 %, fornecido pela Vetec Química. Água destilada foi utilizada como meio contínuo.

##### 4.1.2 Polimerização em miniemulsão

Com bases em estudos prévios desenvolvidos por Costa (2013) para sistemas de miniemulsão utilizando MMA, as polimerizações seguiram formulações que apresentaram teores de sólidos próximos de

20 %, sendo a massa total de monômeros de 12 g (incluindo o BM e o MMA). A miniemulsão foi inicialmente obtida a partir da fase aquosa, composta por água destilada, 2 % (m/m) de surfactante e bicarbonato de sódio em relação à quantidade de monômeros. Esta quantidade de surfactante e agente tamponante foi determinada mediante estudos prévios. A fase orgânica foi composta pelo BM, MMA, coestabilizador, clorofórmio e iniciador. As formulações básicas estão descritas na Tabela 5 e na Tabela 6.

Tabela 5. Formulações das polimerizações em miniemulsão utilizando o biomonômero ARA.

Componentes	Massa (g)			
	MMA100 %	ARA 40 %	ARA 60 %	ARA 80 %
Água	24	48,00	48,00	48,00
SLS*	0,12	0,24	0,24	0,24
NaHCO <sub>3</sub> *	0,12	0,24	0,24	0,24
ARA	-	4,80	7,20	9,60
MMA	6,00	7,20	4,80	2,40
CHCl <sub>3</sub>	3,60	7,20	7,20	7,20
Hexadecano	0,36	0,72	0,72	0,72
AIBN**	0,06	0,12	0,12	0,12

\*2 % (m/m) em relação à quantidade total de monômero.

\*\*1 % (m/m) em relação à quantidade total de monômero.

Tabela 6. Formulações das polimerizações em miniemulsão utilizando o biomonômero AMR-E e AMR-T.

Componentes	Massa (g)	
	AMR-E/ AMR-T 60 %	AMR-E/ AMR-T 80 %
Água	48,00	48,00
SLS*	0,24	0,24
NaHCO <sub>3</sub> *	0,24	0,24
AMR	7,20	9,60
MMA	4,80	2,40
CHCl <sub>3</sub>	7,20	7,20
Hexadecano	0,72	0,72
AIBN**	0,12	0,12

\*2 % (m/m) em relação à quantidade total de monômero.

\*\*1 % (m/m) em relação à quantidade total de monômero.

Inicialmente, a fase orgânica foi preparada com a dissolução do BM derivado do óleo de mamona em clorofórmio e hexadecano sob agitação magnética por 20 min. Paralelamente, submeteu-se a fase aquosa, constituída por água, surfactante e o agente tamponante à



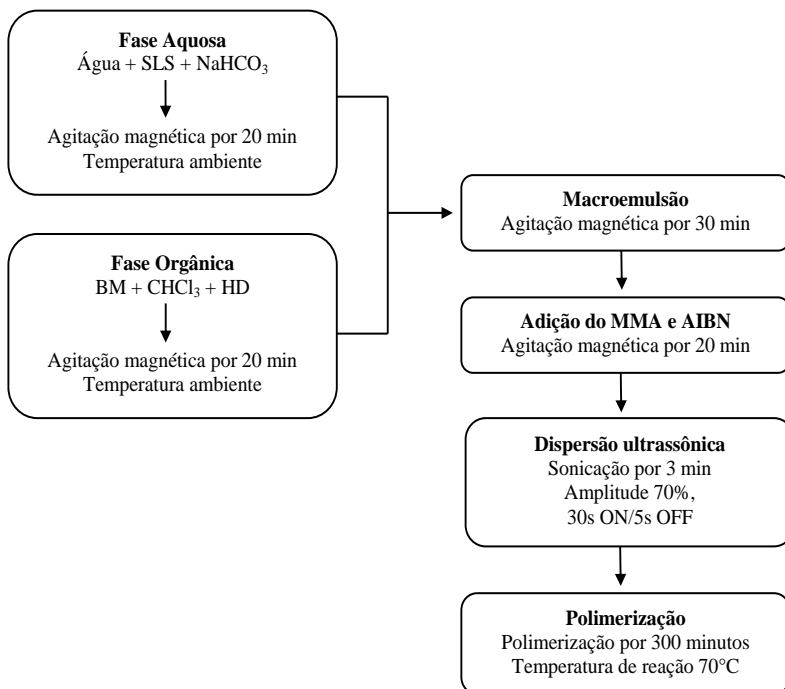
agitação magnética por 20 min à temperatura ambiente. Em seguida, a fase aquosa foi adicionada à fase orgânica e misturadas, com agitação magnética durante 30 min após esse tempo foi adicionado o comonômero e o iniciador, e agitou-se por mais 20 min, formando uma macroemulsão.

Para garantir uma homogeneidade do látex e evitar um aumento do tamanho das partículas e uma polidispersidade elevada, inicialmente, foi analisada a influência do tempo e a potência do dispersor ultrassônico (Ultrasonic Dismembrator 500 (400 W) da Fisher Scientific) empregada no preparo da miniemulsão. Amplitudes de 90, 80 e 70% e em intervalos de tempo de sonicação de 1 a 5 min foram utilizados em razão da melhor relação entre diâmetro médio e índice de polidispersão (PDI). Mediante esse teste, a miniemulsão final foi preparada, com 70 % de amplitude, em um regime pulsado (30 s ligado e 5 s desligado), durante 3 min. Para minimizar o aumento de temperatura durante a sonificação, a miniemulsão foi imersa em um banho de gelo. O fluxograma do processo de preparo da miniemulsão e da polimerização está descrito na Figura 26.

A polimerização foi realizada em ampolas de vidro, com volume total de 10 mL com 15 cm de altura e 1,5 de diâmetro, dotadas com tampas de rosca. A miniemulsão formada foi distribuída nas ampolas, sendo 2 mL para cada ampola, seguidas da imersão em um banho termostático a 70 °C durante 300 min para ser processada a polimerização. Devido à sonificação e ao pequeno volume de miniemulsão nas ampolas, não foi necessário uma purga com gás inerte e agitação durante a polimerização.

As amostras foram analisadas em tempos pré-determinados, acompanhando a cinética em termos de conversão do monômero e do diâmetro médio das partículas, de modo que uma ampola era retirada do meio reacional e seu conteúdo utilizado para as análises.

Figura 26. Fluxograma do processo de copolimerização BM-MMA em miniemulsão.



### 4.1.3 Caracterização do material

O processo de polimerização e os polímeros finais obtidos foram submetidos às análises quantitativas e qualitativas para avaliar a eficácia do processo e as características do polímero formado. A metodologia utilizada em cada uma dessas análises será descrita a seguir.

#### 4.1.3.1 Conversão global por gravimetria

A conversão gravimétrica é dada pela razão entre a massa de polímero presente no reator e a massa do monômero alimentada. Sendo assim, a conversão do monômero em polímero foi obtida a partir da retirada de uma alíquota do látex em tempos determinados. Para isso, a reação era interrompida imediatamente com a adição de uma solução de 1 % (m/v) de hidroquinona em tubos de Falcon previamente pesados,

seguida da evaporação dos látices em estufa com convecção forçada a 60 °C. Após a completa evaporação, o polímero final foi lavado com álcool metílico, pois este é solúvel no monômero e insolúvel no polímero, e centrifugado para retirada do monômero residual. Este procedimento foi repetido por 3 vezes para garantir total remoção de monômeros residuais. Em seguida, as amostras foram colocadas no dessecador para evaporação do álcool metílico.

Para o cálculo da conversão, a massa de sólidos não poliméricos (surfactante, coestabilizador, bicarbonato de sódio, iniciador e hidroquinona), presentes no resíduo seco, foi subtraída da massa do polímero, como apresentado na Equação 13.

$$W_p = \frac{R_s}{LA} - W_{snp} \quad (13)$$

onde,  $W_p$  é a fração mássica do polímero no reator,  $R_s$  é a massa de resíduo seco,  $LA$  é a massa de látex adicionada ao tubo de Falcon e  $W_{snp}$  é a fração mássica de sólidos não poliméricos, calculada conforme a Equação 14:

$$W_{snp} = \frac{m_{snp}}{m_r} \quad (14)$$

onde,  $m_{snp}$  é a massa de sólidos não poliméricos presente no reator, enquanto  $m_r$  é a massa do meio reacional presente no reator.

Para obter a conversão global (Equação 15), é necessário calcular a fração de monômeros alimentada no reator, dada pela razão entre a massa de monômeros ( $m_m$ ) e a massa do meio reacional, conforme Equação 16.

$$W_n = \frac{m_m}{m_r} \quad (15)$$

$$X_{global} = \frac{W_p}{W_m} \quad (16)$$

#### 4.1.3.2 Conversão do Comonômero (MMA) por Cromatografia Gasosa

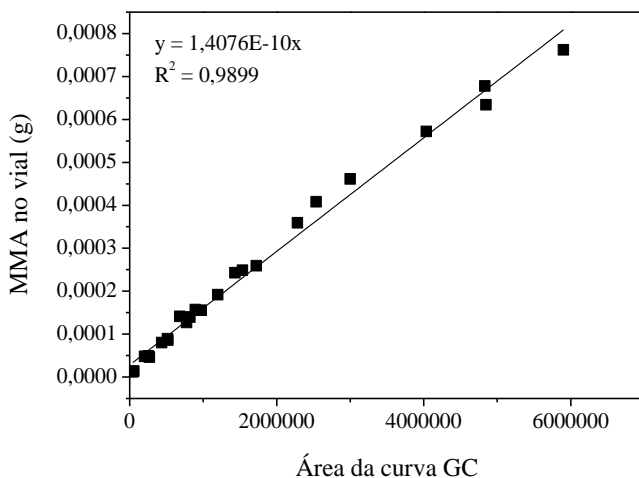
O teor do comonômero (MMA) no látex final (após polimerizado) foi medido por cromatografia gasosa com *headspace* (GC- 2010AF, modelo AOC-5000 Shimadzu) usando a técnica de

evaporação total das amostras, onde a fração volátil da amostra é evaporada antes de ser injetada na coluna.

As análises cromatográficas, para a elaboração da curva de calibração e para a análise das amostras, foram realizadas em um cromatógrafo a gás acoplado a um detector de ionização de chama, utilizando uma coluna RTX-5 de 30 m, diâmetro interno 0,25 mm e espessura do filme de 0,25  $\mu\text{m}$ . A temperatura do injetor e do detector foi mantida em 280  $^{\circ}\text{C}$  e 300  $^{\circ}\text{C}$ , respectivamente, com um sistema de injeção Split com razão 1:10, e a programação do forno foi de 60  $^{\circ}\text{C}$  até 230  $^{\circ}\text{C}$  com uma taxa de aquecimento de 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . O gás de arraste utilizado foi o nitrogênio com uma vazão na coluna de 1,39 mL/min. O volume de injeção foi de 1  $\mu\text{L}$ .

A curva de calibração foi obtida em triplicata a partir das amostras preparadas de miniemulsão isenta do biomonômero (ARA, AMR-E ou AMR-T) e o iniciador, adicionando-se massas conhecidas de água destilada, injetadas em triplicatas. A partir dos cromatogramas obtidos foi determinada uma relação linear entre a massa do monômero no vial e a área do pico referente ao monômero. A Figura 27 mostra a curva de calibração para o MMA

Figura 27. Curva de calibração do metacrilato de metila (MMA).



Partindo da curva de calibração, pode-se determinar a quantidade de MMA no látex. A conversão do monômero em polímero

foi determinada a partir da retirada de amostras do meio reacional em determinados intervalos de tempo, seguida da análise por cromatografia gasosa. Para calcular a conversão do MMA pelo método cromatográfico, a seguinte equação foi utilizada (PERES, 2012):

$$X_{MMA_n} = 1 - \left( \frac{\frac{M_{vn}}{M_{lvn}} \times m_{tL}}{m_{mA}} \right) \quad (17)$$

Onde:

$n$  compreende as amostras analisadas;

$X_{MMA_n}$  Conversão MMA;

$M_{vn}$  Massa de MMA no vial (calculada a partir da curva de calibração);

$M_{lvn}$  Massa de látex no vial;

$m_{tL}$  Massa total de látex (massa dos monômeros + sólidos não poliméricos + água alimentada);

$m_{mA}$  Massa de MMA alimentado.

#### 4.1.3.3 Conversão do Biomonômero

A conversão do biomonômero ( $X_{\text{biom}}$ ) foi determinada através dos dados da conversão global por gravimetria (determinado pela Equação 16) e da conversão do comonômero MMA por cromatografia gasosa (determinado pela Equação 17). Para calcular a massa de polímero BM ( $M_{\text{PBM}}$ ) é necessário subtrair a massa de poli(metacrilato de metila) ( $M_{\text{PMMA}}$ ) determinado por cromatografia gasosa da massa de copolímero ( $M_{\text{POL}}$ ) determinado pela conversão por gravimetria, como apresenta a Equação 18.

$$M_{\text{PBM}} = M_{\text{POL}} - M_{\text{PMMA}} \quad (18)$$

Sendo:

$$M_{\text{PMMA}} = M_A \left( \frac{m_{\text{MMA}}}{m_r} \right) X_{\text{MMA}} \quad (19)$$

onde,  $M_A$  é a massa de amostra no tubo de Falcon,  $m_{\text{MMA}}$  é a massa de MMA no reator,  $m_r$  é a massa do meio reacional presente no reator e  $X_{\text{MMA}}$  é a conversão do MMA determinada por cromatografia gasosa.

Para obter a conversão do BM, é necessário calcular a massa de biomonomero no tubo de Falcon, Equação 20. E a conversão é dada pela Equação 21.

$$M_{\text{biom}} = M_A \left( \frac{m_{\text{biom}}}{m_r} \right) \quad (20)$$

$$X_{\text{biom}} = \frac{M_{\text{PBM}}}{M_{\text{biom}}} \quad (21)$$

onde  $m_{\text{biom}}$  é a massa de biomonomero no reator.

#### 4.1.3.4 Composição Cumulativa dos Copolímeros

A composição do copolímero é determinada através da fração mássica e a conversão de cada componente. A composição de cada monômero é calculada pela Equação 22.

$$y_1 = \frac{X_1 \cdot m_1}{X_1 \cdot m_1 + X_2 \cdot m_2} \quad (22)$$

Onde, 1 e 2 são os monômeros que constituem o copolímero,  $X_1$  é a conversão do monômero 1 e  $m_1$  é a massa do monômero 1 no reator. Da mesma forma, é calculada a composição do monômero 2.

#### 4.1.3.5 Diâmetro Médio das Partículas Poliméricas

O diâmetro médio em intensidade das partículas poliméricas e a dispersão (PdI) da distribuição foram determinados através da técnica de Dispersão Dinâmica de Luz (*Dynamic Light Scattering* - DLS), utilizando o equipamento Zetasizer Nano Series da Malvern Instruments (Modelo ZEN3600), alocado no Laboratório de Controle e Processos de Polimerização (LCP) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). As medidas foram realizadas a 25 °C a partir da diluição das amostras em água destilada. As medidas foram realizadas em triplicata.

#### 4.1.3.6 Massas Molares dos Copolímeros

A massa molar média ponderal da fração solúvel dos copolímeros foi determinada através da técnica de cromatografia de permeação em gel (GPC), realizada em cromatógrafo líquido de alto desempenho (HPLC, modelo LC 20-A, Shimadzu), alocado no

Laboratório de Controle e Processos de Polimerização (LCP) da UFSC. O equipamento consta de três colunas Shim Pack GPC 800 Series (GPC-801, que detecta polímero com massa molar de até  $1,5 \times 10^3$  g/mol; GPC-804,  $4,0 \times 10^5$  g/mol e GPC-807,  $2,0 \times 10^8$  g/mol). Tetrahidrofurano (THF) foi utilizado como eluente (a 40 °C, vazão 1 mL/min) e a calibração usando padrões de poliestireno com massas molares variando entre 580 g/mol e  $3,8 \times 10^6$  g/mol.

As amostras foram preparadas a partir da diluição de 20 mg de polímero seco em 4 mL de tetrahidrofurano (THF, Vetec Química). Posteriormente, as soluções foram filtradas em um filtro de Nylon com diâmetro de poro de 0,45 µm. As soluções filtradas foram injetadas à temperatura ambiente, com volume igual a 20 µL.

#### 4.1.3.7 Teor de gel

Para determinar o teor de gel (fração insolúvel do copolímero), 0,04 g do copolímero seco foi diluído em 4 mL de THF (Vetec) e, após 24 horas de dissolução do copolímero, a fase solúvel foi filtrada utilizando um filtro de Nylon (0,35 µm). Em seguida, o filtro e o recipiente foram levado à estufa, até peso constante e total eliminação do THF. Como os recipientes e os filtros são secos e pesados antecipadamente, pode-se calcular tanto a quantidade de amostra aderida ao recipiente quanto a retida no filtro, de modo que a soma dessas quantidades não solubilizadas nos dois aparatos corresponde ao material reticulado (Equação 23). Esta análise foi realizada conforme descrito por Romera et al. (2015).

$$T_{\text{gel}} = \frac{M_{\text{ret}}}{M_{\text{Am}}} 100 \quad (23)$$

Onde,  $M_{\text{ret}}$  é a massa reticulada aderida no filtro e no recipiente de diluição do copolímero e  $M_{\text{Am}}$  é a massa da amostra. As medidas foram realizadas em triplicata.

#### 4.1.3.8 Caracterização Térmica

A Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) permite obter informações referentes às alterações das propriedades físicas e químicas do material em estudo e, neste caso, foi usada com finalidade de avaliar as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) e fusão cristalina ( $T_m$ ) dos copolímeros formados.

A caracterização térmica das amostras foi realizada em um equipamento Perkin-Elmer (Jade DSC), alocado no Laboratório de Propriedades Físicas de Alimentos (PROFI) da UFSC. As curvas de DSC foram realizadas com 5,0 mg de amostra, com uma faixa de temperatura de -20 a 150 °C, rampa constante de aquecimento-resfriamento de 20 °C/min sob atmosfera dinâmica de N<sub>2</sub> com vazão de 20 mL/min. A temperatura de transição vítrea foi obtida a partir da segunda rampa de aquecimento.

## 4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos na cinética de reação, estabilidade da miniemulsão, diâmetro médio das partículas, massa molar e as propriedades térmicas do copolímero formado durante as reações de copolimerização em miniemulsão utilizando os biomônômeros derivados do óleo de mamona e o MMA como comonômero. Para tanto, avaliou-se o efeito da concentração dos biomônômeros na formulação, e todas as reações foram realizadas a temperatura constante de 70 °C. As análises de tamanho médio das partículas e teor de gel foram realizadas em triplicata, logo, as medidas destas estão apresentadas baseadas no valor médio.

### 4.2.1 Copolimerização do Ácido Ricinoleico Acrilado e Metacrilato de Metila (ARA-MMA)

Foi realizada uma reação contendo somente o monômero MMA, seguindo as condições descritas na Tabela 6, a fim de avaliar o comportamento cinético e compará-la com as demais reações. Não foi possível realizar polimerização com concentração acima de 80 % de ARA, devido à perda de estabilidade durante a polimerização, mesmo aumentando-se a quantidade de surfactante. Assim, nas condições estabelecidas nesse trabalho 80 % de ARA é a quantidade máxima de biomônômero usada nas copolimerizações em miniemulsão.

As curvas da evolução da conversão global ( $X_{global}$ ) determinadas por gravimetria para as reações de copolimerização com 40, 60 e 80 % de ARA e a reação contendo 100 % de MMA, são apresentadas na Figura 28. Observa-se que as diferentes concentrações de ARA influenciaram na cinética de reação de forma muito acentuada, principalmente quando se utiliza uma concentração de 80 % de ARA, o que ocasiona o retardo da cinética de reação, exibindo também uma diferença no diâmetro médio das partículas (Figura 29).



Figura 28. Evolução da conversão global, obtida por gravimetria, durante as copolimerizações em miniemulsão com diferentes concentrações de biomonomero ARA e MMA.

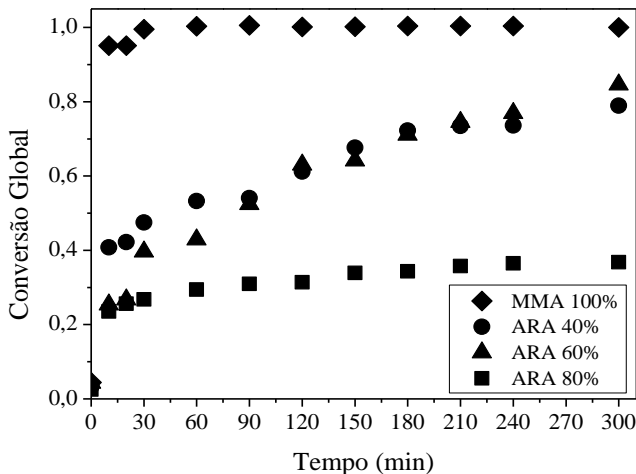
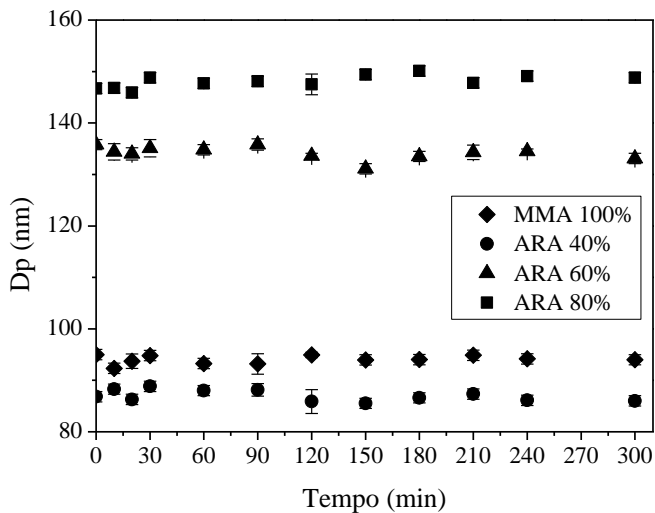


Figura 29. Evolução do diâmetro médio das partículas durante as copolimerizações em miniemulsão com diferentes concentrações de biomonomero ARA e MMA.



O aumento de  $D_p$  segue o aumento da concentração de ARA, podendo ser devido à alta viscosidade do ARA, dificultando o processo de rompimento das gotas durante o processo de sonicação, ocasionando um aumento no diâmetro médio das gotas e das partículas.

Para a reação com concentração 100 % MMA, a conversão máxima foi alcançada em 30 minutos de polimerização e os diâmetros médios das partículas permaneceu estável durante toda a reação. Observa-se que as concentrações com 40 e 60 % de ARA alcançaram altas taxas de conversão, chegando a 80 e 84 % de conversão final, respectivamente. Na reação com 80 % de ARA ocorreu uma diminuição na taxa de reação, exibindo uma conversão final em torno de 37 %.

Os diâmetros médios das partículas durante as reações mostraram-se estáveis durante todo o período de polimerização (Figura 30), não havendo presença de coalescência nem degradação difusional. As partículas formadas apresentaram tamanhos de  $94 \pm 1$  nm para a reação com 100 % MMA,  $86 \pm 1$  nm com 40 % ARA,  $133 \pm 1$  nm com 60 % ARA e  $148 \pm 1$  nm com 80 % ARA.

Na Tabela 7 estão reportados os valores dos diâmetros médios das gotas ( $D_g$ ) e das partículas ( $D_{p_{final}}$ ), assim como os valores da dispersão (PdI).

Tabela 7. Conversão global ( $X_{global}$ ), diâmetro médio em intensidade das gotas ( $D_g$ ) e partículas final ( $D_{p_{final}}$ ), dispersão final ( $PdI_{final}$ ) obtidos durante as copolimerizações em miniemulsão com diferentes concentrações de biomonomero ARA e MMA.

Análises	Amostras			
	MMA 100 %	ARA 40 %	ARA 60 %	ARA 80 %
$X_{global}$ (%)	100	80	84	37
$D_g$ (nm)	$95 \pm 1$	$86 \pm 1$	$135 \pm 1$	$146 \pm 1$
PdI	$0,16 \pm 0,01$	$0,15 \pm 0,01$	$0,16 \pm 0,09$	$0,15 \pm 0,07$
$D_{p_{final}}$ (nm)	$94 \pm 1$	$86 \pm 1$	$133 \pm 1$	$148 \pm 1$
$PdI_{final}$	$0,15 \pm 0,03$	$0,14 \pm 0,02$	$0,12 \pm 0,02$	$0,15 \pm 0,01$
* $D_p$ (nm)	$94 \pm 1$	$85 \pm 1$	$132 \pm 2$	$145 \pm 1$
*PdI	$0,16 \pm 0,02$	$0,14 \pm 0,01$	$0,10 \pm 0,02$	$0,13 \pm 0,02$

\*Após quatro meses de armazenamento a  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

O  $D_g$  corresponde ao tamanho das gotas das miniemulsões (sem polimerização e à temperatura ambiente, tempo 0), medido logo

após a dispersão e o  $Dp_{\text{final}}$  (com polimerização a 70 °C) corresponde ao tamanho das partículas do látex polimérico obtidas no tempo de 300 min. Portanto, látex polimérico é tratado como uma dispersão estável obtido durante a polimerização. Adicionalmente, os látices poliméricos formados foram armazenados a temperatura de 10 °C ( $\pm 2$  °C), para verificar a sua estabilidade. Não foi observado aumento nos diâmetros médios das partículas durante o período de acompanhamento de 4 meses.

Foi determinada a conversão fracionada do MMA durante a polimerização, pela análise de cromatografia gasosa. Na Figura 30 é mostrada a evolução da conversão do MMA durante as reações de polimerização.

A partir da conversão global (copolimerização ARA+MMA) determinada por gravimetria e da conversão fracionada do MMA determinada por CG, pode-se calcular a conversão do biomonomero ARA conforme descrito no item 4.1.3.3. Os resultados podem ser observados na Figura 31.

Figura 30. Evolução da conversão fracionada do MMA, durante as copolimerizações em miniemulsão com diferentes concentrações de biomonomero ARA e MMA.

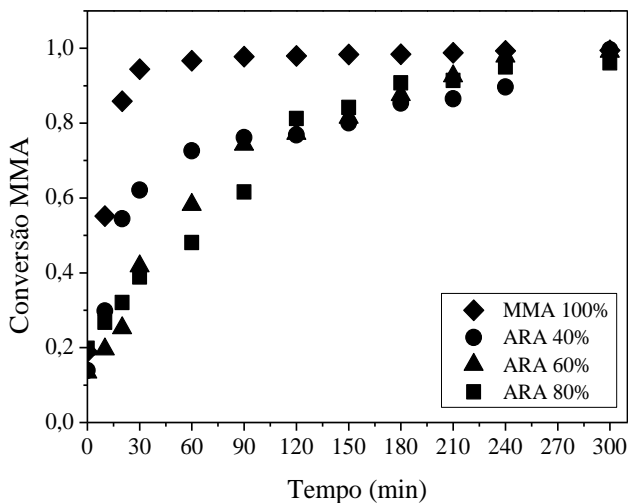
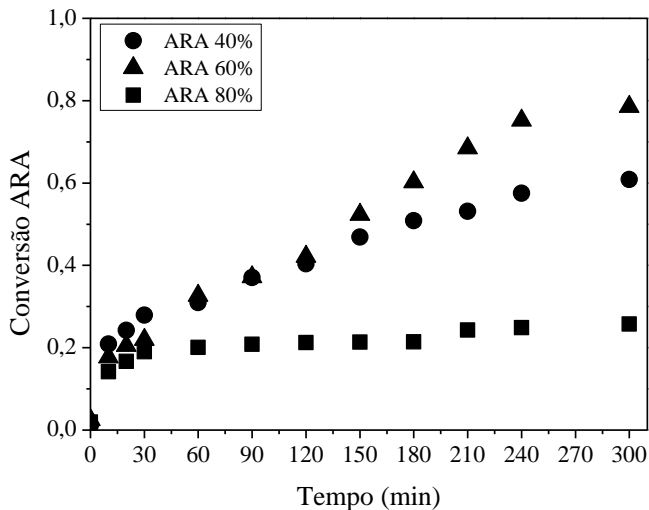


Figura 31. Evolução da conversão fracionada do ARA, durante as copolimerizações em miniemulsão com diferentes concentrações de biomonomero ARA e MMA.



Em todas as concentrações estudadas foram encontradas conversões finais do MMA em polímero muito próximas a 100 %. Entretanto, a curva obtida através da cromatografia gasosa mostra que no tempo de 0 min (sem polimerizar) as amostras apresentam conversões em torno de 19 % (formulações com 100 % MMA e 80 % ARA) e de 13 % (formulações contendo 40 e 60 % ARA), mostrando que, possivelmente, pode ter ocorrido perda de parte do MMA por evaporação e/ou polimerização do MMA durante o processo de preparo da miniemulsão.

Nota-se que a reação com 80 % de ARA foi mais lenta que as reações com 40 e 60 % de ARA, resultando em uma conversão máxima de 26 % de ARA. Como o MMA apresenta uma alta taxa de reação nos primeiros 60 min de reação, após esse período a concentração do comonomero é reduzida, esta baixa conversão do ARA pode ser decorrente da diferença de reatividade entre o metacrilato de metila e o ARA, que por ser menos reativo, devido a impedimentos estérico e limitações de difusão, pode restringir a conversão.

Outro fato que pode explicar tal efeito provém da síntese do monômero. Na etapa de epoxidação do ácido ricinoleico (Rota I) não houve uma total conversão das duplas ligações em anel oxirânico, sendo alcançada uma conversão de 73 % e, por isso, na estrutura final do

ARA, permanecem duplas ligações que não foram epoxidadas e, conseqüentemente, não foram acriladas. Como o mecanismo da reação proposta é por radicais livres, ou seja, a reação começa com a decomposição térmica do iniciador, produzindo radicais livres que irão reagir com as duplas ligações do monômero, formando um radical responsável por propagar a cadeia polimérica até encontrar outro radical (SCHORK et al., 2005), a baixa conversão, ou até mesmo, o retardo da reação com 80 % de ARA, pode ser atribuído à presença de duplas ligações internas que não sofreram modificação durante a síntese do biomonômero ARA. Neste caso essas insaturações não são consideradas sítios ativos para polimerização, uma vez que a polimerização radicalar vai ocorrer, preferencialmente, na dupla ligação (terminal) do grupo acrilato presente na estrutura do ARA.

A partir da conversão fracionada do biomonômero e do comonômero, foi calculada a composição cumulativa do copolímero em referência ao ARA ( $y_{ARA}$ ) e ao MMA ( $y_{MMA}$ ), a partir da fração mássica polimerizada como descrito no item 4.1.3.4 (Figura 32, Figura 33 e Figura 34).

Figura 32. Evolução de composição do copolímero durante a copolimerização em miniemulsão ARA 40 %.

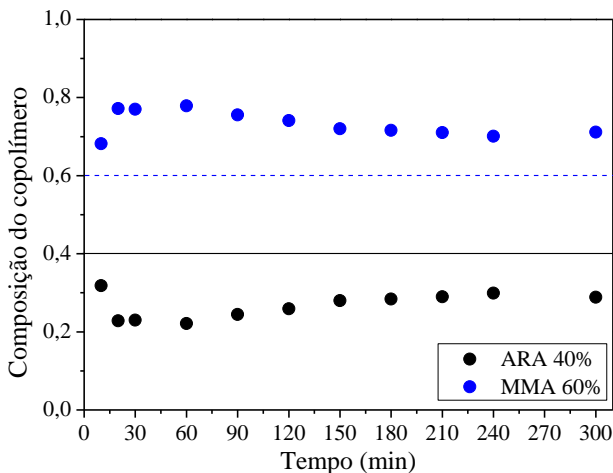


Figura 33. Evolução de composição do copolímero durante a copolimerização em miniemulsão ARA 60 %.

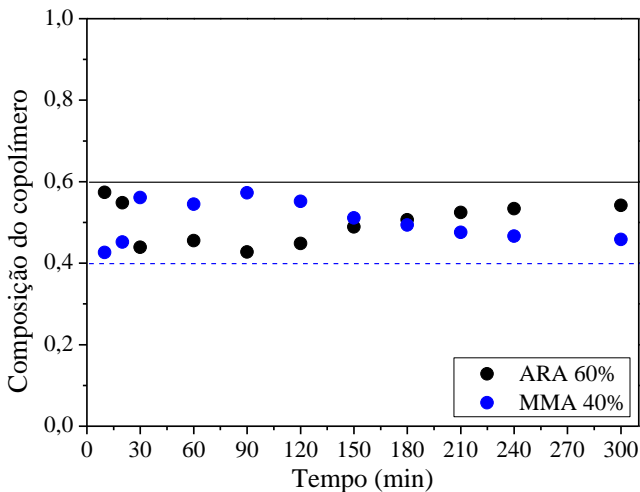
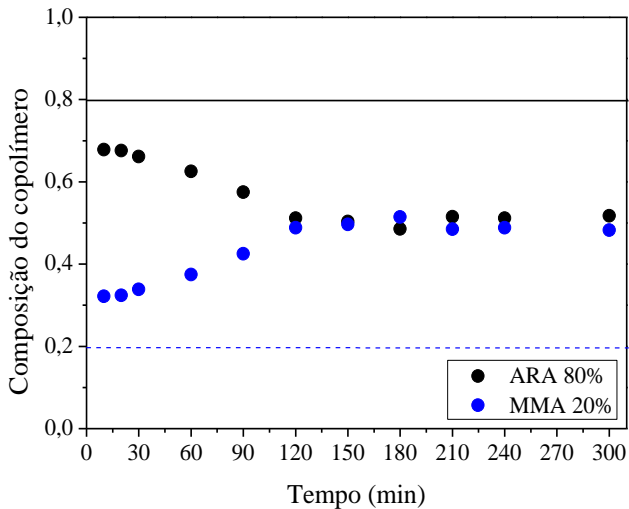


Figura 34. Evolução de composição do copolímero durante a copolimerização em miniemulsão ARA 80 %.



As composições dos copolímeros obtidos são determinadas pelas reatividades (e reatividades cruzadas) dos dois monômeros que são distintas, assim, a estrutura do copolímero formado apresenta algumas

particularidades no que diz respeito à presença dos monômeros e a forma com que eles se inserem ao longo da estrutura polimérica.

Pode ser observado um forte desvio na evolução da composição do copolímero devido às diferentes reatividades dos monômeros. Na formulação com 40 % ARA, no início da reação, há um predomínio da formação do monômero mais reativo, no caso o MMA (em azul) e no decorrer da reação há uma leve redução da conversão do MMA e um pequeno aumento do ARA (em preto). Ao final, o copolímero é constituído por 71 % de polímero do MMA e 29 % de ARA.

Na reação com 60 % ARA, inicialmente há um rápido predomínio da formação do polímero ARA, entretanto, após 30 min de reação ocorre maior formação do MMA (em azul). Após 150 min de reação, ocorre, novamente, à predominância da formação do polímero ARA (em preto). Esta variação na composição pode ser atribuída ao efeito gel, o qual ocasiona um aumento de viscosidade no meio reacional e a mobilidade das cadeias de crescimento é fortemente reduzida pela alta viscosidade. Como o MMA é o monômero mais reativo, no momento em que ocorre o efeito gel ocorre predominância da formação do polímero MMA e, à medida que ocorre uma maior mobilidade molecular, o monômero ARA volta a ter predomínio na reação.

Por outro lado, a reação com 80 % ARA apresentou maior variação em sua composição, ficando mais distante da composição desejada do copolímero (faixas em azul e preto) devido à menor conversão do ARA. Neste caso, a diferença de reatividade é elevada e foi observada a presença majoritária do monômero mais reativo (MMA em azul) na estrutura polimérica, onde o copolímero formado é constituído, praticamente, por 50 % de cada constituinte.

#### *4.2.1.1 Propriedades do copolímero ARA-MMA*

Foi avaliado o efeito das diferentes concentrações de ARA na distribuição de massas molares, nas propriedades térmicas e na formação de gel dos copolímeros formados. Estas foram comparadas com a homopolimerização do MMA com formulação análoga.

Na Figura 35 pode ser observado que as massas molares da fração solúvel do copolímero ARA-MMA são consideravelmente mais baixas que a do homopolímero PMMA sintetizado com uma formulação análoga e que o aumento do teor de MMA na formulação desloca a curva de distribuição de massas molares do copolímero para valores mais altos. Este efeito pode ser explicado pelo ARA ter se comportado

como um plastificante, aumentando a mobilidade molecular e reduzindo o efeito gel e, conseqüentemente, diminuiu a massa molar conforme se aumentou a sua concentração na reação. Um efeito muito forte do comportamento do ARA como plastificante pode ser observado na reação com 80 % ARA, cuja massa molar diminuiu muito, mesmo para uma conversão baixa de ARA. Além disso, o Dp das reações com 60 e 80 % ARA foi maior o que resulta em Mw menor devido à compartimentalização dos radicais, pois partículas maiores apresentam maior probabilidade de conter um maior número médio de radicais por partícula. Finalmente, os radicais podem reagir com as duplas ligações não epoxidadas do ácido ricinoleico e/ou sofrer reações de transferência de cadeia para o ácido ricinoleico formando pouco reativos e, conseqüentemente, resultando na redução da massa molar. A Tabela 8 mostra os valores das massas molares médias e a dispersão destas reações, além dos teores de polímero insolúvel que ficaram entre 5 e 9 % nas copolimerizações com ARA.

Figura 35. Distribuições das massas molares dos copolímeros (ARA-MMA) obtidos nas reações de copolimerização em miniemulsão.

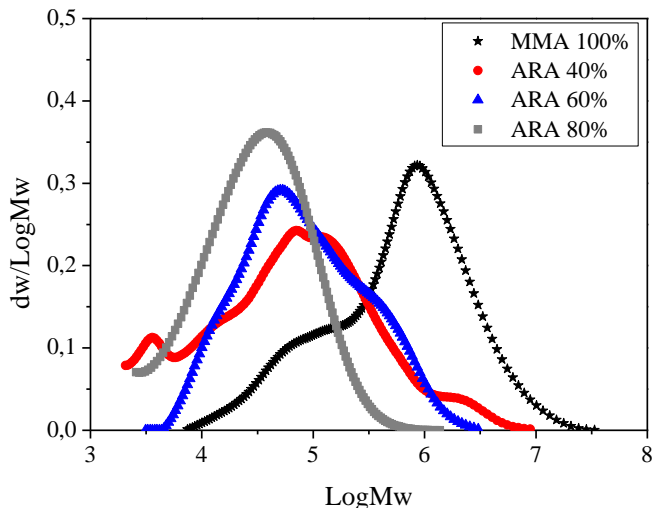




Tabela 8. Massa molar média (Mw), número médio de massa molar (Mn), dispersão (Đ), temperatura de transição vítrea (Tg) e o teor de gel do polímero final obtido através da polimerização em miniemulsão com diferentes concentrações de biomonomero ARA e comonomero MMA.

Análises	Amostras			
	MMA 100 %	ARA 40 %	ARA 60 %	ARA 80 %
y <sub>ARA</sub> (%)	-	29	54	52
Mw (kDa)	1137	258	216	65
Mn (kDa)	195	24	42	23
Đ	5,8	10,8	5,1	2,8
Tg (°C)	124	55	43	49
Teor de gel (%)	-	9 ± 1	6 ± 1	5 ± 1

Para o sistema de copolimerização é desejada a presença de meros dos dois monômeros na mesma cadeia polimérica e para confirmar isto, as amostras dos copolímeros formados foram analisadas por DSC. A Tabela 8 mostra os resultados da temperatura de transição vítrea (Tg) da análise de DSC das amostras. Em copolímeros alternados e aleatórios onde existe uma mistura a nível molecular das unidades monoméricas, o nível de energia exigido para que a molécula adquira mobilidade terá uma contribuição ponderada de cada constituinte (comonomero). Para estes copolímeros o valor Tg se situa ponderado entre os valores das Tg apresentadas pelos homopolímeros individuais (CANEVAROLO, 2004). Como não foi possível a realização da homopolimerização do ARA, a Tg do polímero ARA foi estimada pela da Equação de Fox-Flory, como segue a Equação 24:

$$\frac{1}{T_{g,c}} = \frac{W_A}{T_{g,A}} + \frac{W_B}{T_{g,B}} \quad (24)$$

onde, T<sub>g,c</sub> é a temperatura de transição vítrea do copolímero, W<sub>A</sub> e W<sub>B</sub> é a fração mássica ponderadas pelas respectivas conversões fracionais dos monômeros e T<sub>g,A</sub> e T<sub>g,B</sub> a temperatura de transição vítrea dos homopolímeros.

Desta forma a Tg do polímero de ARA puro foi calculada a partir da eq. 24 com as Tg do PMMA puro e dos copolímeros das reações ARA 40 %, ARA 60 % e ARA 80 %. Com base nos cálculos realizados, a Tg do homopolímero ARA foi de 30 ± 1 °C. O

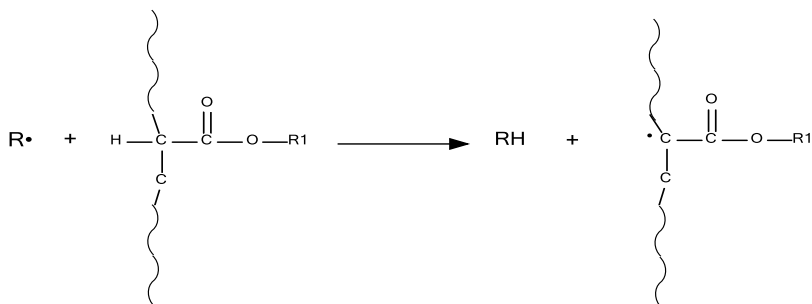
homopolímero PMMA apresentou uma temperatura de transição vítrea de 124 °C, e à medida que se reduziu o teor de MMA no copolímero (ou aumentou-se a concentração real de ARA no copolímero -  $y_{ARA}$  na Tabela 8) a Tg do copolímero diminuiu.

Algumas propriedades e características particulares do material polimérico podem influenciar a Tg. A temperatura de transição vítrea, por se tratar da temperatura na qual a movimentação segmental da cadeia é atingida, o aumento da massa molar da cadeia polimérica (aumento do comprimento da molécula a ser movimentada) tende a aumentar a Tg (CANEVAROLO, 2004). Portanto, massas molares mais baixas obtidas nas reações de copolimerização podem ter contribuído para a redução da Tg nestas reações, embora o efeito mais acentuado é o da composição do copolímero.

O biomonomero ARA conferiu uma maior flexibilidade ao poli(metacrilato de metila), o que é interessante, uma vez que o PMMA apresenta uma estrutura rígida. De acordo com Vendame e Eevers (2013) a síntese de copolímeros a partir de monômeros metacrílicos e monômeros à base de óleos vegetais mostra que, possivelmente, ao combinarem-se as propriedades intrínsecas, tais como a flexibilidade e a polaridade destes biomonomeros, pode-se formar a base de uma nova classe de bioadesivos renováveis e materiais funcionais (VENDAMME; EEVERS, 2013). A diminuição da Tg do copolímero com a incorporação de unidades destes biomonomeros é bastante interessante, pois um polímero com uma Tg baixa é típico para aplicação em adesivos sensíveis à pressão (PSA), permitindo que ele possa formar uma ligação a um substrato à temperatura ambiente (BUNKER e WOOL, 2002).

O teor de gel no polímero pode ser formado por dois mecanismos: transferência de cadeia para o polímero através da abstração de hidrogênio alílico seguido por terminação por combinação de cadeias ramificadas (Figura 36) e/ou por propagação da dupla ligação da porção do ácido ricinoleico. O primeiro mecanismo não consome ligações duplas enquanto que o segundo consome. Uma maior formação de teor de gel (fração insolúvel) foi observada quando se utiliza uma menor concentração de ARA. Como no final da polimerização em miniemulsão a concentração de polímero na partícula é elevada, cria-se um ambiente favorável para a transferência de cadeia para o polímero, por conseguinte, favorece a formação de teor de gel.

Figura 36. Esquema proposto do local da ramificação durante a reação de polimerização. R1 representa a porção alifática do ARA. As cadeias longas representam o polímero já formado.



Fonte: Adaptado de Bunker e Wool, 2002.

Esta é uma das vantagens de se utilizar monômeros derivados de óleos vegetais, pois estes possuem um grau inerente de insaturação, que pode ser utilizado para produzir, naturalmente, um pequeno grau de teor de gel (reticulação) sem a necessidade de adicionar agente reticulante na reação, proporcionando propriedades atrativas ao produto final. Como aplicação destes materiais poliméricos pode-se mencionar o uso em adesivos sensíveis à pressão, que tipicamente são polímeros lineares com um leve grau de reticulação sendo esta uma das principais características que controlam o equilíbrio entre a força adesiva e de coesão do polímero (BUNKER et al., 2003; KLAPPERICH et al., 2009; SUN; LI; LIU, 2013).

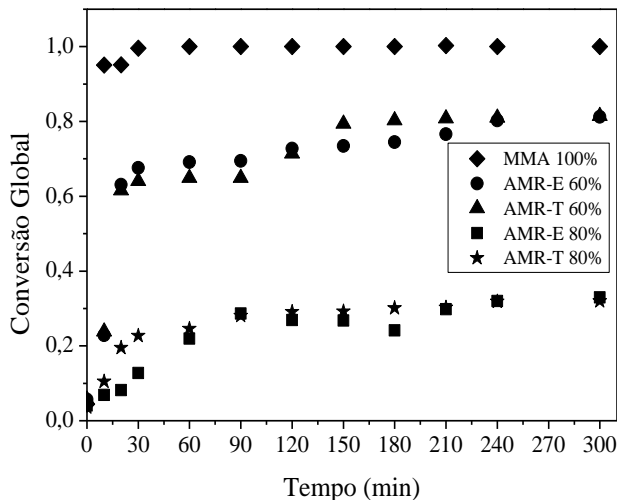
#### 4.2.2. Copolimerização do Ricinoleato de Metila Acrilado e Metacrilato de Metila (AMR-MMA)

Para uma melhor avaliação do uso de monômeros derivados de fontes renováveis, foi proposta uma segunda síntese para obtenção de monômeros derivados de óleos vegetais. Como visto no Capítulo III, foi obtido o biomonômero ricinoleato de metila acrilado (AMR), obtido pelo processo de esterificação (AMR-E) e por transesterificação (AMR-T). Por se tratarem do mesmo biomonômero, porém, obtidos por meios diferentes, os resultados serão discutidos juntos, mencionando diferenças quando houver. A reação com 100 % MMA foi apresentada para comparação.

A Figura 37 apresenta a evolução da conversão global para as reações com diferentes concentrações de AMR-E e AMR-T, os quais

podem ser observados que o efeito do aumento do teor de AMR sobre a cinética da reação é acentuado. Particularmente, é mostrado que os resultados apresentam uma excelente reprodutibilidade entre o AMR-E e o AMR-T, uma vez que se trata do mesmo biomonomero, entretanto, obtido por rotas de síntese diferentes. Como discutido anteriormente, a baixa conversão quando utilizado uma concentração de 80 % de biomonomero, pode ser atribuída a uma menor reatividade do AMR, levando em consideração as características do biomonomero. Pode existir também, a presença de pequenas impurezas presentes no biomonomero, que podem atuar sobre a cinética de reação. De acordo com Silva e colaboradores (2004), a presença de impurezas pode atuar, principalmente, no mecanismo cinético de transferência de cadeia para impurezas e no consumo dos radicais do iniciador pelas próprias impurezas, tornando mais lenta, ou até mesmo limitando a cinética da reação.

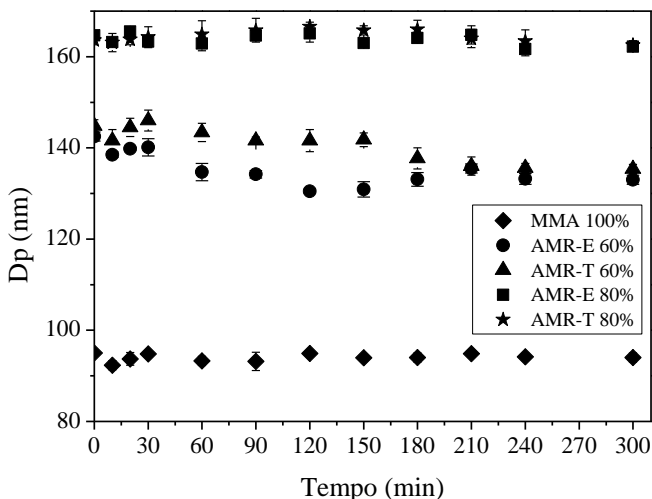
Figura 37. Evolução da conversão global, obtida por gravimetria, durante as copolimerizações em miniemulsão com diferentes concentrações de biomonomero AMR e MMA.



Khot et al. (2001) investigaram o desenvolvimento de polímeros termoplásticos a partir da copolimerização de óleo de soja acrilado (ASO) com estireno. Foi observado que a adição do comonômero é necessária para aumentar a conversão do ASO. Como já discutido, no início da reação o comonômero pode se comportar como um extensor de cadeia, bem como um diluente reativo e reduzir as limitações de transferência de massa.

Na Figura 38 podem ser observados os diâmetros médios das partículas durante as reações realizadas. O diâmetro inicial das partículas (ou diâmetro das gotas) depende da concentração de biomonômero, apresentando um pequeno aumento do tamanho da partícula à medida que se aumenta a concentração de biomonômero. Tal comportamento pode explicar as diferenças na cinética de reação, que pode ter sido ocasionada pelo efeito de compartimentalização dos radicais nas partículas, levando à diminuição da velocidade de reação com o aumento do  $D_p$  (ou seja, quando se usa 80 % de biomonômero). Por outro lado, o  $D_p$  permaneceu muito estável ao longo das reações, com uma pequena variação ao longo do tempo de polimerização, provando que as gotas de monômeros não aumentaram de tamanho como consequência da coalescência ou degradação difusional.

Figura 38. Evolução do tamanho médio das partículas durante as copolimerizações em miniemulsão com diferentes concentrações de biomonômero AMR e MMA.



Adicionalmente, os látices poliméricos formados foram armazenados sob temperatura de 10 °C ( $\pm 2$  °C), para verificar a sua estabilidade. Os látices apresentaram estabilidade por mais de 4 meses, mantendo estável o tamanho da partícula. Na Tabela 9 são apresentados os valores dos diâmetros médios da gota ( $D_g$ ) e das partículas ( $D_p$ ), com suas respectivas dispersões (PdI).

Tabela 9. Conversão global ( $X_{global}$ ), diâmetro médio em intensidade das gotas ( $D_g$ ) e partículas final ( $D_{p_{final}}$ ), dispersão final (PdI<sub>final</sub>) obtidas durante as co polimerizações em miniemulsão com diferentes concentrações de biomonomero AMR e MMA.

Análises	Amostras				
	MMA 100 %	AMR-E 60 %	AMR-T 60 %	AMR-E 80 %	AMR-T 80 %
$X_{global}$ (%)	100	81	81	33	32
$D_g$ (nm)	95 $\pm$ 1	142 $\pm$ 1	144 $\pm$ 1	164 $\pm$ 1	164 $\pm$ 1
PdI	0,16 $\pm$ 0,01	0,14 $\pm$ 0,01	0,15 $\pm$ 0,02	0,14 $\pm$ 0,01	0,14 $\pm$ 0,03
$D_{p_{final}}$ (nm)	94 $\pm$ 1	133 $\pm$ 1	135 $\pm$ 1	162 $\pm$ 1	162 $\pm$ 2
PdI <sub>final</sub>	0,15 $\pm$ 0,03	0,12 $\pm$ 0,02	0,15 $\pm$ 0,02	0,15 $\pm$ 0,01	0,15 $\pm$ 0,01
* $D_p$ (nm)	94 $\pm$ 1	134 $\pm$ 2	138 $\pm$ 1	146 $\pm$ 1	160 $\pm$ 1
*PdI	0,16 $\pm$ 0,02	0,11 $\pm$ 0,01	0,13 $\pm$ 0,02	0,15 $\pm$ 0,02	0,16 $\pm$ 0,02

\*Após quatro meses de armazenamento a 10 °C ( $\pm 2$  °C).

A conversão fracionada do MMA durante a reação de copolimerização do AMR e MMA é apresentada na Figura 39. Pode ser observado que houve uma conversão um pouco acima de 90 % para todas as copolimerizações. Adicionalmente, pode ser notada uma defasagem em torno de 14 % nas amostras iniciais (sem polimerização, tempo 0). Esta defasagem inicial mostra que, possivelmente, pode ter ocorrido uma polimerização durante o processo de preparo da miniemulsão e/ou perda do MMA durante o preparo da miniemulsão.

A partir da conversão global (copolimerização AMR+MMA) determinada por gravimetria e da conversão fracionada do MMA determinada por CG, pode-se calcular a conversão do biomonomero AMR conforme descrito no item 4.1.3.3. Os resultados podem ser observados na Figura 40.

Assim como no caso das copolimerizações com ARA (item 4.2.1), o aumento da fração de AMR, além de reduzir a velocidade da

reação, resultou em uma conversão mais baixa do AMR. A menor reatividade do AMR em relação ao MMA pode ter ocasionado uma redução acentuada na conversão com 80 % de AMR. Adicionalmente, baixa conversão pode ser atribuída à diminuição da taxa de propagação da reação advinda pelo aumento da transferência de cadeia para o polímero e para o biomonomero com o aumento da quantidade do AMR, o que leva a formação de radicais menos reativos, e conseqüentemente, diminui a propagação. Este resultado também foi encontrado por Moreno et al. (2012).

Figura 39. Evolução da conversão fracionada do MMA, obtida por cromatografia gasosa, durante as copolimerizações em miniemulsão com diferentes concentrações de biomonomero AMR e MMA.

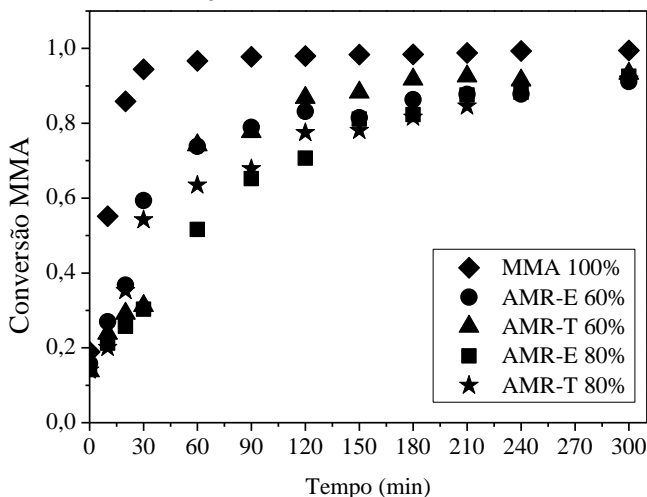
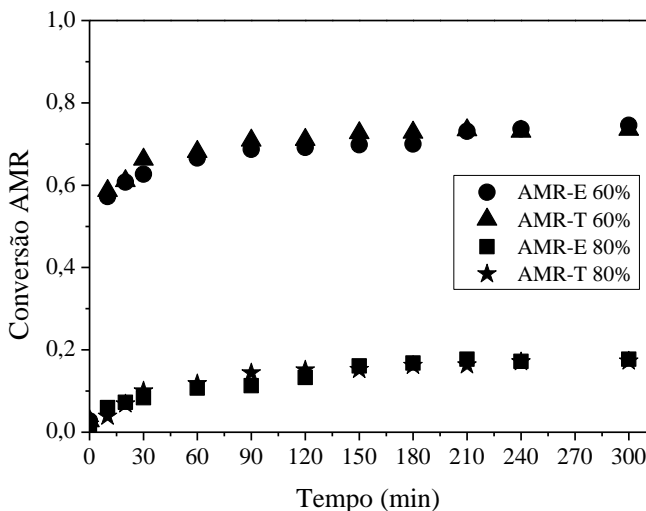


Figura 40. Evolução da conversão fracionada do AMR, obtida por diferença entre a conversão global e a conversão do MMA, durante as copolimerizações em miniemulsão com diferentes concentrações de biomonomero AMR e MMA.



A partir da conversão fracionada do biomonomero e do comonomero, foi calculada a composição cumulativa do copolímero em referência ao AMR ( $y_{AMR}$ ) e ao MMA ( $y_{MMA}$ ), como descrito no item 4.1.3.4). Pode ser observado nas reações com 60 % AMR ocorre, 30 min iniciais de reação, uma predominância da formação do polímero AMR (em preto), após esse tempo ocorre um equilíbrio dos dois monômeros. Ao final, o copolímero é constituído por 55 % de polímero do MMA e 45 % de AMR, ou seja, ocorreu um desvio da composição teórica (faixas em preto e azul) em 5 % em relação ao valor desejado, devido à conversão relativamente alta do AMR, em torno de 70 % (Figura 41).

No entanto, o mesmo comportamento não é observado quando foi aumentado o teor de AMR (Figura 42 e Figura 44). Neste caso, devido à baixa conversão do AMR, a composição do copolímero apresentou um grande desvio em relação ao valor teórico considerando a conversão total dos dois monômeros. Portanto, o copolímero formado neste caso, mostra que há um predomínio de PMMA (em azul) incorporado na cadeia polimérica.



Figura 41. Evolução de composição do copolímero durante a copolimerização em miniemulsão AMR-E 60 %.

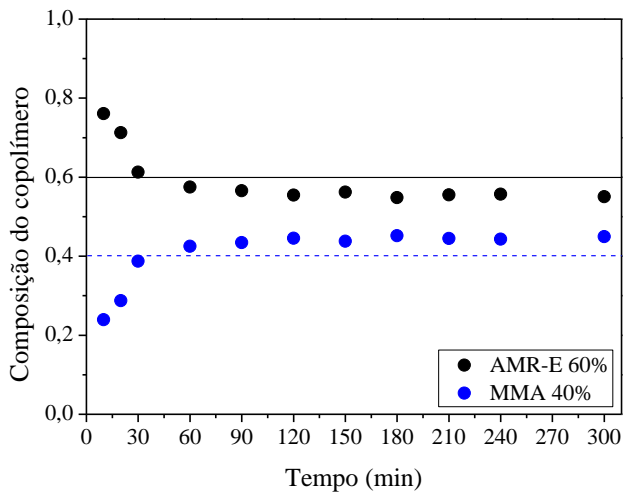


Figura 42 Evolução de composição do copolímero durante a copolimerização em miniemulsão AMR-E 80 %.

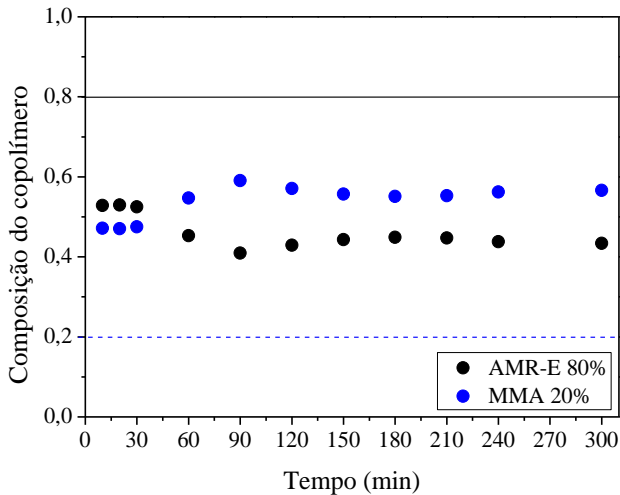


Figura 43. Evolução de composição do copolímero durante a copolimerização em miniemulsão AMR-T 60 %.

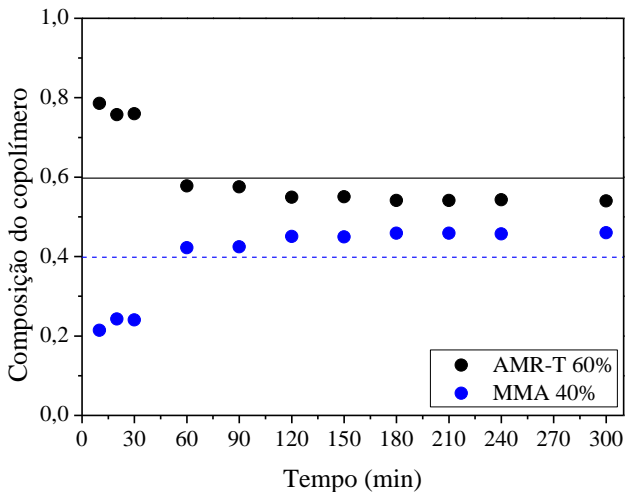
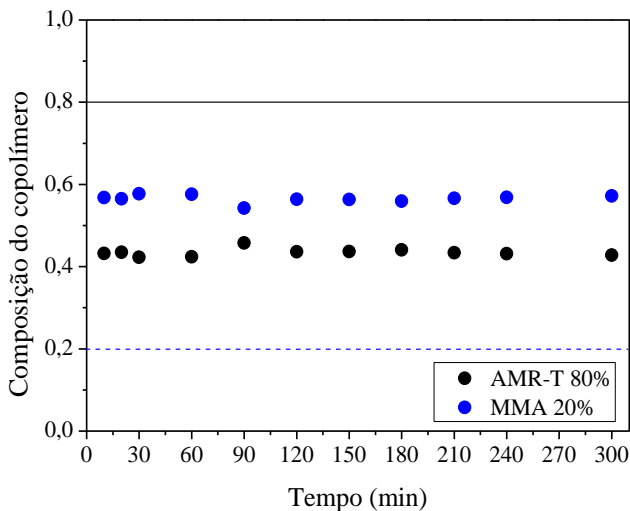


Figura 44. Evolução de composição do copolímero durante a copolimerização em miniemulsão AMR-T 80 %.

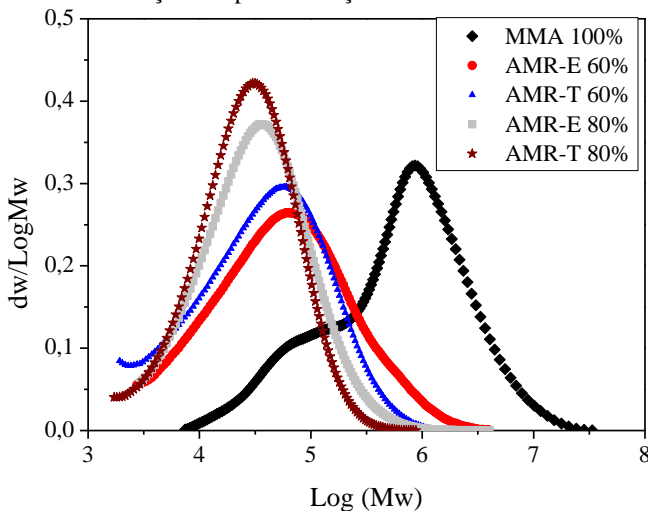


#### 4.2.2.1 Propriedades do copolímero AMR-MMA

As distribuições de massa molar das reações com 80 % AMR foram deslocadas para massas molares mais baixas quando comparados

com reações com 60 % (Figura 45). O aumento do teor de AMR em 20 % na formulação desloca a curva de distribuição de massas molares do copolímero para valores mais baixos. O AMR pode ter se comportado como um plastificante, aumentando a mobilidade molecular e reduzindo o efeito gel e, conseqüentemente, diminuiu a massa molar. Aliado a isto, o  $D_p$  das reações com 80 % AMR foi maior o que resulta em  $M_w$  menor devido a compartimentalização dos radicais.

Figura 45. Distribuições das massas molares dos copolímeros (AMR-MMA) obtidas nas reações de polimerização em miniemulsão.



Podem também ser observados nas massas molares médias (em massa,  $M_w$ , e em número,  $M_n$ ), que os polímeros sintetizados com os biomônômeros, AMR-E e AMR-T, apresentaram diferença quando analisados nas mesmas concentrações, sendo que o AMR-E apresentou  $M_w$  maiores do que as amostras com AMR-T. As rotas químicas diferentes para obtenção dos ésteres metílicos dos compostos, ou até mesmo, durante a etapa de modificação estrutural do ricinoleato de metila podem ter resultado em pequenas variações que podem interferir nas características finais do biomônômero (Capítulo III). Como já mencionado, a presença de impurezas (duplas ligações não epoxidadas) no biomônômero pode atuar no mecanismo cinético de transferência de cadeia para impurezas e no consumo dos radicais do iniciador e poliméricos pelas próprias impurezas, onde este consumo pode limitar a cinética da reação, e afetar a massa molar. Aliado a isto, o  $D_p$  das

reações com 80 % AMR foi maior o que resulta em Mw menor devido a compartimentalização dos radicais.

As propriedades dos copolímeros formados como temperatura de transição vítrea, massa molar e teor de gel estão apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10. Massa molar média (Mw), número médio de massa molar (Mn), dispersão (Đ), temperatura de transição vítrea do polímero final obtido das polymerizações em miniemulsão com diferentes concentrações de biomônômero AMR e comônômero MMA.

Análises	Amostras				
	MMA	AMR-E	AMR-T	AMR-E	AMR-T
	100 %	60 %	60 %	80 %	80 %
$y_{AMR}$ (%)	-	55	54	43	43
Mw (kDa)	1137	170	97	74	53
Mn (kDa)	195	33	23	26	20
Đ	5,8	5,1	4,2	2,9	2,6
Tg (°C)	124	35	33	40	38
Teor de gel (%)	-	5 ± 1	7 ± 1	4 ± 1	6 ± 1

Assim como nas reações com ARA, apresentadas no item 4.2.1.1 os copolímeros com AMR também foram analisados por DSC. Como não foi possível a realização da homopolimerização do AMR, a Tg do polímero AMR foi estimada através da Equação de Fox-Flory (Equação 24). A Tg do polímero AMR foi calculada utilizando as quatro amostras com AMR. Com base nos cálculos a Tg do homopolímero AMR foi de  $21 \pm 1$  °C.

Devido a Tg se tratar da temperatura na qual a movimentação segmental da cadeia é atingida, a redução da massa molar da cadeia polimérica ocasiona uma redução da Tg do copolímero. Este comportamento é observado quando se utiliza 60 % de AMR na reação. Entretanto, uma maior concentração de AMR acarreta uma redução da massa molar e um aumento da Tg do copolímero. Neste caso, esse comportamento é atribuído à composição final do copolímero, onde nesta reação a composição formada do copolímero é predominantemente constituída por PMMA, 57 %, o qual apresenta uma Tg de 124 °C.

O teor de gel (fração insolúvel) do copolímero diminuiu com o aumento do teor de AMR. Esta fração de formação de gel pode ser

formada pelo mecanismo de transferência de cadeia para o polímero e/ou por propagação da dupla ligação da porção do ácido ricinoleico. Uma maior formação de gel pode ser atribuída a uma maior conversão global nas reações com 60 % de AMR.

### 4.3 CONCLUSÕES

A partir da técnica de polimerização em miniemulsão foi possível preparar copolímeros ARA-MMA e AMR-MMA, onde para maiores teores de biomonomero foram obtidos menores conversões e látices poliméricos com maiores diâmetros médios das partículas, onde estes permaneceram inalterados durante 4 meses de armazenamento, mostrando que todas as concentrações testadas de biomonomero levam à formação de miniemulsão e látices estáveis.

Os resultados mostraram que as polimerizações realizadas com menores concentrações de ARA apresentaram menores diâmetros médios das partículas e menor dispersão, além de maiores conversões e maiores massas molares com distribuições mais largas. A incorporação de ARA nos copolímeros exerceu influência sobre as propriedades térmicas, como mostraram as análises de DSC. As cadeias poliméricas ganharam mais mobilidade com a adição de biomonomero ARA, entretanto, uma concentração de 80 % levou a um pequeno aumento da temperatura de transição vítrea. Através da análise da composição do copolímero pode-se ver que a maior parte do copolímero é formada por PMMA, o que justifica o aumento da  $T_g$  neste caso.

Ao avaliar o uso do biomonomero AMR obtido por diferentes rotas, esterificação e a transesterificação, foi visto que houve boa reprodutibilidade entre as miniemulsões usando estes biomonomeros. Este resultado era esperado uma vez que se trata do mesmo biomonomero, mostrando que os dois processos são passíveis para obtenção deste biomonomero. O efeito das diferentes concentrações mostrou que o aumento do teor de biomonomero leva a um aumento do  $D_p$  e  $PdI$  das partículas, o que ocasiona uma diminuição da velocidade das reações. Análises de GPC dos copolímeros formados com 60 % AMR apresentaram uma maior massa molar e distribuição mais larga, onde a massa molar média entre os biomonomeros, AMR-E e AMR-T, apresentaram diferença quando analisados nas mesmas concentrações, sendo que o AMR-E apresentou uma massa molar maior do que as amostras com AMR-T.

As análises de DSC dos copolímeros com AMR mostraram que o biomonomero proporciona uma menor  $T_g$  ao copolímero. Contudo, a

concentração de 80 % AMR, devido a uma menor conversão do biomônômero, produz copolímero com maior composição de PMMA, o que por sua vez ocasiona um pequeno aumento da  $T_g$ .

## CAPÍTULO V

### 5. PROCESSOS DE COPOLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO

Na polimerização em emulsão, ao contrário da polimerização em miniemulsão, requer a transferência de massa do monômero das gotas monoméricas para as partículas poliméricas (lôcus de polimerização) e que, portanto, pretende-se verificar se nas reações com o ARA há limitação da transferência de massa deste monômero. Deste modo, neste capítulo será apresentado o estudo da reação de polimerização em emulsão do biomonomero ácido ricinoleico acrilado e o comonomero metacrilato de metila visando à obtenção de partículas poliméricas. Este biomonomero foi escolhido para a obtenção de copolímeros via processo de polimerização em emulsão por apresentar melhores resultados quando utilizado na polimerização em miniemulsão, conforme descrito no Capítulo IV (item 4.2.1).

Foi avaliado o efeito da concentração do biomonomero sobre os látices poliméricos e os copolímeros formados. Os resultados incluem conversão, diâmetro médio das partículas e massa molar média numérica e ponderal do copolímero, bem como temperatura de transição vítrea.

#### 5.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão descritos os reagentes e as formulações utilizadas para a obtenção das partículas poliméricas, englobando a unidade experimental, os procedimentos experimentais adotados e a caracterização dos látices obtidos.

##### 5.1.1 Reagentes

Para a realização das polimerizações em emulsão foi utilizado o biomonomero ácido ricinoleico acrilado (ARA), obtido a partir da modificação do óleo de mamona. O comonomero utilizado foi o metacrilato de metila (MMA), com grau de pureza superior a 99 %, fornecido pela Vetec Química. O lauril sulfato de sódio e o bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ), fornecido pela Vetec Química, foram aplicados como surfactante e como agente tamponante da reação, respectivamente. O iniciador hidrossolúvel constitui o persulfato de potássio (KPS), fornecido pela Vetec Química. A água destilada foi utilizada como meio

contínuo. Nitrogênio gasoso foi utilizado para garantir uma atmosfera inerte à reação, empregado na unidade experimental.

### 5.1.2 Polimerização em emulsão

Todas as formulações apresentaram um teor de sólidos de aproximadamente 20 %, sendo uma massa total de monômeros de 6,0 g. A Tabela 11 apresenta a massa de cada constituinte na formulação para as diferentes reações realizadas.

Tabela 11 Formulações dos ensaios de polimerização em emulsão utilizando o biomonômero ARA

Componentes	Massa (g)			
	MMA 100 %	ARA 40 %	ARA 60 %	ARA 80 %
Água	28,00	28,00	28,00	28,00
SLS*	0,24	0,24	0,24	0,24
NaHCO <sub>3</sub> *	0,24	0,24	0,24	0,24
ARA	-	2,40	3,60	4,80
MMA	6,00	3,60	2,40	1,20
KPS**	0,06	0,06	0,06	0,06

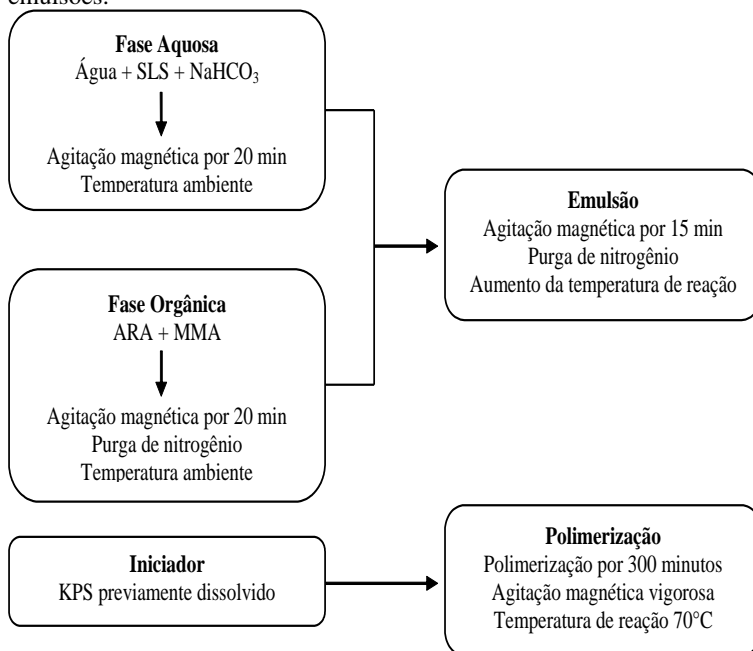
\*4 % (m/m) em relação à quantidade total de monômero.

\*\*1 % (m/m) em relação à quantidade total de monômero.

Inicialmente, dissolveu-se o surfactante e o agente tamponante na água destilada durante 20 minutos sob agitação magnética. Paralelamente, o reator foi carregado com o biomonômero ARA, com purga por 20 minutos com nitrogênio para evitar a presença de oxigênio no sistema. Em seguida, foi adicionada ao reator a solução com o surfactante e o tamponante, e o comonômero e esperou-se mais 15 min mantendo-se a purga com nitrogênio para remover o oxigênio do sistema, que pode inibir a polimerização. A reação foi aquecida a 70 ° C num banho de óleo de silicone. Uma vez que a temperatura desejada foi atingida e estabilizada, foi adicionado o iniciador previamente dissolvido em uma pequena fração da água destilada total da formulação, marcando o início da reação. A mistura foi vigorosamente agitada durante 5 horas de polimerização. A Figura 46 apresenta o fluxograma do processo de preparação e polimerização das emulsões realizadas.



Figura 46. Fluxograma do processo de preparação e polimerização das emulsões.



As reações de polimerização em emulsão foram realizadas em balão de três bocas de vidro de 50 mL, ao qual foram acoplados, condensador, agitador magnético, termopar e sonda para a adição do nitrogênio.

### 5.1.3 Caracterização do material

#### 5.1.3.1 Conversão global determinada por gravimetria

A conversão gravimétrica é obtida através da razão entre a massa de polímero presente no reator e a massa de monômero da formulação. A massa de sólidos é calculada a partir do resíduo seco (Rs) obtido pela evaporação da amostra de látex levada à estufa (LA). A massa de polímero é obtido a partir da fração de sólidos não poliméricos (surfactante, agente tamponante e hidroquinona) ( $W_{snp}$ ). A conversão é obtida pela razão entre a fração de polímero e a fração de monômero da formulação, determinada pela Equação 16.

### 5.1.3.2 Conversão do Comonômero (MMA) por Cromatografia Gasosa

O teor do comonômero (MMA) no látex foi medido por cromatografia gasosa com *headspace* (GC- 2010AF, modelo AOC-5000 Shimadzu) usando a técnica de evaporação total das amostras, de acordo com os procedimentos descritos no Capítulo IV (item 4.1.3.2).

### 5.1.3.3 Conversão do Biomonômero

A conversão do biomonômero ( $X_{\text{biom}}$ ) foi determinada através dos dados da conversão por gravimetria (determinado pela Equação 14) e da conversão do monômero MMA por cromatografia gasosa (item 4.1.3.3).

### 5.1.3.4 Composição Cumulativa dos Copolímeros

A composição do copolímero é determinada através da fração mássica e a conversão de cada componente. A composição de cada monômero foi determinada de acordo com a Equação 20, tal como descrito no Capítulo IV (item 4.1.3.4).

### 5.1.3.5 Diâmetro Médio das Partículas Poliméricas

O diâmetro médio em intensidade das partículas poliméricas e a dispersão (PDI) da distribuição foram determinados através da técnica de Dispersão Dinâmica de Luz (*Dynamic Light Scattering* - DLS), utilizando o equipamento Zetasizer Nano Series da Malvern Instruments (Modelo ZEN3600), alocado no Laboratório de Controle e Processos de Polimerização (LCP) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). As medidas foram realizadas a 25 °C a partir da diluição das amostras em água destilada.

### 5.1.3.6 Massas Molares dos Copolímeros

A massa molar média ponderal dos copolímeros foi determinada através da técnica de cromatografia de permeação em gel (GPC), realizada em cromatógrafo líquido de alto desempenho (HPLC, modelo LC 20-A, Shimadzu). As condições de análise seguiram o procedimento descrito no Capítulo 4 (item 4.1.3.6).

### 5.1.3.7 Teor de gel

O teor de gel formado nos copolímeros foi determinado através da massa da amostra retida no filtro e no recipiente (fração insolúvel do copolímero), usado para dissolver as amostras em THF, pela massa inicial da amostra amostras, de acordo como descrito no Capítulo IV (item 4.1.3.7).

### 5.1.3.8 Caracterização Térmica

As temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) das amostras foram determinadas utilizando-se um equipamento Calorimetria Diferencial de Varredura (Differential Scanning Calorimetry - DSC). As condições de análise seguiram o procedimento descrito no Capítulo IV (item 4.1.3.8).

## 5.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos durante o processo de polimerização em emulsão do biomonomero ácido ricinoleico acrilado, visando à síntese de látices poliméricos. Para tanto, avaliou-se o efeito da concentração do biomonomero sobre a cinética de reação, tamanho médio das partículas, massa molar e as propriedades térmicas do copolímero obtido. As análises de tamanho médio das partículas e teor de gel foram realizadas em triplicata, logo, as medidas destas estão apresentadas baseadas no valor médio.

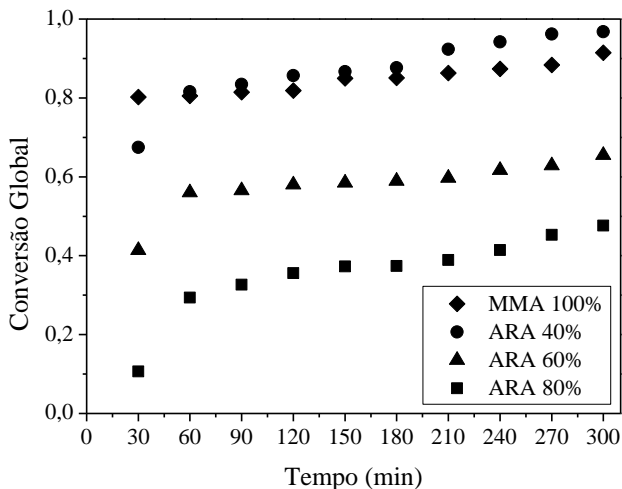
### 5.2.1 Reações de copolimerização em emulsão

Os surfactantes podem afetar algumas propriedades do látex tais como o diâmetro das partículas, a estabilidade da emulsão, a viscosidade, a resistência à água (umidade), entre outros (GILBERT, 1995). Na polimerização em emulsão, os surfactantes desempenham três papéis importantes: a estabilização das gotas do monômero em emulsão, a geração de micelas e a estabilização das partículas do polímero em crescimento. A princípio, foi testada uma concentração de 2 % de surfactante em relação à fase orgânica (m/m). Foi visto que, nesta concentração conseguiu-se estabilizar o látex com menores teores de ARA, entretanto, ao aumentar a concentração de ARA no sistema essa quantidade não foi suficiente para estabilizar a reação. Aumentou-se a concentração para 4 % de surfactante, sendo conseguida uma estabilização da emulsão para todas as concentrações de ARA usadas no

trabalho, compondo, assim, a concentração de surfactante utilizada nas reações.

A fim de se avaliar o comportamento cinético e compará-la com as demais reações, foi realizada uma homopolimerização contendo somente o monômero MMA. O sistema foi preparado com a mesma composição monomérica e sob as mesmas condições experimentais. A Figura 47 apresenta a conversão de monômero em polímero em função do tempo de reação, relativa às copolimerizações contendo diferentes concentrações de ARA e MMA. Nota-se que o aumento da concentração de ARA leva a um decréscimo na velocidade de reação. Após 300 min, conversões de aproximadamente 97, 66 e 48 % são conseguidas, sendo correspondentes às reações com 40, 60 e 80 % de ARA, respectivamente.

Figura 47. Evolução da conversão global, obtida por gravimetria, durante as copolimerizações em emulsão com diferentes concentrações de biomonômero ARA e MMA.



Para as formulações, 60 e 80 % de ARA, observou-se que a velocidade de reação foi relativamente mais baixa. Pode-se considerar que esta baixa taxa de reação está ligada a diminuição da nucleação das partículas, pois o ARA possui uma baixa solubilidade em água, o que poderá diminuir a concentração de monômero na fase aquosa. O iniciador hidrossolúvel, no caso o KPS, forma radicais na fase aquosa e que reagem com o monômero solúvel na fase aquosa formando oligorradicais, e/ou entram nas micelas formadas na reação. Em decorrência da possível redução da concentração de monômero na fase

aquosa, pode-se levar a uma redução da nucleação das partículas, e como consequência, diminuir a velocidade da reação (GILBERT, 1995).

Em particular, conversões mais baixas podem ter ocorrido na reação com 80 % de ARA como consequência da estrutura alifática da longa cadeia do biomonomero, o que pode ter ocasionado uma limitação da transferência de massa, pois neste sistema requer a transferência de massa do monômero das gotas monoméricas para as partículas poliméricas, podendo ser dificultado pela estrutura do ARA. Segundo Bunker e colaboradores (2002) a natureza anfifílica do ARA permite que ele se comporte como um surfactante e force a polimerização a ter lugar na interface partícula/água.

Na Tabela 12 estão reportados os valores da conversão global ( $X_{\text{global}}$ ), o diâmetro médio das partículas final ( $D_{p_{\text{final}}}$ ), assim como o valor da dispersão final ( $PdI_{\text{final}}$ ). Uma redução do diâmetro da partícula (cerca de 17 nm) pode ser observada comparando as reações com 40 % ARA e sem adição de ARA. Este efeito pode, eventualmente, ser atribuído à precipitação dos radicais na fase aquosa e a sua estabilização devido à ação superficial dos radicais terminados com o grupo sulfato, levando à nucleação homogênea das partículas (BERNARDY, 2009). O fato do grupo sulfato dos radicais do KPS e a cadeia do ARA ajudarem a estabilizar as partículas formadas pela precipitação destes radicais contribui ainda mais para este efeito. Já nas reações com 60 e 80 % este efeito não foi observado, um aumento no  $D_p$  pode ser atribuído ao aumento da viscosidade decorrente do aumento da concentração de ARA na fase orgânica. Adicionalmente, uma menor concentração de MMA nestas reações pode ter levado a uma menor nucleação das gotas.

Tabela 12. Conversão global ( $X_{\text{global}}$ ), diâmetro médio das partículas final ( $D_{p_{\text{final}}}$ ), dispersão final ( $PdI_{\text{final}}$ ) obtidas durante as reações de polimerização em emulsão com diferentes concentrações de biomonomero ARA e MMA.

Análises	Amostras			
	MMA 100 %	ARA 40 %	ARA 60 %	ARA 80 %
$X_{\text{global}}$ (%)	92	97	66	48
$D_{p_{\text{final}}}$ (nm)	62 ± 1	45 ± 1	64 ± 1	174 ± 1
$PdI_{\text{final}}$	0,02 ± 0,01	0,06 ± 0,05	0,13 ± 0,02	0,17 ± 0,04
* $D_p$ (nm)	63 ± 1	47 ± 1	63 ± 1	172 ± 1
* $PdI$	0,01 ± 0,02	0,04 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,15 ± 0,02

\*Após 20 dias de armazenamento 10 °C (± 2 °C).

Os látices poliméricos resultantes apresentaram-se estáveis, conservando o diâmetro médio da partícula ( $Dp_{\text{final}}$ ) depois de um período de armazenamento sob temperatura de refrigeração superior a 20 dias.

Na Figura 48 é mostrada a evolução da conversão do MMA durante as reações de polimerização em emulsão, obtida por cromatografia gasosa. Com relação à reação com 100 % MMA, houve uma pequena diferença quando se compara a conversão por análise gravimétrica e por cromatografia gasosa, entretanto, este resultado não descaracteriza a conversão obtida por gravimetria, podendo considerar válida a forma adotada para o cálculo da conversão por gravimetria. Em todas as reações estudadas foram encontradas conversões de MMA em polímero muito próximas a 100 %.

A partir da conversão global e da fracionada do MMA, pode-se calcular a conversão fracionada do biomonomero ARA. A conversão foi calculada a partir Equação 21 (item 4.1.3.3). Os resultados podem ser observados na Figura 49.

Figura 48. Evolução da conversão fracionada do MMA, obtida por cromatografia gasosa, durante as copolimerizações em emulsão com diferentes concentrações de biomonomero ARA e MMA.

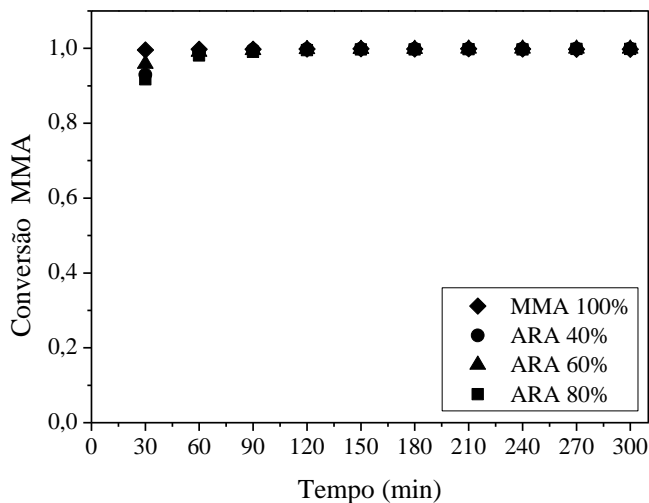
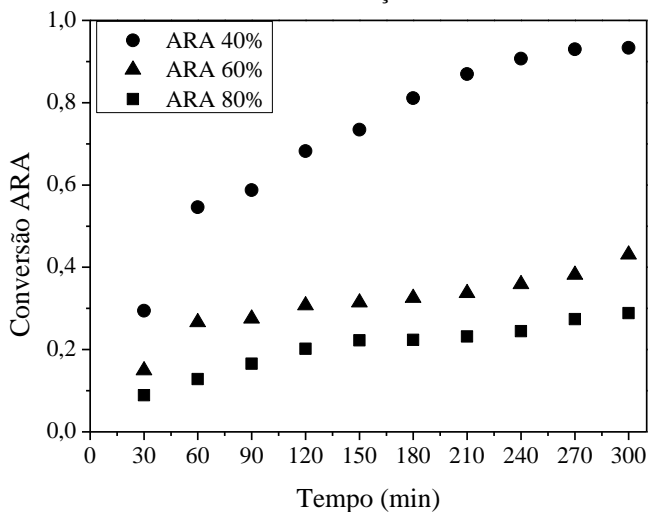


Figura 49. Evolução da conversão fracionada do ARA, obtida por diferença entre a conversão global e a conversão do MMA durante as copolimerizações em emulsão com diferentes concentrações de biomônômero ARA e MMA.



Para a formulação com 40 % de ARA, observou-se que a conversão obtida foi bem maior quando comparada com a 60 e 80 % de ARA, apresentando também uma alta velocidade de reação. Estes resultados indicam que o uso de um maior teor de ARA na reação promove uma diminuição da velocidade de reação, podendo ser atribuído à estrutura da cadeia longa do biomônômero, o que pode diminuir a nucleação das partículas devido a uma baixa solubilidade em água. Como já mencionado, este comportamento também pode ser decorrente da menor reatividade do ARA e a possível presença de duplas ligações que não foram epoxidadas durante a síntese do biomônômero. Estas combinações das características do ARA podem limitar a difusão de monômero das gotas através da fase aquosa, o que conseqüentemente dificultaria a polimerização do grupo acrilato presente em sua estrutura (JENSEN, 2013).

Jensen et al. (2014) realizou um estudo da copolimerização do oleato de metila acrilado (AMO) com estireno. Foi observada a existência de um tempo de indução da conversão com o aumento da concentração de AMO. Os autores atribuíram que a presença de ácido oleico (OA) residual pode ter proporcionado uma menor reatividade do AMO ou a diminuição da taxa de nucleação. Quanto maior a concentração de OA, maior é a probabilidade da reação entre um radical

livre, e a ligação dupla da cadeia alifática da molécula do OA, resultando em radicais mais estáveis com a constante de propagação mais baixa, com isso pode ter retardado a polimerização.

Ao preparar uma copolimerização, tem-se a necessidade de entender como a diferença na reatividade de cada monômero influencia a composição do copolímero, pois pode acontecer de um monômero mais reativo ser incorporado preferencialmente nas cadeias do copolímero. Assim, as moléculas de copolímero formadas podem ter composições que diferem significativamente da composição da mistura de comonômero inicial (SHAH, 2007). A partir das conversões fracionadas do biomonômero e do comonômero, foi calculada a composição cumulativa do copolímero em referência ao ARA ( $y_{ARA}$ ) e ao MMA ( $y_{MMA}$ ). Nas Figuras 50, 51 e 52 estão apresentadas as evoluções da composição dos copolímeros formados a partir de diferentes concentrações de ARA e MMA.

Figura 50. Evolução de composição do copolímero durante a copolimerização em emulsão ARA 40 %.

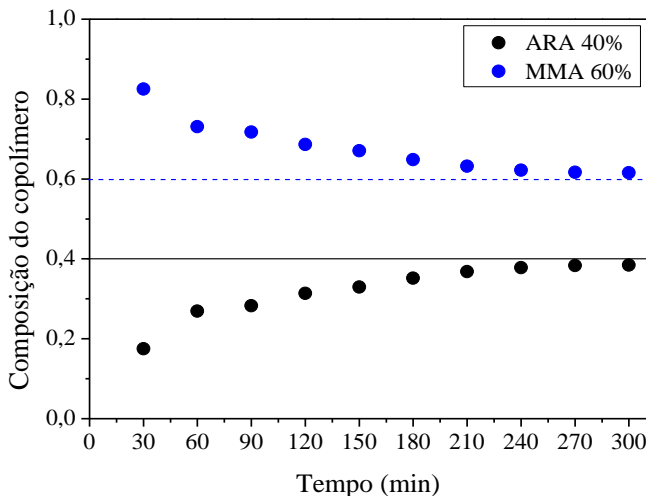




Figura 51. Evolução de composição do copolímero durante a copolimerização em emulsão ARA 60 %.

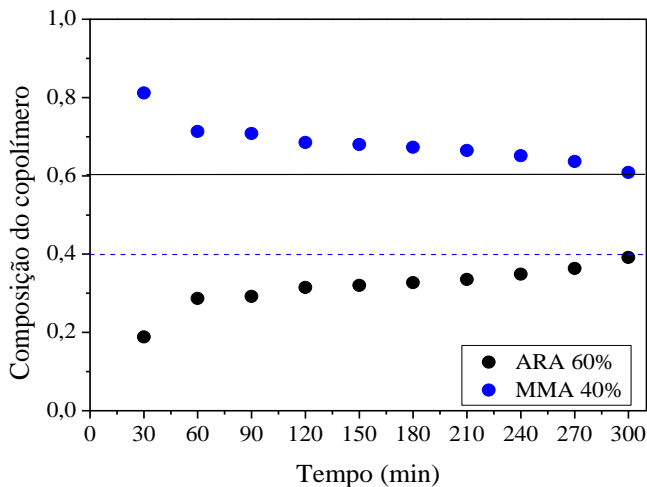
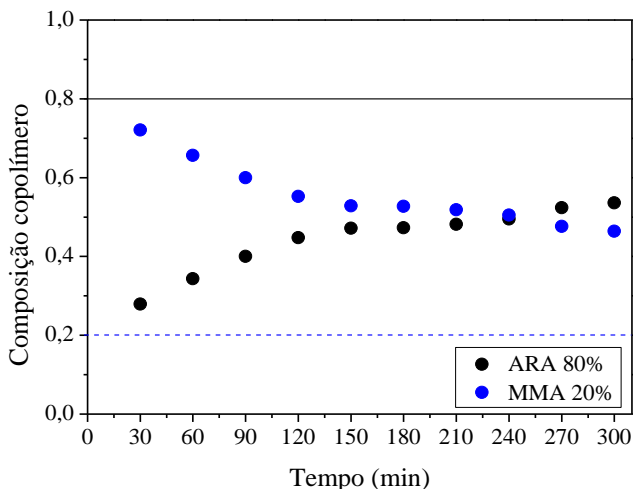


Figura 52. Evolução de composição do copolímero durante a copolimerização em emulsão ARA 80 %.



Como pode ser observada, a composição final do copolímero formado com 40 % ARA foi similar à quantidade dos constituintes na formulação, alcançando praticamente 100 % de conversão dos monômeros. A reatividade de um monômero é fortemente dependente da capacidade dos seus grupos substituintes para estabilizar o radical

polimérico correspondente. O monômero mais reativo, no caso o MMA, possui grupos substituintes que estabilizam o radical polimérico (SHAH, 2007). Assim, o monômero de alta reatividade, MMA, produz um radical polimérico de baixa reatividade e o monômero de baixa reatividade, ARA, produz radical polimérico de alta reatividade. Nota-se que no início da reação há uma rápida conversão do MMA (mais reativo), posteriormente, ocorre um aumento da conversão do ARA.

A amostra com 80 % ARA apresentou a maior variação em sua composição, ficando mais distante da composição desejada do copolímero (faixas em azul e preto), devido à menor conversão do ARA (em preto). Neste caso, o copolímero formado é constituído por 54 % do polímero ARA (em preto) e o restante de PMMA (em azul).

### 5.2.1.1 Propriedades do copolímero ARA-MMA

O efeito das concentrações de ARA é evidenciado nos resultados relativos às distribuições de massa molar (Figura 53), na temperatura de transição vítrea e no teor de gel nos materiais poliméricos obtidos (ver Tabela 13).

Figura 53 Distribuições das massas molares dos copolímeros (ARA-MMA) das copolimerizações em emulsão.

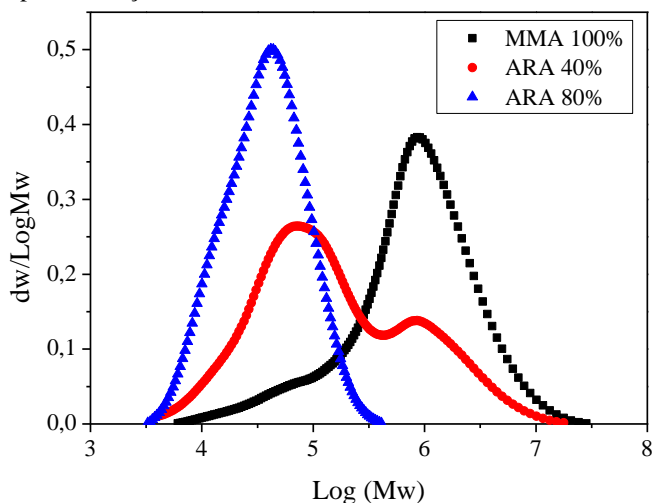


Tabela 13. Massa molar média ponderal ( $M_w$ ), massa molar média numérica ( $M_n$ ), dispersão ( $\bar{D}$ ), temperatura de transição vítrea do polímero final obtido das polymerizações em emulsão com diferentes concentrações de biomonomero ARA e comonomero MMA.

Análises	Amostras			
	MMA 100 %	ARA 40 %	ARA 60 %	ARA 80 %
$y_{ARA}$ (%)	-	38	39	54
$M_w$ (kDa)	1296	567	-	59
$M_n$ (kDa)	273	77	-	30
$\bar{D}$	4,7	7,3	-	2,0
$T_g$ (°C)	122	80	45	-
Teor de gel (%)	-	$36 \pm 1$	$15 \pm 1$	$10 \pm 1$

Como pode ser observada na Figura 53, a massa molar diminui com o aumento da concentração de ARA na formulação. Nota-se que a dispersão da massa molar do copolímero aumenta com o aumento da conversão final das amostras. Segundo Bunker e Wool (2002), o aumento da dispersão é atribuído ao aumento de moléculas poliméricas ramificadas. No final da polymerização em emulsão, a concentração de monômero é baixa numa partícula e a concentração de polímero é elevada, criando assim um ambiente favorável para a transferência de cadeia para o polímero, conseqüentemente, favorecendo a formação de gel. Para a amostra com 60 % de ARA não foram obtidos resultados confiáveis devido à baixa relação sinal/ruído do cromatograma destas amostras, por isso não foi apresentado.

Lovell e colaboradores, (1991) mostraram que a polymerização em emulsão de n-butyl acrilato realizadas a alta conversão produz quantidades significativas de reticulação e microgéis dentro das partículas. Isto foi atribuído à transferência de cadeia para o polímero através da abstração do hidrogênio a partir da estrutura do monômero na ligação C-H.

Como pode ser observado, a reação com 40 % de ARA apresentou a maior massa molar e a maior formação de gel, podendo ser atribuída à elevada conversão obtida e pelo fato do copolímero formado ser constituído por 71 % de PMMA (Figura 50). Esta maior fração de PMMA ocasionou uma maior  $M_w$  no copolímero obtido.

A diminuição mais acentuada da  $M_w$  quando utiliza-se concentração de 80 % ARA, está ligada a uma maior incorporação do

ARA a matriz polimérica do copolímero, compondo 54 % da fração total do copolímero. Além disso, diferenças significativas no Dp podem ser atribuídas neste caso, pois partículas com tamanho maiores contribuem para uma taxa mais efetiva de entrada de radicais nas partículas poliméricas, favorecendo elevadas taxas de terminação entre as cadeias poliméricas em crescimento, como consequência, tem-se uma redução das massas molares médias (GILBERT, 1995). Resultados semelhantes foram encontrados por Jensen et al. (2014).

A temperatura de transição vítrea de copolímeros está situada entre os valores das Tg apresentadas pelos homopolímeros individuais. O homopolímero PMMA apresentou uma temperatura de transição vítrea de 122 °C. Os copolímeros formados a partir da copolimerização do ARA e MMA apresentaram uma Tg de 80 e 45 °C para os copolímeros formados com 40 e 60 % de ARA, respectivamente, e não foi observada uma temperatura de fusão (Tm) até 150 °C. Com 80 % de ARA não foi possível verificar a formação da Tg.

Como já visto, algumas características particulares do material polimérico podem influenciar a Tg. É possível observar que o aumento de 40 para 60 % de ARA ocasionou efeitos consideráveis no copolímero obtido, reduzindo consideravelmente a massa molar, a Tg e a formação de gel.

### 5.3 CONCLUSÕES

A polimerização em emulsão via radicais livres foi realizada com sucesso a partir de um monômero de fonte renovável, óleo de mamona. Os látices poliméricos resultantes apresentaram-se estáveis, conservando o diâmetro médio da partícula ( $D_{p\text{final}}$ ) depois de um período de armazenagem superior a 20 dias.

Os copolímeros formados com 40 % de ARA apresentaram elevada conversão, látex com tamanhos de partículas estáveis e de alta massa molar. Para a reação com 80 % de ARA foram alcançadas menores conversões em decorrência das características inerentes do biomonômero.

De acordo com as análises de massa molar as maiores concentrações de ARA na formulação favorecem uma redução das massas molares médias e uma redução do teor de gel devido a uma menor reatividade dos radicais formados por transferência de cadeia ao polímero e/ou pela reação com as duplas que não foram epoxidadas. Mostrou-se também que a temperatura de transição vítrea do polímero pode ser facilmente modificada através da incorporação de ARA.

## CAPÍTULO VI

### 6. CONCLUSÕES GERAIS

A partir modificação do óleo de mamona foi possível obter diferentes biomônômeros com potencial aplicação em sistemas de polimerização em meio heterogêneo. Foram utilizadas três diferentes rotas químicas para modificação do óleo de mamona, onde foi possível obter dois biomônômeros (ácido ricinoleico acrilado (ARA) e ricinoleato de metila acrilado (AMR)), pois a rota II e III foi sintetizada o mesmo biomônômero, entretanto por meios diferentes. Com bases nas medidas de RMN e FTIR, foi possível verificar o processo de modificação do óleo de mamona, onde o material final formado foi aplicado em processos de polimerização em emulsão e miniemulsão. Estes biomônômeros apresentam potencial para uma possível substituição a monômeros acrilatos provenientes do petróleo.

O potencial da utilização do ARA e do AMR como biomônômeros em copolimerizações via radical livre em miniemulsão foi confirmado por meio de análises de conversão, composição, tamanho das partículas, massa molar e propriedades térmicas do copolímero. Os resultados mostraram a estabilidade da miniemulsão e dos látices poliméricos durante a reação de polimerização, não apresentando perda de estabilidade após o término da reação. Os látices formados permaneceram estáveis por um período de armazenamento superior a 4 meses. Os copolímeros formados apresentaram características inerentes, tais como massas molares médias altas, T<sub>g</sub> relativamente baixa e uma leve formação de gel. Estas particularidades apresentadas pelos copolímeros mostram uma possível aplicação ao uso em adesivos.

Nas reações de copolimerização em emulsão do ARA e MMA foi mostrado que o uso de monômeros com baixa solubilidade em água é possível obter látices poliméricos com altas conversões. Os copolímeros formados apresentaram elevadas massas molares, temperatura de transição vítrea e um aumento na formação de gel com uma menor quantidade de ARA na reação. Dessa forma, a produção de copolímeros com teores de até 40 % de monômero obtido a partir do óleo de mamona foi realizada com êxito através de uma abordagem simples.

#### 6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros, sugere-se aprimorar a síntese dos biomônômeros para maximizar a formação de anel oxirânico

para que todas as insaturações presentes na molécula do ácido ricinoleico e do ricinoleato de metila sejam epoxidadas.

Adicionalmente, pode-se estudar a copolimerização dos biomônômeros sintetizados neste trabalho com outros monômeros. Pode-se avaliar o potencial para a formação de adesivos pelo látex polimérico obtido neste trabalho, uma vez que o polímero final apresentou um leve grau de reticulação o que representa um requisito para estes materiais, pois controlam suas propriedades adesivas. Adicionalmente, pode-se controlar o grau de reticulação visando diferentes propriedades adesivas.

## CAPÍTULO VII

### 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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, n. 4, p. 469–479, set. 2014.

ALUYOR, E. O.; OBAHIAGBON, K. O.; ORI-JESU, M. Biodegradation of vegetable oils : A review. *Scientific Research and Essay*, v. 4, n. 6, p. 543–548, 2009.

ANTONIETTI, M.; LANDFESTER, K. Polyreactions in miniemulsions. *Progress in Polymer Science*, v. 27, p. 689-757, 2002.

ASUA, J. M. Miniemulsion polymerization. *Progress in Polymer Science*, v. 27, n. 7, p. 1283–1346, set. 2002.

BARBOSA, L. C. A. Espectroscopia de Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos. Ed. UFV, 2008.

BARNWAL, B. K.; SHARMA, M. P. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 9, n. 4, p. 363–378, ago. 2005.

BECHTHOLD, N.; LANDFESTER, K. Kinetics of Miniemulsion Polymerization As Revealed by Calorimetry. *Macromolecules*, v 33, p. 4682–4689, 2000.

BERNARDY, N. *Estudo cinético da polimerização em miniemulsão visando a nanoencapsulação da quercetina*. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, SC, 2009;

BUNKER, S.; STALLER, C.; WILLENBACHER, N; WOOL, R. Miniemulsion polymerization of acrylated methyl oleate for pressure sensitive adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 23, n. 1, p. 29–38, 2003.

BUNKER, S. P.; WOOL, R. P. Synthesis and characterization of monomers and polymers for adhesives from methyl oleate. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 40, n. 4, p. 451–458, 15 fev. 2002.

CARDOSO, O. R.; BALABAN, R. C. Preparação de resinas de poliurena à base de óleo de mamona e dietanolamina e sua aplicação em circuitos eletrônicos. *Polímeros*, v. 23, n. 4, p. 552-558, 2013.

CAMPANELLA, A.; FONTANINI, C.; BALTANÁS, M. A. High yield epoxidation of fatty acid methyl esters with performic acid generated in situ. *Chemical Engineering Journal*, v. 144, n. 3, p. 466–475, nov. 2008.

CANEVAROLO, S. V. J. *Ciências dos polímeros*. Ed. Artliber. 2004.

CANGEMINI, J. M.; DOS SANTOS, A. M.; CLARO NETO, S. A. Revolução Verde da Mamona, *Química e Sociedade*, v. 32, n. 1, p. 3-8, 2010.

CAPEK, I.; JURANICOVÁ, V.; BARTON, J.; ASUA, J. M.; ITO, K. Microemulsion Radical Polymerization of Alkyl Acrylates. *Polymer International*, v. 43, p. 1–7, 1997.

CAPELLETO, C. A. *Síntese e expansão de partículas poliméricas submicrométricas*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, SC, 2011.

CHAKRAPANI, S.; CRIVELLO, J. V. Synthesis and Photoinitiated Cationic Polymerization of Epoxidized Castor Oil and Its Derivatives. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, v. 4, p. 691-710, 1998.

CHERN, C. S. Emulsion polymerization mechanisms and kinetics. *Progress In Polymer Science*, v. 31, p. 443–486, 2006.

COSTA, C. B. *Modelagem matemática e validação experimental de reações de polimerização em miniemulsão com iniciador organossolúvel*. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, SC, 2013.



DARNOKO, D.; CHERYAN, M. Continuous Production of Palm Methyl Esters. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 77, n. 12 p. 1269–1272, 2000.

DIASAKOU, M.; LOULUDI, A.; PAPAYANNAKOS, N. of the non-c erification of soybean oil. *Fuel*, v. 77, n. 12, p. 1297–1302, 1998.

DOS SANTOS, M. R.; GOMES, A.; GOZZO, F. C.; SUAREZ, P. A. Z.; BRENNO, A. D. Iron complex with ionic tag-catalyzed olefin reduction under oxidative conditions—a different reaction for iron. *ChemSusChem*, v. 5, n. 12, p. 2383–2389, 2012.

DU, G.; TEKIN, A.; HAMMOND, E. G.; COOL, L. K. Catalytic Epoxidation of Methyl Linoleate. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 81, n. 4, p. 3–6, 2004.

DUPONT, J.; SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P. Catalytic production of biodiesel and diesel-like hydrocarbons from triglycerides. *Energy Environ Science*, v. 2, p. 1258–1265, 2009.

EL-AASSER, M. S.; SUDOL, E. D. Features of Emulsion Polymerization. In: LOVELL, P. A.; EL-AASSER, M. S. *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*. Chichester: John Wiley & Sons, 1997.

ESPINOSA, L. M.; MEIER, M. A. R. Synthesis of star- and block-copolymers using ADMET: head-to-tail selectivity during step-growth polymerization. *Chemical communications (Cambridge, England)*, v. 47, n. 6, p. 1908–10, 14 fev. 2011.

ESPINOSA, L. M., RONDA, J. C., GALIÀ, M., CÁDIZ, V. A New Route to Acrylate Oils : Crosslinking and Properties of Acrylate Triglycerides from High Oleic Sunflower Oil, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, v. 47, p. 1159–1167, 2009.

FARIAS, M. *Síntese, caracterização de catalisadores e estudo de suas atividades catalíticas na epoxidação de óleos vegetais*. Tese de Doutorado - Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, RS, 2010.

FINDLEY, T. W., SWERN, D., SCANLAN, J. T. Epoxidation of Unsaturated Fatty Materials with Peracetic Acid. *Journal of the American Chemical Society*, v. 67, p. 412–414, 1945.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R.; PRYDE, E. Transesterification kinetics of soybean oil 1. *Journal of the American Oil*, v. 63, n. 10, 1986.

FREITAS, G. A. Produção e área colhida de mamona no nordeste, *Informe rural etene*.[s.p], 2011.

GAN, L.; GOH, S.; OOI, K. Kinetic studies of epoxidation and oxirane cleavage of palm olein methyl esters. *Journal AmericanOil Chemists' Society*, v. 69, p. 347-351, 1992.

GERPEN, J. VAN. Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology*, v. 86, n. 10, p. 1097–1107, jun. 2005.

GILBERT, R. G. *Emulsion Polymerization*. 1. ed. London: Academic Press, 1995.

GOERING, C. E.; SCHWAB, A.W.; DANGHERTY, M.J.; PRYDE, E. H.; HEAKIN, A. J. Fuel properties of eleven vegetable oils. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, v. 25, n. 6, p. 1472–1477, 1982.

GOUD, V. V.; PATWARDHAN, A. V.; PRADHAN, N. Studies on the epoxidation of mahua oil (*Madhumica indica*) by hydrogen peroxide. *Bioresourse Technology*, v. 97, p. 1365-1371, 2006.

GUI, M. M.; LEE, K. T.; BHATIA, S. Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock. *Energy*, v. 33, n. 11, p. 1646–1653, nov. 2008.

HABIB, F.; BAJPAI, M. Synthesis and Characterization of Acrylated Epoxidized Soybean oil for UV Cured Coatings. *Chemistry Chemical Technology*, v. 5, n. 3, p. 317-326, 2011.

JENSEN, A. T. *Síntese de látices poliméricos a base de oleato de metila modificado e estireno via polimerização em meios dispersos*. Dissertação de Mestrado - Universidade de Brasília – UnB, Brasília, DF, 2013.

JENSEN, A. T.; SAYER, C.; ARAÚJO, P. H. H.; MACHADO, F. Emulsion copolymerization of styrene and acrylated methyl oleate. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v. 117, p. 37-43, 2014.

KHOT, S. N.; LA SCALA, J. J.; CAN, E.; MORYE, S. S.; WILLIAMS, G. I.; PALMESE, G. R.; KUSEFOGLU, S. H.; WOOL, R. P. Development and application of triglyceride-based polymers and composites. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 82, n. 3, p. 703–723, 2001.

KLAPPERICH, C. M.; NOACK, C. L.; KAUFMAN, J. D.; ZHU, L.; BONNAILLE, L.; WOOL, R. P. A novel biocompatible adhesive incorporating plant-derived monomers. *Journal of Biomedical Materials Research - Part A*, v. 91, n. 2, p. 378–384, 2009.

LA CAL, J.C.; LEIZA, J. R.; ASUA, J. M.; BUTTÈ, A.; STORTI, G.; MORBIDELL, M. *Emulsion Polymerization*. In: MEYER, Thierry; KEURENTJES, Jos, Handbook of Polymer Reaction Engineering. Weinheim: Wiley-VCH, p.248-322, 2005.

LANDFESTER, K.; BECHTHOLD, N.; TIARKS, F.; ANTONIETTI, M. Formulation and Stability Mechanisms of Polymerizable Miniemulsions. *Macromolecules*, v. 32, p. 5222–5228, 1999.

LANDFESTER, K. Synthesis of colloidal particles in miniemulsions. *Annual Review of Material Research*, v. 36, p. 231-79, 2006.

LI, F.; LAROCK, R. C. Thermosetting Polymers from Cationic Copolymerization of Tung Oil : Synthesis and Characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 78, p. 1044–1056, 2000.

LI, F.; LAROCK, R. C. New Soybean Oil-Styrene-Divinylbenzene Thermosetting Copolymers . III . Tensile Stress – Strain Behavior. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, v. 39, p. 60–77, 2001.

LI, H.; ZENG, X.; WU, W. Preparation and Characterization of Epoxidized Styrene–Isoprene–Styrene Tri-block Copolymer Using Formic Acid–Hydrogen Peroxide. *Journal of Elastomers and Plastics*, v. 40, n. 4, p 3317-330, 2008.

LLIGADAS, G; RONDA, J.C; GALIÀ, M.; RIERMANN, U.; METZGER, J. O. Synthesis and characterization of polyurethanes from epoxidized methyl oleate based polyether polyols as renewable resources. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 44, p. 634–645, 2006.

LOVELL, P. A.; SHAH, T. H.; HEATLEY, F. Chain Transfer to Polymer in Emulsion Polymerization of n-Butyl Acrylate Studied by Carbon -13 NMR Spectroscopy and Gel Permeation Chromatography, *Polymer Communications*, v. 32, p. 98-103, 1991.

LU, Y.; LAROCK, R. C. Novel polymeric materials from vegetable oils and vinyl monomers: preparation, properties, and applications. *ChemSusChem*, v. 2, n. 2, p. 136–47, jan. 2009.

MEHER, L.; VIDYASAGAR, D.; NAIK, S. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 10, n. 3, p. 248–268, jun. 2006.

MEIER, M. A. R. Metathesis with Oleochemicals: New Approaches for the Utilization of Plant Oils as Renewable Resources in Polymer Science. *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 210, p. 1073-1079, 2009.

MEIER, M. A. R.; METZGER, J. O.; SCHUBERT, U. S. Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science. *Chemical Society Reviews*, v. 36, n. 11, p. 1788, 2007.

METZGER, J. O. Highlight Article Fats and oils as renewable feedstock for chemistry. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v 11, p. 865–876, 2009.

METZGER, J. O.; BORNSCHEUER, U. Lipids as renewable resources: current state of chemical and biotechnological conversion and diversification. *Applied microbiology and biotechnology*, v. 71, n. 1, p. 13–22, jun. 2006.

MIYAKE, Y.; YOKOMIZO, K.; MATSUZAKI, N. Determination of unsaturated fatty acid composition by high-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 75, n. 12, p. 1091–1094, 1998.

MORENO, M.; GOIKOETXEA, M.; BARANDIARAN, M. J. Biobased-waterborne homopolymers from oleic acid derivatives. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 50, n. 22, p. 4628–4637, 2012.

MORENO, M.; GOIKOETXEA, M.; BARANDIARAN, M. J. Surfactant-Free Miniemulsion Polymerization of a Bio-Based Oleic Acid Derivative Monomer. *Macromolecular Reaction Engineering*, v. 8, p. 434-441, 2014.

MORETTO, E., FETT, R. Óleos e gorduras vegetais: processamento e análises. UFSC ed. Florianópolis: [s.n.].

MOSSOBA, M.; MCDONALD, R. E.; CHEN, J. Y. T.; ARMSTRONG, D. J.; PAGE, S. W. Identification and Quantitation of *trans*-9,*trans*1- 2-Octadecadienoic Acid Methyl Ester and Related Compounds in Hydrogenated Soybean Oil and Margarines by Capillary Gas Chromatography/Matrix Isolation/Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Journal Agricultural and Food Chemistry*, v. 38, p. 86–92, 1990.

MUSHTAQ, M.; TAN, I. M.; NADEEM M.; DEVI, C.; LEE, S.Y. C.; SAGIR, M.; RASHID, U. Epoxidation of methyl esters derived from *Jatropha* oil: An optimization study. *Grasas y Aceites*, v. 64, p. 103-115, 2013.

NUNES, M. R. S.; MARTINELLI, M.; PEDROSO, M. M. *Química Nova*, v. 31, n. 4, p. 818–821, 2008.

OGUNNIYI, D. S. Castor oil: a vital industrial raw material. *Bioresource technology*, v. 97, n. 9, p. 1086–91, jun. 2006.

PALUVAI, N. R.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Synthesis and modifications of epoxy resins and their composites : A Review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, v. 53, n. 16, p. 1723-1758, 2014.

PERES, E. U. X. *Síntese e avaliação da atividade de catalisadores obtidos a partir de ácido ricinoleico na produção de poliéster de óleo de mamona (Ricinus communis) e ácido tereftálico*, Dissertação de Mestrado - Universidade de Brasília - UnB, Brasília, DF, 2008.

PERES, L. B. Obtenção de nanopartículas de plla e nanopartículas blenda PLLA/PMMA e PLLA/PS para incorporação de um análogo da isoniazida. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis, SC, 2012.

REIZNAUTT, Q. B. *Oligômeros de ésteres e poliésteres derivados de epóxiésteres do óleo de girassol: preparação e caracterização química e físico-química*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, RS, 2008.

ROMERA, C. de O; CARDOSO, P.; MEIER, M. A. R.; SAYER, C.; ARAÚJO, P. H. H.. Acyclic triene metathesis (ATMET) miniemulsion polymerization of linseed oil produces polymer nanoparticles with comparable molecular weight to that of bulk reactions. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v. 117, n. 2, p. 235–241, 2015.

RONDA, J. C.; LLIGADAS, G.; GALIÀ, M.; CÁDIZ, V. A renewable approach to thermosetting resins. *Reactive and Functional Polymers*, v. 73, n. 2, p. 381–395, fev. 2013.

RUBIO, M.; RAMÍREZ-GALICIA, G.; LÓPEZ-NARA, L. J. Mechanism formation of peracids. *Journal of Molecular Structure*, v. 726, p. 261–269, 2005.

SALIH, N.; SALIMON, J.; YOUSIF, E. The physicochemical and tribological properties of oleic acid based triester biolubricants. *Industrial Crops and Products*, v. 34, n. 1, p. 1089–1096, jul. 2011.

SALIMON, J.; NOOR, D. A. M.; NAZRIZAWATI, A. T.; FIRDAUS, M. Y. M.; NORAISHAH, A. Fatty acid composition and physicochemical properties of Malaysian castor bean *Ricinus communis* L. seed oil. *Sains Malaysiana*, v. 39, n. 5, p. 761–764, 2010.

SALIMON, J.; SALIH, N.; YOUSIF, E. Chemically modified biolubricant basestocks from epoxidized oleic acid: Improved low temperature properties and oxidative stability. *Journal of Saudi Chemical Society*, v. 15, n. 3, p. 195–201, 2011.

SALIMON, J.; SALIH, N.; YOUSIF, E. Synthesis and characterization of esters derived from ricinoleic acid and evaluation of their low temperature properties. *Sains Malaysiana*, v. 41, n. 10, p. 1239–1244, 2012.

SANTIN, C. K.; PINTO, G. D. C.; JACOBI, M. M. Epoxidação “*in situ*” aplicada ao látex de borracha natural. *Polímeros*, v. 22, n. 2, p. 193–199, 2012.

SARAVARI, O.; PRADITVATANAKIT, S. Preparation and properties of urethane alkyd based on a castor oil/jatropha oil mixture. *Progress in Organic Coatings*, v. 76, n. 4, p. 698–704, abr. 2013.

SAYER, C.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C.; ARZAMENDI, G.; ASUA, J. M. Molecular weight distribution in composition controlled emulsion copolymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 38, n. 7, p. 1100–1109, 2000.

SCALA, J. LA; WOOL, R. P. The Effect of Fatty Acid Composition on the Acrylation Kinetics of Epoxidized Triacylglycerols. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 79, n.1, 2002.

SCHNEIDER, R. C. S. *Extração, caracterização e transformação do óleo de rícino*. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, RS, 2003.

SCHORK, F. J.; LUO, YINGWU.; SMULDERS, W.; RUSSUM, J. P.; BUTTÉ.; FONTENOT, K. Miniemulsion polymerization. *Advances in Polymer Science*, v. 175, p. 129–255, 2005.

SHAH, Z. *Efeito de tensoativos na polimerização em emulsão*. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2007.

SILVA, F. M.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Acrylic Acid/Vinyl Acetate Suspension Copolymerizations. 2. Modeling and Experimental Results. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 43, n. 23, p. 7324–7342, nov. 2004.

SMITH, W. V.; EWART, R. H. Kinetics of emulsion polymerization. *Journal of Chemical Physics*, v. 16, p. 592-599, 1948.

SUN, S.; LI, M.; LIU, A. A review on mechanical properties of pressure sensitive adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 41, p. 98–106, 2013.

THICKETT, S. C.; GILBERT, R. G. Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms. *Polymer*, v. 48, n. 24, p. 6965–6991, 2007.

UDIPI, K. Epoxidation of Styrene-Butadiene Block Polymers - 1. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 23, n. 11, p. 3301–3309, 1979.

VENDAMME, R.; EEVERS, W. Sweet solution for sticky problems: Chemoreological design of self-adhesive gel materials derived from lipid biofeedstocks and adhesion tailoring via incorporation of isosorbide. *Macromolecules*, v. 46, n. 9, p. 3395–3405, 2013.