



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UnB

INSTITUTO DE QUÍMICA – IQ

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS

QUÍMICA E BIOLÓGICA – PPGTQB

**APROVEITAMENTO INTEGRAL DE ÓLEOS VEGETAIS NA SÍNTESE
DE NOVOS MATERIAIS POLIMÉRICOS: COPOLÍMEROS
BASEADOS EM MONÔMEROS VINÍLICOS E DERIVADOS
ACRÍLICOS DE ÓLEOS VEGETAIS E APLICAÇÃO EM REAÇÕES DE
ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDO OLEICO A OLEATO DE METILA**

TESE DE DOUTORADO

ALAN THYAGO JENSEN

Orientador: Prof. Fabricio Machado Silva, D.Sc.

Coorientador: Dr. Rossano Gambetta, D.Sc.

BRASÍLIA – DF

2018

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UnB
INSTITUTO DE QUÍMICA – IQ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS
QUÍMICA E BIOLÓGICA – PPGTQB

**APROVEITAMENTO INTEGRAL DE ÓLEOS VEGETAIS NA SÍNTESE
DE NOVOS MATERIAIS POLIMÉRICOS: COPOLÍMEROS
BASEADOS EM MONÔMEROS VINÍLICOS E DERIVADOS
ACRÍLICOS DE ÓLEOS VEGETAIS E APLICAÇÃO EM REAÇÕES DE
ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDO OLEICO A OLEATO DE METILA**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Química e Biológica do Instituto de Química da Universidade de Brasília, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Tecnologia Química.

ALAN THYAGO JENSEN

Orientador: Prof. Fabricio Machado Silva, D.Sc.

Coorientador: Dr. Rossano Gambetta, D.Sc.

BRASÍLIA – DF

2018

Folha de Aprovação

Comunicamos a aprovação da Defesa de Tese do (a) aluno (a) **Alan Thyago Jensen**, matrícula nº **14/0106537**, intitulada ***“Aproveitamento integral de óleos vegetais na síntese de novos materiais poliméricos: copolímeros baseados em monômeros vinílicos e derivados acrílicos de óleos vegetais e aplicação em reações de esterificação de ácido oleico a oleato de metila”***, apresentada no (a) Auditório do Instituto de Ciências Humanas da Universidade de Brasília (UnB) em 2 de março de 2018.

Prof. Dr. Fabricio Machado Silva

Presidente de Banca (IQ/UnB)

Prof. Dr. Angelo Henrique de Lira Machado

Membro Titular (IQ/UnB)

Prof. Dr. Leonardo Giordano Paterno

Membro Titular (IQ/UnB)

Dr. Evandro de Souza Nogueira

Membro Titular (MCTIC)

Prof.^a Dra. Simone Monteiro e Silva

Membro Suplente (IQ/UnB)

Em 2 de março de 2018

DEDICATÓRIA

Para minha querida esposa Mayara Melo, com amor.

Se nós queimarmos nossas asas
por voarmos perto demais do sol
Se o momento de glória
tiver acabado mesmo antes de começar
Se o sonho é ganho
ainda que tudo esteja perdido
Nós pagaremos o preço
mas não contaremos o gasto

E se a música parar
Só haverá o som da chuva
Toda a esperança e glória
Todo o sacrifício em vão
Se o amor permanecer
Ainda que tudo esteja perdido,
nós pagaremos o preço
Mas não contaremos o gasto

RUSH

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a família que construí, minha esposa Mayara Melo e minha filha Sophia. Vocês são parte integrante desse trabalho pois estavam presente em todos os momentos. Mayara, obrigado pelas discussões sobre o projeto, mesmo muitas vezes não entendendo nada do que eu dizia, pelos puxões de orelha e principalmente por sua companhia tão agradável e perturbadora e que foi essencial para que esse trabalho pudesse ser concluído. Quanto a Sophia, seu diploma da UnB já deve estar a caminho. Amo tanto vocês, que chega dói.

A meus pais, Paulo e Elanir, e ao meu irmão, Alexandre, que até hoje continuam me apoiando em minhas decisões, pois desde o início eles sabiam que eu havia escolhido um caminho muito difícil de ser trilhado. Espero que compreendam minhas faltas e também que tenham a consciência de que eternamente poderão contar comigo, onde quer que eu esteja.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Fabricio Machado Silva, pelos incontáveis momentos de orientação e descontração, pela confiança adquirida e por colaborar ativamente no meu crescimento pessoal e profissional. Hoje, posso te dizer que levo comigo muito de você e nesse sentido, penso que sua sinceridade, bom caráter e amor por sua profissão serão levadas adiante por mim. Só tenho a agradecer, primeiramente pela excepcional orientação e principalmente por não ser só um orientador, mas sim, um amigo.

Chefe, Muito Obrigado...

Ao meu co-orientador, Dr. Rossano Gambetta, que me acompanha nessa caminhada desde o mestrado e que sempre esteve disponível para momentos de discussões e de conselhos.

A todos os meus companheiros de LDPQ. Foram anos de luta e correria que sempre visavam a produção de trabalhos de qualidade bem como melhorias das condições técnicas e de trabalho. Durante esse período diversos estudantes passaram, alguns brevemente outros por longos períodos, alguns nos abandonaram, outros retornam. E assim, alguns merecem agradecimentos especiais. Weslany, Gabriel, Thaise, Mariana, Ludmilla, Erislene e Felipe obrigado por estarem presentes

e por fazerem como que esse período fosse mais tranquilo e principalmente a Prof(a). Dr. Simone Monteiro, por todas as conversas e conselhos e por contribuir imensamente com suas pesquisas ao LDPQ; e ao meu mano velho, Dr. Anderson Mendonça, obrigado por tudo, mesmo longe do LDPQ, você continuou salvando minha tese.

Aos laboratórios parceiros, aos colaboradores da FGA – Gama, e principalmente ao pessoal da Central Analítica do Instituto de Química (CAIQ – UnB), que sempre ofereceram total apoio, tanto intelectual, quanto operacional.

A toda minha família, tios, tias, primos e primas, onde destaco meus sogros, minha cunhada Danyella e os meus chapas: Bruna, Marcelo, Raphael e Monique. O apoio de vocês sempre foi um diferencial nessa caminhada.

Aos meus amigos de UnB: Rapha, Vanessa, Piauí, Valadão, Vinny, Vinner, Daniel, Bruno, Alexandre, Evandro, Léo, todos seus respectivos, entre outros. Finalizando esse momento me dei conta que já os conheço a 12 anos.

Aos meus amigos de Formosa – GO: Bié, Indy, Bola, Tássia, Peixe, Felis, Tati, André, Marília, Filipinha, Zorzo, Mauricio, Patrícia, Eleandro. Obrigado por fazerem parte desse projeto, Formosa, semanalmente, foi um refúgio para a interpéries do período de doutorado.

E finalmente a CAPES, pela concessão da bolsa de estudos, a EMBRAPA e ao CNPq por todo apoio a pesquisa.

RESUMO

Neste trabalho vários estudos foram realizados com foco na utilização integral de derivados de óleos vegetais na síntese de novos materiais poliméricos à base de: *i)* látices de pivalato de vinila (PVi) e oleato de metila metacrilado (MAMO) via polimerização em emulsão; *ii)* copolímeros de n-acilglicerol (n-ACG) e estireno por meio de processo de polimerização em suspensão; e *iii)* catalisadores heterogêneos baseados em micropartículas de poli(estireno-co-n-ACG) sulfonado para uso em reações de esterificação de ácido oleico. Os látices poliméricos foram obtidos com uma elevada estabilidade coloidal e elevadas taxas de polimerização, com conversões entre 90 e 100%. O efeito de MAMO sobre a estabilidade térmica, a temperatura de transição vítrea (T_g), as massas molares médias (\bar{M}_w e \bar{M}_n), e a distribuição de massa molar dos copolímeros foi avaliado, cujos resultados experimentais indicam que a incorporação de MAMO às cadeias poliméricas resulta em reduções significativas nos valores de T_g , \bar{M}_w , \bar{M}_n , e na dispersão de massa molar (\mathcal{D}_M) dos copolímeros. Observou-se uma redução de cerca de 40 °C no valor da T_g em comparação ao poli(pivalato de vinila) – PPVi (80,5 °C), quando a fração molar de MAMO é de 9%. Os copolímeros - poli(estireno-co-n-acilglicerol) - apresentam propriedades finais que variam drasticamente com o aumento da fração de n-ACG. O efeito de n-ACG sobre as propriedades dos copolímeros foi avaliado e o aumento na sua fração conduz a grandes reduções de estabilidade térmica e nos valores de T_g (93 °C no poliestireno para -22 °C em copolímeros com 20% de n-ACG). As variações nas propriedades térmicas são acompanhadas de mudanças morfológicas dos materiais que se apresentam na forma de partículas esféricas porosas (copolímeros contendo 5, 10 e 15% de fração mássica de n-ACG) ou se comportam como filmes adesivos, dependendo essencialmente da composição, de tal forma que frações de n-ACG superiores a 15% conferem aderência (“tack”) ao material polimérico. Ensaio mecânicos indicaram que os materiais adesivos possuem potencial para uso na indústria de adesivos sensíveis a pressão (PSA). Por outro lado, as micropartículas porosas de poli(estireno-co-n-acilglicerol), após sulfonação, foram utilizadas com sucesso como catalisadores heterogêneos em reações de esterificação do ácido oleico, apresentando rendimentos de esterificação de até 93%.

ABSTRACT

In this work several studies were carried out focusing on the full use of raw-materials derived from vegetable oils in the synthesis of new polymeric materials based on: *i)* lattices of vinyl pivalate (PVi) and methacrylated methyl oleate (MAMO) through emulsion polymerization; *ii)* n-acylglycerol (n-ACG) / styrene copolymers via and suspension polymerization process; and *iii)* heterogeneous catalysts based on sulfonated poly(styrene-co-n-ACG) microparticles intended for oleic acid esterification reactions. Polymeric lattices were obtained with high colloidal stability at high polymerization rates with conversions between 90% and 100%. The effect of MAMO on the thermal stability, glass transition temperature (T_g), average molar masses (\overline{M}_w and \overline{M}_n) and the molar mass distribution of the copolymers was evaluated, and experimental results indicated that the incorporation of MAMO into the polymer chains resulted in significant reductions in the values of T_g , \overline{M}_w , \overline{M}_n and the molar mass dispersion (D_M) of the copolymers. A reduction about 40 °C in the T_g value compared to poly(vinyl pivalate) – PPVi (~ 80,5 °C) was observed when the molar fraction of MAMO was approximately 9%. The copolymers – poly(styrene-co-n-acylglycerol) – exhibited final properties that vary strongly as the n-ACG fraction was increased. The effect of n-ACG on the copolymer properties was evaluated and huge reductions in thermal stability and T_g values (93 °C in the polystyrene to -22°C in copolymers with 20% of n-ACG) were observed when its fraction was increased. The variations in the thermal properties were accompanied by morphological changes in the materials, which were formed depending essentially on the n-ACG composition as: *i)* porous spherical particles (copolymers containing 5, 10 and 15 wt% of n-ACG) or; *ii)* adhesive films containing n-ACG fractions higher than 15 wt%, conferring "tack" features. Mechanical tests showed that the polymer adhesives have potential for use in the pressure sensitive adhesives (PSA) industry. On the other hand, poly(styrene-co-n-acylglycerol) porous microparticles were successfully used as heterogeneous catalysts in esterification reactions of oleic acid, leading to reaction yields up to 93%.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO E FORMULAÇÃO DO PROBLEMA.....	1
1.2 OBJETIVOS.....	6
1.2.1 <i>OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....</i>	<i>7</i>
1.3 ESTRUTURA DA TESE.....	8
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	9
2.1 PROCESSOS DE POLIMERIZAÇÃO.....	9
2.1.1 <i>PROCESSOS DE POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO.....</i>	<i>13</i>
2.1.2 <i>PROCESSOS DE POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO.....</i>	<i>15</i>
2.1.3 <i>PROCESSOS DE POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO.....</i>	<i>17</i>
3. TÉCNICAS E PROCEDIMENTOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	20
3.1 TÉCNICAS UTILIZADAS NA CARACTERIZAÇÃO DOS COPOLÍMEROS DE ESTIRENO E MAMO.....	20
3.2 TÉCNICAS UTILIZADAS NA CARACTERIZAÇÃO DOS COPOLÍMEROS DE ESTIRENO E N-ACG E DOS CATALISADORES SULFÔNICOS.....	21
4. POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO DE MONÔMEROS VINILÍCOS E DERIVADOS DE ÓLEOS VEGETAIS.....	24
4.1 AVALIAÇÃO DA COPOLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO DE PIVALATO DE VINILA E OLEATO DE METILA METACRILADO.....	24
4.1.1 <i>INTRODUÇÃO.....</i>	<i>24</i>
4.1.2 <i>EXPERIMENTAL.....</i>	<i>27</i>
4.1.3 <i>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</i>	<i>29</i>
4.1.4 <i>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....</i>	<i>47</i>
5. COPOLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO DE DERIVADOS DE GLICEROL E MONÔMEROS VINILÍCOS.....	48
5.1 COPOLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO DE ESTIRENO E N-ACILGLICEROL.....	48
5.1.1 <i>INTRODUÇÃO.....</i>	<i>48</i>
5.1.2 <i>EXPERIMENTAL.....</i>	<i>50</i>
5.1.3 <i>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</i>	<i>55</i>
5.1.4 <i>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....</i>	<i>87</i>
6. REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO UTILIZANDO CATALISADORES SULFÔNICOS.....	89
6.1 <i>INTRODUÇÃO.....</i>	<i>89</i>
6.2 <i>EXPERIMENTAL.....</i>	<i>90</i>
6.3 <i>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</i>	<i>92</i>
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS.....	99
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição das misturas reacionais utilizadas na síntese, via processos de polimerização em emulsão, dos materiais poliméricos.	29
Tabela 2 – Deslocamentos químicos característicos (<i>RMN de ¹H</i>), obtidos em DCCl ₃ , de MAMO e PVi.....	29
Tabela 3 – Tabela de dados experimentais: fração molar de MAMO alimentada no início da reação, fração molar de MAMO nas cadeias dos copolímeros (obtido via RMN de ¹ H), temperatura de transição vítrea (<i>T_g</i>), tamanho médio de partículas (<i>D_p</i>), Índice de polidispersão do tamanho (<i>Pdl</i>), massas molares médias (\overline{M}_w e \overline{M}_n) e a dispersão da massa molar (<i>D_M</i>) relativos aos copolímeros (PVi e MAMO) obtidos via processo de polimerização em emulsão.	34
Tabela 4 – Formulações utilizadas para os processos de copolimerização em suspensão do n-acilglicerol (n-ACG) e do estireno.	52
Tabela 5 – Atribuição tentativa aos grupos funcionais dos principais modos vibracionais de acordo com o espectro de n-ACG da Figura 26 A.....	58
Tabela 6 – Cálculos de atribuição para os deslocamentos químicos no espectro de RMN de ¹ H e ¹³ C de acordo com as denominações apresentadas na estrutura molecular apresentada na Figura 28.....	61
Tabela 7 – Deslocamentos químicos característicos do n-acilglicerol.	61
Tabela 8 – Condições experimentais e <i>T_g</i> dos materiais obtidos nas reações de obtenção do macromonômero n-acilglicerol e utilizando 32,4 g de ácido acrílico e 9,5g de Glicerol.	65
Tabela 9 – Fração de monômeros presente nas cadeias dos copolímeros obtidos, a partir da reação entre n-ACG e estireno, em relação as frações alimentadas. Temperaturas de transição vítrea (<i>T_g</i>) dos polímeros obtidos.....	74
Tabela 10 – Temperatura iniciais e finais de degradação térmica, obtidas a partir dos gráficos de DTG, dos copolímeros poli(estireno-co-n-ACG)	76
Tabela 11 – Resultados obtidos para as medidas de aderências pelo método da rolagem de bola para os copolímeros poli(estireno-co-n-acilglicerol).....	80
Tabela 12 – Conversões, obtidas via RMN de ¹ H, das reações de esterificação que foram realizadas para obtenção do oleato de metila (OM), utilizando diferentes tipos de catalisadores sulfonados (CATS). As reações foram realizadas durante um período de 12 h, a 90 °C, 450 rpm, razão mássica de CATS/AO = 0.01 e razão molar de Metanol/AO = 60.	97

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Mercado industrial de utilização do glicerol no ano de 2002. Adaptada das referências. ^[8, 9]	3
Figura 2 – (A) Estrutura química dos constituintes do glicerol. (B) Estrutura química dos constituintes do ácido oleico.....	4
Figura 3 – Fluxograma simplificado de processos de modificação da estrutura química de óleos vegetais e que possuem potencial para uso na indústria de polímeros.....	4
Figura 4 – Mecanismo de reação para obtenção de poliuretanas a partir da reação entre um polioliol e um isocianato. Adaptado de Reyes et al. ^[14]	9
Figura 5 – Mecanismo de reação para obtenção de polímeros de adição (poliestireno) a partir de um processo de polimerização via radicais livres.	10
Figura 6 – (A) Representação de uma polimerização em suspensão clássica. (B) Modelo do mecanismo de ação do protetor coloidal poli(álcool vinílico) no processo de estabilização das gotas/partículas. ^[20]	14
Figura 7 – Representação de um processo de polimerização em emulsão clássica com o mecanismo de difusão monomérica e de radicais iniciadores para o interior das micelas. A estrutura micelar se forma a partir de um processo de auto-organização, (cabeça como a parte hidrofílica, e a cauda como a parte hidrofóbica) em uma concentração de agente tenso ativo acima da CMC. ^[20, 31]	16
Figura 8 – Representação do mecanismo e reagentes básicos (Surfactante, coestabilizador e monômeros) do processo obtenção das nanogotas monoméricas e da formação de uma miniemulsão estável. ^[20, 31, 35]	18
Figura 9 – Representação do processo de polimerização em miniemulsão. O processo tem seu início nos nanorreatores a partir da ação do iniciador, onde o látex obtido ao final do processo apresenta partículas poliméricas com características morfológicas semelhantes as gotas de monômero. ^[20, 31, 35]	19
Figura 10 – Espectros de (RMN de ¹ H) em DCCl ₃ de MAMO (A) e PVi (B) contendo a estrutura molecular de seus principais constituintes, bem como a respectiva caracterização dos picos em relação aos hidrogênios da estrutura	30
Figura 11 – Perfis de conversão das reações de copolimerização em emulsão do par monomérico (PVi / MAMO). Os valores representados nas legendas (ex. PVPiMAMO10%) correspondem a fração em massa de MAMO alimentada no início das reações de copolimerização.	31
Figura 12 – Espectros de RMN de ¹ H operando a 600MHz e obtidos em DCCl ₃ . Em (A) observa-se a estrutura molecular dos constituintes de <i>PVPiMAMO</i> e <i>PPVi</i> com as marcações dos respectivos hidrogênios utilizados para o cálculo das frações molares. (B) Espectro de RMN de ¹ H do <i>PPVi</i> ; (C) Espectro de RMN de ¹ H do <i>PVPiMAMO2,5%</i> ; (D) Espectro de RMN de ¹ H do <i>PVPiMAMO5%</i> ; (E) Espectro de RMN de ¹ H do <i>PVPiMAMO10%</i> ; (F) Espectro de RMN de ¹ H do <i>PVPiMAMO25%</i>	33

Figura 13 – Perfis de Conversão e Composição de MAMO nas reações de copolimerização: (A) PVPiMAMO5%B e (B) PVPiMAMO10%B.....	36
Figura 14 – Espectros de (¹ H - RMNs) quantitativos utilizados para obtenção das curvas de conversão polimérica e Composição de MAMO nas reações de copolimerização do PVPiMAMO5%B.....	37
Figura 15 – Espectros de (¹ H - RMNs) quantitativos utilizados para obtenção das curvas de conversão polimérica e Composição de MAMO nas reações de copolimerização do PVPiMAMO10%B.....	38
Figura 16 – Mecanismo de reação para formação dos radicais intermediários que irão dar início ao processo de propagação em reações de polimerização via radicais livres.	40
Figura 17 – Distribuições de massa molar (DMM) dos copolímeros PVi/MAMO e o efeito do aumento da concentração de MAMO e KPS no sistema de reação.	41
Figura 18 – (A) Distribuições de Massa molar (DMM) em relação ao tempo de eluição, utilizando coluna de separação para baixos valores de massa molar e ampliação da região compreendida entre 9,5 e 11,5 min (B) gráfico que apresenta a relação entre o decréscimo da massa molar média (aumento da fração de cadeias com baixa massa molar) com o aumento da fração inicial em massa do comonômero (MAMO).	43
Figura 19 – Curvas de DSC apresentando as transições de linha de base e o valores de T_g para os homopolímeros de PVi e MAMO e para os copolímeros PVi/MAMO..	44
Figura 20 – Termogravimetria dos copolímeros obtidos a partir da reação entre PVi e MAMO em processos de polimerização em Emulsão.	46
Figura 21 – (A) Aparato experimental utilizado para síntese do n-ACG. Chapa de agitação e aquecimento (1); Reator de Vidro de 350 mL (2); Funil de Adição (3); Aparato <i>Dean-Stark</i> (4); Condensador (5). (B) Fluxograma do processo de obtenção do macromonômero n-Aciliglicerol (n-ACG).....	51
Figura 22 – (A) Sistema de polimerização utilizado para a síntese dos copolímeros. Reator de vidro encamisado (1); agitador mecânico (2); condensador (3); controlador de temperatura (4); Banho de aquecimento com circulação de água (5). (B) Fluxograma do processo de polimerização em suspensão dos copolímeros de estireno / n-aciliglicerol.	52
Figura 23 – Modo de montagem e posicionamento das placas de aço que foram utilizadas para os testes de cisalhamento mecânico da amostra de material adesivo. (A) Posicionamento do grampo de pressão para fixação das barras de aço (B) Momento inicial do teste de cisalhamento que ocorre imediatamente após a remoção do grampo de fixação.....	54
Figura 24 – Esquema de reação e possíveis substâncias que podem ser obtidas durante um procedimento para produção de triaciliglicerol.	55
Figura 25 – (A) Espectros de FTIR das alíquotas retiradas durante a síntese do macromonômero n-ACG. (B) Expansão da faixa entre 3900 cm^{-1} a 1900 cm^{-1} (C)	

Expansão da faixa entre 1800 cm ⁻¹ a 1500 cm ⁻¹ (D) Expansão da faixa entre 1500 cm ⁻¹ a 600 cm ⁻¹	56
Figura 26 – (A) Espectros de FTIR-ATR dos reagentes [Glicerol e Ácido Acrílico (AA)] e do n-acilglicerol (n-ACG). (B) Expansão da área (1800 – 1550 cm ⁻¹) dos espectros da Figura 26A.	57
Figura 27 – Distribuição de massa molar (DMM) e distribuição de massa molar acumulada do macromonômero n-ACG obtidos em (A) a 110 °C e em (B) a 120°C 60	
Figura 28 – (A) Espectro de RMN de ¹ H do n-ACG. (B) Espectro de RMN de ¹³ C do n-ACG.	62
Figura 29 – Representação de uma possível estrutura molecular do macromonômero n-acilglicerol (n-ACG). A estrutura apresenta as ligações que podem ser formadas a partir das reações de condensação que ocorrem entre as substâncias obtidas no decorrer do processo de funcionalização e que são observadas no espectros de RMN. Na imagem, os números foram utilizados para vincular os carbonos da estrutura aos picos encontrados no espectro de RMN de ¹³ C da Figura 28B, enquanto as letras foram utilizadas para vincular os hidrogênios da estrutura aos picos encontrados no espectro de RMN de ¹ H da Figura 28A.	63
Figura 30 – Curvas de DSC de diferentes macromonômeros, indicando que diferentes condições de temperatura, tempo de reação, massa de inibidor possuem pouca influência na temperatura de transição vítrea das amostras de n-acilglicerol.	64
Figura 31 – Processo de solvatação do macromonômero n-acilglicerol, após ficar exposto ao ambiente por um período de 3 dias.	65
Figura 32 – Perfil de redução da conversão e da taxa de reação em função do período de tempo em que a amostra de n-ACG permaneceu exposta ao ambiente.	67
Figura 33 – Perfil de conversão da reação para obtenção do Poliestireno e das reações de copolimerização de Estireno e n-ACG, contendo 5%, 10% e 15% (m/m) de n-ACG no início do processo.	68
Figura 34 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das partículas do copolímero, poli(estireno-co-n-acylglicerol), com composição de monômeros de 10% de n-ACG e de 90% de estireno. (A) Micrografia de uma partícula obtida após o tempo de contato de 5 min da fase dispersa com a fase contínua. (B) Micrografia de uma partícula polimérica obtida com adição da alíquota de estireno e BPO imediatamente após a adição da mistura de estireno e n-ACG ao reator.	69
Figura 35 – MEV das partículas poliméricas com composição monomérica de 5% de n-ACG e 95% de estireno. As micrografias evidenciam as estruturas porosas que são obtidas ao final do processo de polimerização em suspensão.	70
Figura 36 – MEV das partículas poliméricas com composição monomérica de 10% de n-ACG e 90% de estireno. As micrografias evidenciam as estruturas porosas que são obtidas ao final do processo de polimerização em suspensão.	70

Figura 37 – Micrografias (MEV) das partículas poliméricas com composição monomérica de 15% de n-ACG e 85% de estireno. As micrografias evidenciam, a partir da expansão (Figuras 37B-C) da partícula marcada na Figura 37A, as estruturas porosas que são obtidas ao final do processo de polimerização em suspensão.	71
Figura 38 – Espectros de RMN-CPMAS de ¹³ C dos materiais contendo 5, 10 e 15% de fração de n-ACG.	72
Figura 39 – Espectros de RMN de ¹ H dos copolímeros poli(estireno-co-n-acilglicerol) e do macromonômero n-ACG, indicando a formação dos copolímeros bem como os intervalos e as integrais que são utilizados para o cálculo da fração de monômeros no produto final. Em azul se encontram hachurados os hidrogênios relativos ao anel aromático relativos ao estireno, em verde são relacionados os hidrogênios metilênicos ligados ao carbono alfa ao grupo carboxil do n-ACG e a área em vermelho é utilizada para evidenciar que não há a formação de cadeias poliméricas via reações de poliadiação durante síntese de n-ACG.....	73
Figura 40 – (A) Análises de termogravimetria (TG) dos materiais obtidos via polimerização em suspensão (poliestireno, macromonômero n-ACG e dos copolímeros, poli(estireno-co-n-ACG), com fração mássica inibial de 5% a 20% de n-ACG). (B) Gráfico da derivada 1ª evidenciando as principais regiões e eventos de transição térmica dos materiais analisados na Figura 40A. (C) Expansão da região 1 da Figura 40B que evidencia o primeiro sinal de transição que começa a ser observado em amostras contendo 10% de fração alimentada de n-ACG.....	75
Figura 41 – Curvas de DSC apresentando as transições de linha de base e o valores de T_g para o poliestireno e para os copolímeros poli(estireno-co-n-acilglicerol).	77
Figura 42 – Curvas de DSC dos copolímeros, poli(estireno-co-n-ACG), que possuem características de materiais adesivos.....	79
Figura 43 – (A) Curvas de tensão X deformação, do poli(estireno-co-n-ACG) 85:15, obtido a 90 °C e utilizando 9% de iniciador em relação a massa inicial de monômeros em placas de aço com superfície lisa, com programa de análise de fratura regulado para 1% em relação a força máxima aplicada. (B) Expansão da Região 1 para evidenciar a presença do pico de tensão atribuído a falha coesiva que ocorre durante o teste de resistência ao cisalhamento.	81
Figura 44 – Curvas de tensão X deformação, do poli(estireno-co-n-ACG) 80:20, obtido a 80 °C e utilizando 6% de iniciador em relação a massa inicial de monômeros em placas de aço com superfície lisa, com programa de análise de fratura regulado para 1% em relação a força máxima aplicada.....	82
Figura 45 – Imagens do processo de descolagem com formação de fibrilas da junta adesiva formada pelo poli(estireno-co-n-ACG) e duas placas de aço de superfície lisa. A esquerda foi formado um filme de ~100 mm e a direita foi formado um filme de ~200 mm	83
Figura 46 – (A) Curvas de Tensão X Deformação, do poli(estireno-co-n-ACG) 85:15, obtido a 90 °C e utilizando 9% de iniciador em relação a massa inicial de monômeros	

utilizando placas de aço com superfície lisa. (B) Curvas de Tensão X Deformação, do poli(estireno-co-n-ACG) 85:15, obtido a 90 °C e utilizando 9% de iniciador em relação a massa inicial de monômeros utilizando placas de aço com superfície rugosa. Ambos os testes foram realizados com programa de análise de fratura regulado para 50% em relação a tensão máxima aplicada.85

Figura 47 – Imagens de MEV do filme polimérico de poli(estireno-co-n-ACG) 85:15 antes do processo de colagem a outra superfície metálica. Em (A) superfície do filme polimérico; em (B) expansão da área marcada em (A); em (C) deformações presentes na estrutura do filme polimérico; em (D) expansão da área marcada em (C) e que evidencia a formação de estruturas rugosas.....86

Figura 48 – Imagens de MEV do filme polimérico de poli(estireno-co-n-ACG) 80:20 antes do processo de colagem a outra superfície metálica. Em (A) superfície do filme polimérico; em (B) expansão da área marcada em (A); em (C) deformações presentes na estrutura do filme polimérico; em (D) expansão da área marcada em (B) evidenciando a formação de estruturas rugosas.....87

Figura 49 – (A) Espectros de infravermelho (IV) que indicam a modificação da estrutura molecular das partículas de copolímero que foram submetidas ao processo de sulfonação. (B) Área do espectro de IV do produto obtido e os respectivos números de onda que indicam a presença dos grupos sulfônicos na estrutura das partículas.92

Figura 50 – (A) Estrutura molecular do AO e do OM e o deslocamento químico relacionado aos carbonos metilênicos utilizados para análise da composição. (B) Espectro de RMN de ¹H do produto obtido em reação com CATS 5% em um tempo de reação de 60 min. (C) Espectro de RMN de ¹H do produto obtido em reação com CATS 5% em um tempo de reação de 120 min (D) Espectro de RMN de ¹H do produto obtido em reação com CATS 10% em um tempo de reação de 60 min e com copolímero separado em peneira com abertura de malha de 500 μm (E) Espectro de RMN de ¹H do produto obtido em reação com CATS 10% em um tempo de reação de 60 min e separado em peneira com abertura de malha de 250 μm.94

Figura 51 – Micrografias (MEV) dos copolímeros sulfonados (CATS 5%). As micrografias evidenciam que as estruturas esféricas visualizadas nas Figuras 35 são destruídas após as reações de sulfonação. No entanto, a estrutura porosa se mantém após a sulfonação.96

Figura 52 – Micrografias (MEV) dos copolímeros sulfonados (CATS 10%). As micrografias evidenciam que as estruturas esféricas visualizadas nas Figuras 36 são destruídas após as reações de sulfonação. No entanto, a estrutura porosa se mantém após a sulfonação.96

Figura 53 – Micrografias (MEV) dos copolímeros sulfonados (CATS 15%). As micrografias evidenciam que as estruturas esféricas visualizadas nas Figuras 37 são destruídas após as reações de sulfonação. No entanto, a estrutura porosa se mantém após a sulfonação.97

LISTA DE SÍMBOLOS, NOMENCLATURAS E ABREVIações

<i>AA</i>	Ácido acrílico
<i>AM</i>	Ácido Metacrílico
<i>AAPH</i>	Dihidrocloreto de 2,2'-azobis(2-amidinopropano)
<i>AMS</i>	Ácido metanosulfônico
<i>ANP</i>	Agência Nacional do Petróleo
<i>ATC</i>	Agente de transferência de cadeia
<i>CATS</i>	Catalisadores sulfonados obtidos do poli(estireno-co-n-acilglicerol)
\bar{D}_M	Dispersão de massa molar
D_p	Tamanho médio de partícula
<i>DFT</i>	Teoria do funcional de densidade
<i>DLS</i>	Espalhamento de luz dinâmico
<i>DSC</i>	Calorimetria diferencial de varredura
<i>DTG</i>	Termogravimetria diferencial
<i>DMM</i>	Distribuição de massa molar
<i>DTP</i>	Distribuição de tamanho de partículas
E_a	Energia de ativação
F_1	Fração molar de monômero no polímero
<i>GPC</i>	Cromatografia de permeação em gel
<i>KPS</i>	Persulfato de potássio
\bar{M}_n	Massa molar média em número
<i>MET</i>	Microscopia eletrônica de transmissão
<i>MEV</i>	Microscopia eletrônica de varredura
\bar{M}_w	Massa molar média em massa
<i>MAMO</i>	Oleato de metila metacrilado
<i>n-ACG</i>	Macromonômero n-acilglicerol
<i>OM</i>	Oleato de metila
<i>OME</i>	Oleato de metila epoxidado
<i>PBO</i>	Peróxido de benzoíla
<i>PdI</i>	Índice de polidispersão
<i>PVA</i>	Poli(álcool vinílico)

<i>PVi</i>	Pivalato de vinila
<i>PS</i>	Poliestireno
<i>PVPi</i>	Poli(pivalato de vinila)
<i>PVPiMAMO</i>	Copolímeros de pivalato de vinila e oleato de metila metacrilado
<i>PMAMO</i>	Poli(oleato de metila metacrilado)
<i>R_i</i>	Taxa de polimerização da espécie i
<i>R_p</i>	Taxa de polimerização instantânea
<i>RMN</i>	Ressonância magnética nuclear
<i>SLS</i>	Lauril sulfato de sódio
<i>t</i>	Tempo
<i>T_g</i>	Temperatura de transição vítrea
<i>TGA</i>	Análise termogravimétrica
<i>T</i>	Temperatura

Símbolos Gregos

ρ	Densidade do polímero
χ	Conversão total

1. INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO E FORMULAÇÃO DO PROBLEMA

Estudos relacionados a sustentabilidade de processos químicos, levaram, entre outros ao aumento das discussões e pesquisas que estão relacionadas ao aproveitamento e utilização de óleos vegetais, seus derivados, coprodutos e resíduos de reação. Os óleos vegetais são materiais que possuem como seus principais constituintes os triacilglicerídeos, que por sua vez podem ser separados para a obtenção de substâncias conhecidas como ácidos graxos.

A identidade e a composição dos triacilglicerídeos e dos ácidos graxos são variáveis e dependem em todos os casos do tipo de oleaginosa. Nesse sentido, um óleo vegetal possui diferentes concentrações de ácidos graxos e a fração relacionada aos ácidos graxos insaturados (ácido oleico, linoleico, linolênico e outros) é a que apresenta maior interesse para indústria de polímeros e, conseqüentemente, para a obtenção de novos materiais poliméricos.

O Biodiesel, que segundo a Agência Nacional do Petróleo (ANP) é *“um combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal”* pode ser considerado o principal e mais importante produto obtido a partir de processos químicos que envolvem o uso de óleos vegetais.

Em crescente produção industrial desde 2008, o biodiesel é um material combustível que é obtido a partir de reações de transesterificação de óleos vegetais, destacando-se a utilização do óleo de soja como matéria-prima. O crescimento da produção de Biodiesel está relacionado à sua incorporação obrigatória na matriz energética do país, na qual sua fração inicial no diesel de petróleo correspondia a 2% em janeiro de 2008, atingindo o patamar de 7% do total da mistura em novembro de 2014.

A construção desse projeto leva em consideração os princípios da Química Verde que de uma forma geral visam à otimização de processos, pelo uso de catalisadores, redução de resíduos e de substâncias tóxicas, diminuição do uso de

solventes, de gasto energético e dos riscos de acidentes. Assim, esse trabalho propõe a redução e/ou substituição de monômeros vinílicos provenientes do petróleo bem como objetiva um aproveitamento integral de materiais provenientes de fontes renováveis como os óleos vegetais, os ácidos graxos que os compõem, bem como do glicerol obtido em grandes quantidades nas reações de transesterificação para produção do biodiesel.

Atualmente, existem diversos^[1-4] estudos relacionados ao uso dos óleos vegetais e seus derivados, que demonstram um grande potencial para aplicação na indústria de polímeros. Assim, todos os produtos que podem ser obtidos a partir dos óleos (ácidos graxos e glicerol) podem ser utilizados *in natura* ou quimicamente modificados em reações de policondensação ou poliadicação via radicais livres, de acordo com sua estrutura química.

As substâncias presentes nos óleos vegetais (ex. ácidos graxos insaturados), possuem, além do grande apelo comercial devido ao seu extenso uso na indústria de alimentos e por serem provenientes de fontes renováveis, elevado potencial para a obtenção de novos materiais poliméricos. Esse potencial está relacionado à sua alta disponibilidade, baixo custo, propriedades químicas e, principalmente, alto potencial de modificação de sua estrutura química.^[5]

O uso dos óleos vegetais na matriz energética (indústria de biocombustíveis) já está estabelecido e em constante crescimento. Já se percebe que é possível sua utilização em outras áreas do setor produtivo e que possuem maior valor agregado. Assim, tanto os óleos como seus derivados vem sendo utilizados em pesquisas que objetivam a síntese de tintas, adesivos, resinas, termoplásticos e termorrígidos, que além da produção de novos materiais, levariam a uma grande redução no uso de matéria-prima proveniente do petróleo.^[6, 7]

O glicerol, por sua vez, possui utilização em diversos segmentos comerciais e industriais^[8], como pode ser observado na Figura 1. No entanto, a capacidade do mercado industrial em empregar esta matéria-prima já se encontra em seu limite. Conforme publicado na Lei nº 13.263¹, de 23/Março/2016, um grande aumento de sua produção está previsto para os próximos anos, principalmente como coproduto do

¹http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2015-2018/2016/lei/L13263.htm, acessado em 10 de fevereiro de 2018.

biodiesel já que suas porcentagens no óleo diesel passarão a ser de pelo menos 8% em 2017, podendo chegar a 9% em 2018 e 10% em 2019.

O aumento da fração de biodiesel tem superado as previsões, pois, de acordo com a Resolução CNPE² n° 23 de 09/11/2017, a fração de biodiesel, em volume, no diesel de petróleo será de 10% a partir de 01/Março/2018. Além disso, segundo a lei de 2016, ainda é previsto que, após os devidos testes em motores, as concentrações poderão ser aumentadas, podendo chegar a frações em volume de até 15%. Nesse sentido, pesquisas por processos que utilizem e deem um destino adequado para o glicerol vêm se intensificando e se tornam mais necessários a cada ano.

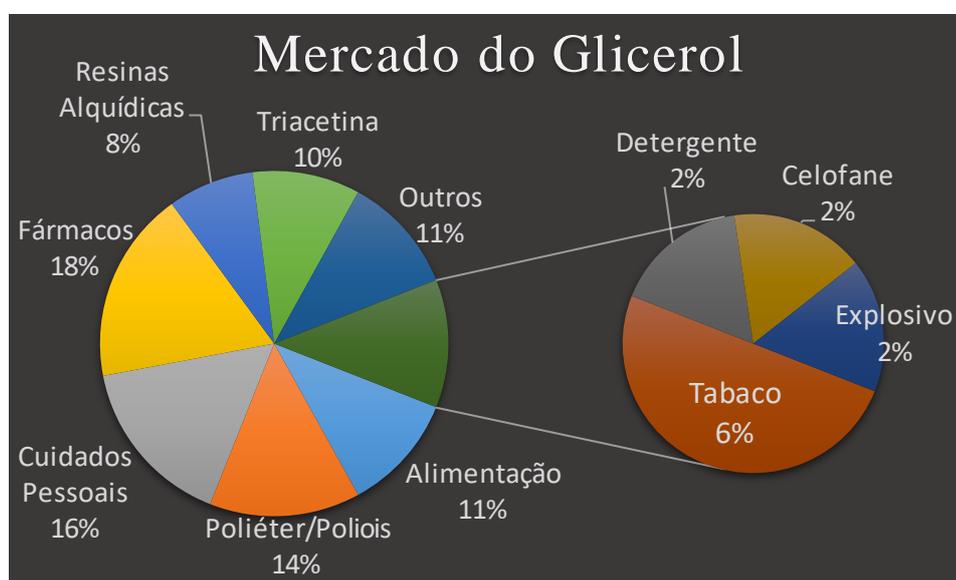


Figura 1 – Mercado industrial de utiliza o do glicerol no ano de 2002. Adaptada das referências.^[8, 9]

O glicerol, ou 1,2,3 - propanotriol (Figura 2A),   utilizado para a produ o de diversas substâncias qu micas^[10] que possuem potencial para utiliza o como monômeros precursores na busca por novos materiais poliméricos. Isso ocorre devido a sua alta disponibilidade, baixo custo e pelo alto potencial de modifica o de sua estrutura química a partir de rea o es com os grupos funcionais hidroxila, enquanto o ácido oleico (Figura 2B) um dos principais constituintes dos óleos vegetais, possui seu grande potencial de uso como monômero, devido a possibilidade de modifica o

²http://www.mme.gov.br/documents/10584/4489543/Resolu%C3%A7%C3%A3o_CNPE_23_B10_Bio_diesel.pdf/aedb3d33-220a-4791-aa26-5635a7f83d1c. Acessado em 10 de fevereiro de 2018.

que é atribuída à inerente reatividade dos carbonos reativos (ligação dupla, os carbonos alílicos, o grupo carboxila e os carbonos alfa)^[5].

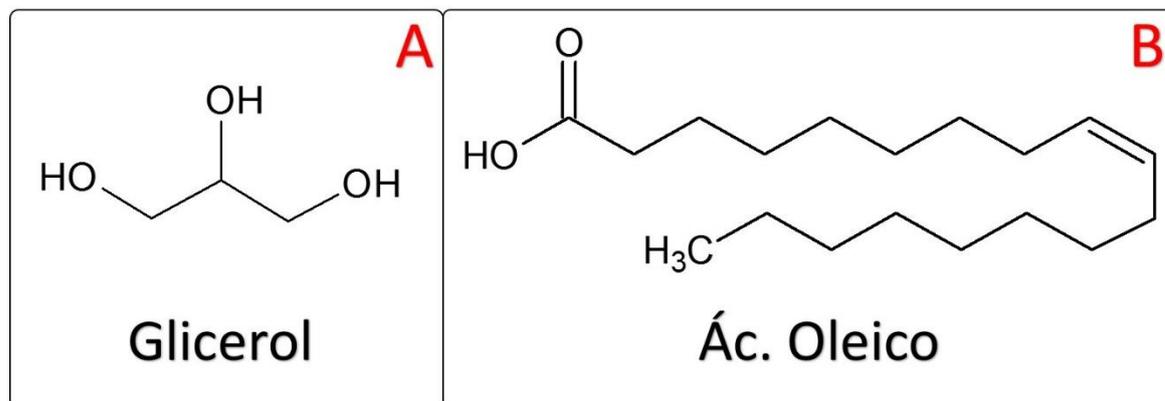


Figura 2 – (A) Estrutura química dos constituintes do glicerol. (B) Estrutura química dos constituintes do ácido oleico.

A funcionalização do glicerol e do ácido oleico, que pode ser realizada de acordo com as etapas apresentadas no fluxograma apresentado na Figura 3, surge como uma alternativa para sua utilização no segmento da indústria de materiais poliméricos. Por este motivo, esse trabalho propõe alternativas de uso, tanto para os óleos vegetais e seus derivados como para o glicerol, que é um coproduto da transesterificação de glicerídeos a biodiesel.

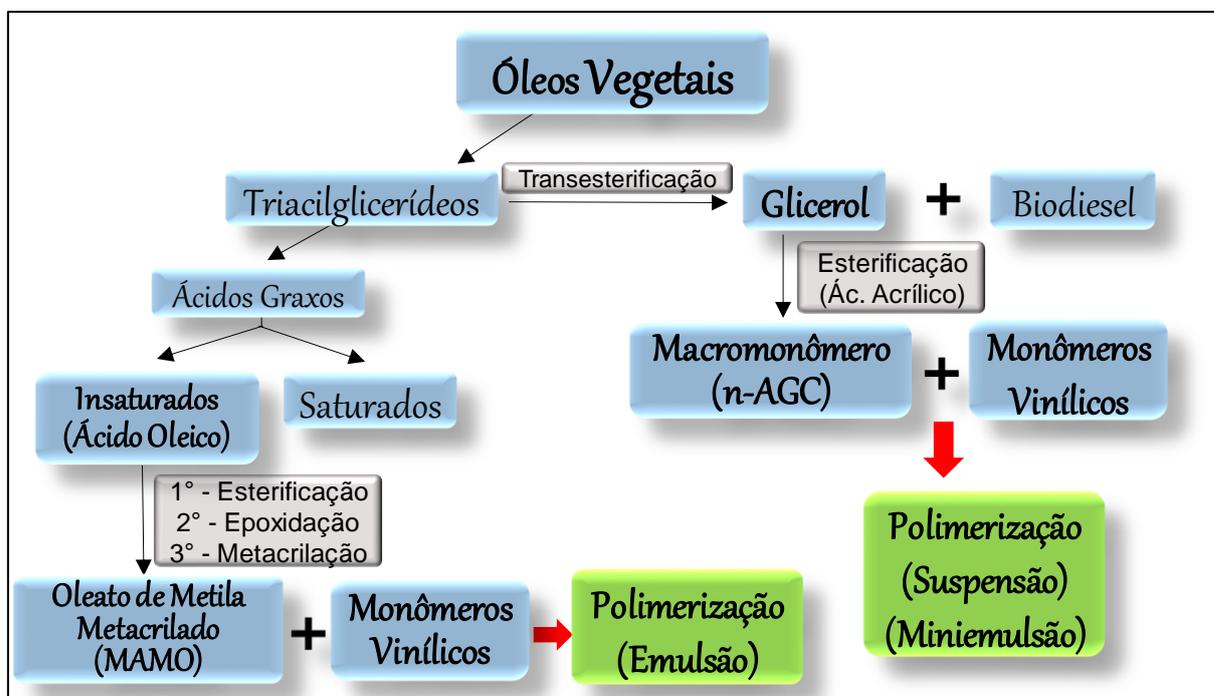


Figura 3 – Fluxograma simplificado de processos de modificação da estrutura química de óleos vegetais e que possuem potencial para uso na indústria de polímeros.

As reações de funcionalização são realizadas com o objetivo de aumentar a reatividade por meio da incorporação de grupos funcionais que permitam sua utilização em processos de polimerização via radicais livres em meios homogêneos e heterogêneos. Essas reações possibilitam a formação de uma gama de materiais provenientes de matérias-primas renováveis, com potencial para aplicação em diversas áreas, como por exemplo, médico-hospitalar, farmacêutica, resinas, adesivos, tintas, combustíveis, entre outros.

O estudo realizado diretamente com os óleos vegetais implicaria em um aumento na quantidade de variáveis de um sistema complexo por natureza. Assim, o ácido oleico (AO), foi o ácido graxo escolhido para esses estudos, uma vez que seu uso é justificado pelo seu baixo custo em relação aos demais ácidos graxos insaturados, elevada disponibilidade e estrutura mais simples (1 insaturação).

Diversos materiais produzidos pela indústria de tintas e adesivos utilizam monômeros acrílicos. Por este motivo, o uso de ácido acrílico neste projeto pode ser justificado devido a essas substâncias serem utilizadas há mais de 50 anos para a obtenção de diversos copolímeros que apresentam propriedades como: aderência, boa estabilidade em relação a luz e ao calor. O uso de substâncias acrílicas nas formulações é uma excelente opção para a modificação química da estrutura do glicerol e dos ácidos graxos, uma vez que, apresentam elevada reatividade e, conseqüentemente, irão aumentar a possibilidade de obtenção de polímeros com propriedades adesivas, biocompatíveis e biodegradáveis a partir do uso de matérias-primas provenientes de fontes renováveis.

Nesse sentido, este trabalho busca trazer contribuições para: *i)* o aproveitamento integral de substâncias derivadas de óleos vegetais; *ii)* síntese e caracterização de copolímeros obtidos da reação entre monômeros provenientes de fontes renováveis (glicerol e ácido oleico), previamente modificados por meio da inserção de grupos acrílicos, com monômeros vinílicos (estireno e pivalato de vinila) provenientes de fontes petroquímicas; *iii)* avaliar propriedades térmicas, mecânicas, superficiais e químicas dos diferentes copolímeros e então a partir dos resultados propor a utilização para os copolímeros - poli(estireno-co-n-ACG) – como catalisadores heterogêneos em reações químicas de esterificação e na produção de adesivos sensíveis a pressão (PSA) e para os copolímeros – PVPiMAMO – na indústria de tintas e adesivos e revestimentos.

1.2 OBJETIVOS

O presente trabalho visa à obtenção de materiais poliméricos, a partir da utilização de insumos provenientes de fontes renováveis: **i)** glicerol, que é esterificado para obtenção de um macromonômero acilglicerol (n-ACG); **ii)** do ácido oleico (AO) que é funcionalizado em três etapas para obtenção do oleato de metila metacrilado (MAMO). Os produtos das modificações (n-ACG e MAMO) são obtidos com o intuito de conterem sítios polimerizáveis, via radicais livres, para que possam ser utilizados em processos de polimerização em suspensão e emulsão, respectivamente, para a produção de materiais poliméricos com características distintas dos disponíveis no mercado.

A discussão é realizada em torno do: **i)** processo de funcionalização do glicerol^[11] e da copolimerização do produto obtido, o macromonômero n-ACG, com o estireno via processo de polimerização em suspensão; e **ii)** da funcionalização e copolimerização do ácido oleico modificado (oleato de metila metacrilado) em processos de polimerização em emulsão.

As propriedades dos materiais produzidos a partir do n-ACG são avaliadas em relação a uma potencial utilização na síntese de catalisadores heterogêneos para os processos de esterificação e transesterificação de ácidos carboxílicos e para a utilização na indústria de adesivos, tintas e recobrimentos. Nesse sentido, pensando no potencial e na resolução de problemas relacionados a indústria nacional, a produção do esteres surge como principal foco da utilização dos copolímeros, poli(estireno-co-n-acilglicerol).

Já os materiais obtidos nas polimerizações em emulsão entre o estireno e MAMO são avaliados em relação a seu uso na indústria médica hospitalar e de tintas e adesivos. Dessa forma, a incorporação de materiais provenientes de fontes renováveis surgem com potencial para a produção de polímeros ambientalmente amigáveis, bem como o uso de processos de polimerização em emulsão podem permitir a síntese de materiais com maior teor de sólidos, maiores taxas de reação, menor consumo de energia, e com isso proporcionar a obtenção de materiais com características distintas das disponíveis atualmente.

1.2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- i.* Uso integral de insumos derivados de óleos de vegetais e que são provenientes de fontes renováveis.
- ii.* Síntezar materiais poliméricos via copolimerização em suspensão de estireno e macromonômero n-acilglicerol e copolimerização em emulsão de oleato de metila metacrilado e pivalato de vinila.
- iii.* Avaliar as propriedades dos materiais poliméricos (massa molar, dispersão de massa molar, temperatura de transição vítrea, tamanho de partícula, estabilidade térmica, propriedades mecânicas, etc...).
- iv.* Avaliar as propriedades mecânicas dos polímeros poli(estireno-co-n-acilglicerol) que apresentam características de materiais adesivos e propor sua aplicação no segmento de adesivos sensíveis a pressão (PSA).
- v.* Avaliar o processo de formação de uma estrutura porosa nas partículas poliméricas de poli(estireno-co-n-acilglicerol).
- vi.* Avaliar o potencial dos copolímeros, poli(estireno-co-n-acilglicerol), como catalisador heterogêneo nas reações de esterificação de ácidos carboxílicos derivados de óleo de vegetais.

1.3 ESTRUTURA DA TESE

O Capítulo 1 apresenta as motivações, justificativas e objetivos do projeto, além de uma descrição de sua organização.

O Capítulo 2 apresenta em uma breve revisão bibliográfica, os processos de polimerização em meio heterogêneo que foram utilizados para as reações de polimerização via radicais livre dos derivados acrílicos de óleos de vegetais.

O Capítulo 3 apresenta a descrição e as técnicas de caracterização que foram utilizadas durante a realização do trabalho.

O Capítulo 4 apresenta os resultados relativos ao processo de copolimerização em emulsão do oleato de metila metacrilado (MAMO), obtido a partir do ácido oleico, com o pivalato de vinila (PVi), monômero proveniente de combustíveis fósseis.

O Capítulo 5 exhibe os resultados relacionados ao aproveitamento do glicerol que, após modificações com o ácido acrílico, pode ser utilizado como um macromonômero em reações de polimerização via radicais livres. A discussão é realizada em torno da síntese do macromonômero acrilado (n-ACG) via condensação das substâncias presentes no meio reacional, em sua reação de copolimerização com o estireno via processos de polimerização em suspensão para obtenção dos copolímeros poli(estireno-co-n-acilglicerol), e em seu potencial para utilização na indústria de materiais adesivos.

O Capítulo 6 apresenta os resultados iniciais relacionados ao uso dos copolímeros, poli(estireno-co-n-acilglicerol), como catalisadores ácidos em processo de esterificação do ácido oleico.

Finalmente, o Capítulo 7 é dedicado as considerações e proposições finais.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PROCESSOS DE POLIMERIZAÇÃO

De acordo com a IUPAC o termo polímero é usado para designar um material que é composto por macromoléculas. A IUPAC define por macromolécula, “*uma molécula de alta massa molecular relativa, cuja estrutura essencialmente compreende a repetição múltipla de unidades derivadas, de forma real ou conceitual, de moléculas de baixa massa molecular relativa*”. Nesse sentido, polímeros são materiais formados por macromoléculas que apresentam massas molares médias distintas e que podem variar de alguns milhares até milhões.^[12]

Os polímeros foram inicialmente classificados por Carothers com base em suas diferenças estruturais, em polímeros de condensação e de adição. Polímeros de condensação são de forma geral obtidos a partir de reações entre monômeros polifuncionais para obtenção das macromoléculas e tendo como coproduto moléculas menores, como por exemplo a água (N.B. apesar desta definição clássica, a formação de moléculas menores não consiste em uma regra, como por exemplo, a síntese de poliuretanas (Figura 4). Já os polímeros de adição são obtidos a partir de reações onde as cadeias poliméricas resultam da inserção sucessiva de moléculas de monômeros, não havendo a formação de moléculas de baixa massa molar (coprodutos), o que acarreta na obtenção de macromoléculas que possuem estrutura química semelhante aos monômeros (Figura 5).^[13]

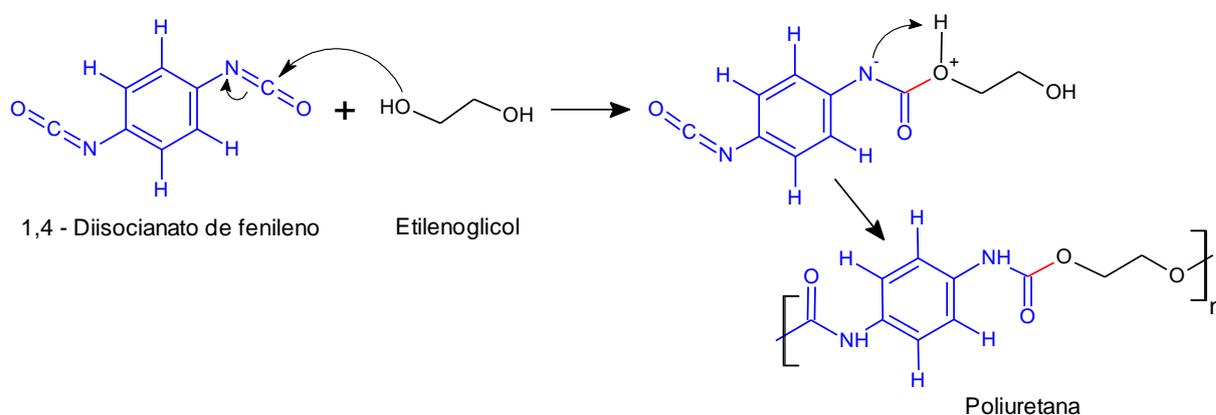


Figura 4 – Mecanismo de reação para obtenção de poliuretanas a partir da reação entre um poliál e um isocianato. Adaptado de Reyes et al.^[14]

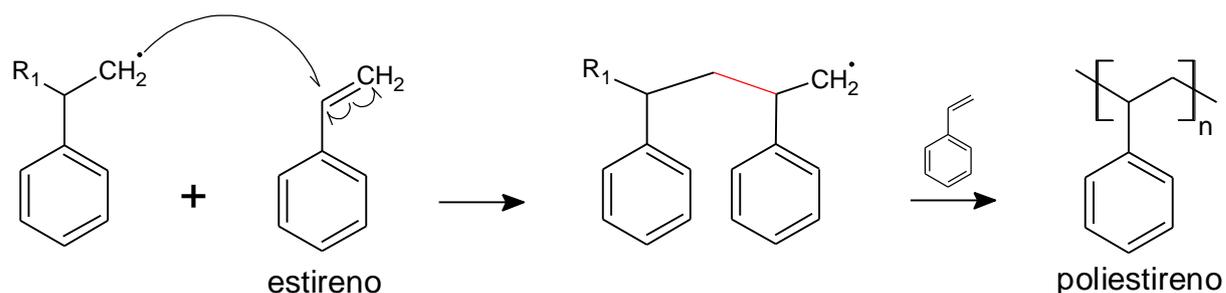


Figura 5 – Mecanismo de reação para obtenção de polímeros de adição (poliestireno) a partir de um processo de polimerização via radicais livres.

Os polímeros também são classificados, de acordo com o mecanismo cinético que rege o crescimento das cadeias poliméricas em: polimerização por etapas ou polimerização em cadeia. As polimerizações em etapas ocorrem por meio da reação gradual entre os grupos funcionais presentes nos monômeros (Figura 4), enquanto a polimerização em cadeia ocorre a partir da reação de propagação de um centro reativo que acarreta na incorporação sucessiva de monômeros para a formação de uma macromolécula (Figura 5).^[13]

Em relação as reações de polimerizações em cadeia, elas são classificadas como radicalares (ou via radicais livres) (Figura 5), iônicas (catiônicas ou aniônicas) ou ainda por compostos de coordenação enquanto que as polimerizações em etapas podem ser desencadeadas via autocatálise, catalisadas por metais de transição ou por complexos metálicos.^[15-17] As reações de polimerização via radicais livres podem ser realizados a partir do uso de diferentes processos que são classificados: em meio homogêneo (polimerização em massa, solução) ou em meio heterogêneo (polimerização em suspensão, emulsão, miniemulsão e microemulsão, entre outras).

Polimerizações em cadeia, via radicais livres, possuem etapas bem definidas que atuam durante o curso de uma reação, apresentadas a seguir: **i) a iniciação** é responsável pela formação dos radicais de iniciador e primeiros radicais poliméricos contendo apenas uma unidade métrica; **ii) a propagação** é a etapa caracterizada pelo crescimento da cadeia polimérica por meio da incorporação sucessiva de unidades métricas; **iii) a terminação** pode ocorrer de duas formas distintas (combinação ou desproporcionamento), consistindo na formação de cadeias poliméricas mortas; **iv) as transferências de cadeia** ocorrem com a formação de dois produtos: o polímero morto e uma nova estrutura radicalar ativa, sendo um método eficiente para o controle

do tamanho de cadeia dos polímeros obtidos.^[13, 16] A seguir estas etapas principais são apresentadas, representando de uma forma genérica a formação de cadeias poliméricas de homopolímeros.

Iniciação



onde, I é o iniciador, Z o radical de iniciador formado, M_1 é a espécie de monômero, P_1 é o primeiro radical polimérico contendo 1 mero, k_D é a constante cinética de decomposição do iniciador, k_1 é a constante cinética de formação do primeiro radical polimérico contendo 1 mero.

Propagação



onde, k_p é a constante cinética de propagação de um radical polimérico em crescimento, M_1 é a espécie de monômero, P_i representa uma cadeia polimérica em crescimento e P_{i+1} é uma cadeia polimérica acrescida de 1 unidade métrica.

Terminação por Combinação e Desproporcionamento

As cadeias poliméricas mortas são representadas por: Γ_{i+j} , na Equação 3, onde k_{TC} é a constante cinética de terminação por combinação, de radicais poliméricos em crescimento i e j .



Já as reações de terminação por desproporcionamento ocorrerão a partir de uma reação de transferência de hidrogênio que dará origem a duas cadeias

poliméricas mortas, simbolizados por, Γ_i e Γ_j na Equação 4. onde k_{TD} é a constante cinética de terminação por desproporcionamento de radicais poliméricos em crescimento do tipo i e j .



Transferências de Cadeia

Transferências de cadeia podem ocorrer de diferentes maneiras, com impurezas, monômeros, cadeias poliméricas em crescimento e agentes de transferência de cadeia, entre outros. Transferências de cadeia que ocorrem para os monômero são exemplificadas abaixo.



Onde, Γ_i é a cadeia polimérica morta, k_{tr} é a constante cinética de transferência de um radical polimérico em crescimento, M_1 é a espécie de monômero, P_1 é o primeiro radical polimérico contendo 1 mero.

Os materiais poliméricos obtidos ao final do processo de polimerização terão diferentes aplicações que serão definidas por características intrínsecas como: massa molar, tamanho das partículas, arranjo estrutural das cadeias poliméricas (taticidade). Estes são significativamente influenciados por fatores como: viscosidade do meio, processo de nucleação, equilíbrio termodinâmico, mecanismos cinéticos e fenômenos de transferência de calor e massa, tipo de iniciador, catalisador (quando for o caso), presença de aditivos, entre outros.

Por ser possível controlar diversas variáveis de um processo, algumas propriedades dos materiais podem ser controladas. Portanto, é possível produzir polímeros altamente específicos a partir da escolha de determinado processo de polimerização com o uso de condições (temperatura, pressão, composição, agitação, etc.) e reagentes preestabelecidos (catalisador, agentes de transferência de cadeia, surfactantes, etc.).^[16, 17]

Os processos de polimerização em meio heterogêneo apresentam algumas características distintas e algumas vantagens em relação aos que ocorrem em meio homogêneo, como: maior eficiência de troca térmica, menor viscosidade do meio reacional, além de facilidades na separação do produto final. Essas vantagens podem ser úteis para a produção de polímeros que utilizam substâncias provenientes de fontes renováveis (glicerol, ácidos graxos, etc.), apresentando grandes expectativas para a produção de novos materiais, sempre visando a melhoria de propriedades ou à obtenção de novos materiais poliméricos.

2.1.1 PROCESSOS DE POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO

Os processos de polimerização em suspensão, representados na Figura 6, são realizados em meio heterogêneo, ou seja, possuem uma fase reativa (monômeros e espécies ativas como iniciadores organossolúveis), que é insolúvel e será dispersa em uma fase contínua, geralmente a água. Sistemas de polimerização em suspensão reúnem as vantagens dos processos em meio heterogêneo, tais como: um melhor controle de troca térmica; redução na quantidade de contaminantes presentes no produto final; facilidade de separação do material produzido, que possui como característica, partículas com tamanho que variam entre 50 – 500 μm .^[18, 19]

Assim, surge o seguinte questionamento, como essas partículas poliméricas são obtidas se os monômeros são insolúveis em água? Os processos em suspensão são conduzidos com o uso de altas forças de cisalhamento mecânico (agitação do meio reacional) que são responsáveis pela dispersão (formação das gotas) da fase reativa no meio aquoso. As gotas que são formadas durante o processo de cisalhamento precisam ser estabilizadas no meio contínuo, o que é obtido, geralmente, com o uso de um protetor coloidal não iônico.

A ação do protetor coloidal é explicada por meio da supressão (ou minimização) do processo de coalescência das gotas de monômero, principalmente em conversões entre 20 e 60%, à medida em que ocorre um aumento na viscosidade nas microgotas devido à formação das cadeias poliméricas. Dessa forma, o efeito combinado da agitação e do protetor coloidal é responsável pela formação de

partículas poliméricas com diferentes tamanhos e pelo equilíbrio e manutenção da estabilidade da suspensão.

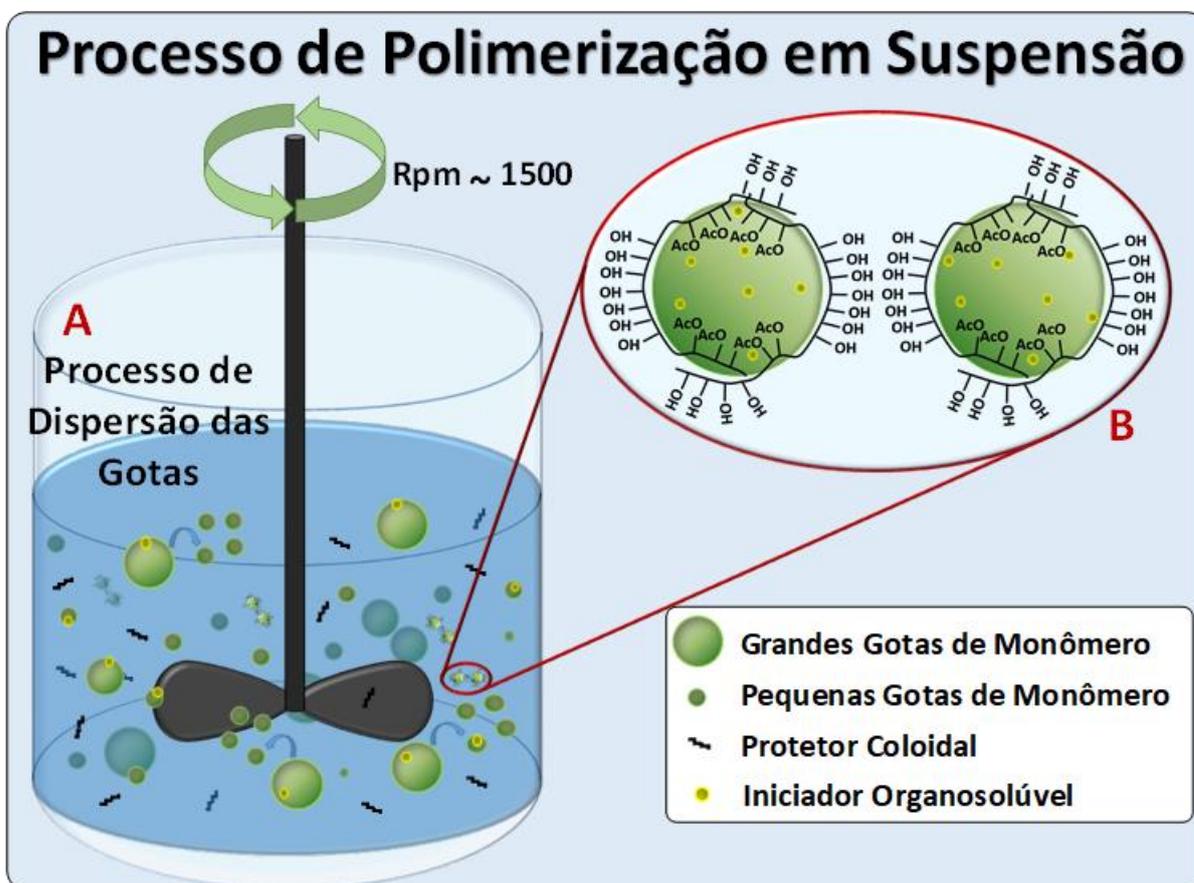


Figura 6 – (A) Representação de uma polimerização em suspensão clássica. (B) Modelo do mecanismo de ação do protetor coloidal poli(álcool vinílico) no processo de estabilização das gotas/partículas.^[20]

Para o início da reação de polimerização é necessária a presença de uma espécie iniciadora (ex. peróxidos orgânicos) organossolúvel para que, a partir de sua decomposição térmica, sejam formados os radicais de iniciador que, nos processos em suspensão, serão previamente solubilizados na fase monomérica. Assim, após a formação do primeiro radical polimérico contendo 1 mero, tem-se a propagação da reação que conduz ao crescimento sucessivo das cadeias poliméricas. Esse crescimento acontece via inserção sucessiva de unidades méricas presentes nas gotas micrométricas de monômero dispersas na fase contínua, de tal forma que cada gota monomérica se comporta como um microreator de polimerização em massa.^[16, 19, 21]

Algumas aplicações como sensores, agentes de embolização, suportes para enzimas, peças, adesivos, borrachas, entre outros, definem as características

desejadas em um material polimérico. Dessa forma, propriedades como: tamanho de partícula e massas molares médias podem ser controladas e obtidas dentro de uma estreita faixa de distribuição de tamanho de partículas ou de massa molar. Tais características podem ser alcançadas a partir de um controle eficiente de variáveis do processo como: frequência de agitação, tipo de impelidor, tipo e concentração do agente de suspensão, temperatura, pressão, tipo e concentração de iniciador, bem como a geometria do reator e o modo de operação da reação.^[13, 16, 18, 19, 22]

Devido às características peculiares, os processos de polimerização em suspensão, possuem grande aplicação como por exemplo na síntese de materiais poliméricos com estrutura casca núcleo,^[16, 23, 24] embolização vascular,^[25] nanocompósitos, entre outras. Cabe ressaltar que a utilização dessas partículas só é possível devido a um bom controle morfológico das partículas poliméricas.

2.1.2 PROCESSOS DE POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO

Os processos de polimerização em emulsão são amplamente utilizados no meio industrial para a produção de tintas, adesivos, resinas, nanocompósitos, bem como para a produção de materiais termoplásticos e termorrígidos, que possuem frequente uso nos segmentos farmacêutico, militar, automobilístico, médico e químico.^[15, 26-28]

As polimerizações em emulsão são conduzidas em meio heterogêneo, cuja fase orgânica reativa, que atua como um reservatório de monômeros, será insolúvel na fase contínua (água) e apresentam algumas características que o diferenciam de outros processos. Suas peculiaridades são exploradas para a produção de materiais contendo características específicas, como por exemplo, polímeros com elevadas massas molares e controlada via mecanismos de transferências de cadeia, bem como tamanho de partículas em escala nanométrica.

Os processos em emulsão são realizados na presença de altas concentrações de surfactantes iônicos, acima da concentração micelar crítica (CMC) o que proporciona a formação de micelas, onde ocorre a nucleação. Valores acima da CMC são necessários como uma forma de favorecer que o processo de polimerização ocorra nas micelas (Figura 7Figura 7), a partir da ação dos radicais de iniciador hidrossolúvel ou de radicais oligoméricos formados no meio contínuo. O látex obtido

ao final do processo apresenta partículas de polímero em escala nanométrica, sendo que a estabilidade da dispersão coloidal pode ser explicada a partir do efeito do surfactante (Figura 7).^[15, 29, 30]

Nas polimerizações em emulsão o locus da reação deve, preferencialmente, ser as micelas presentes no sistema. Somente uma parcela do monômero presente no sistema se encontra nas micelas e a continuidade dessas reações, até o limite de conversão, é garantida por meio da reposição, por difusão, para o interior das micelas, da fração de monômeros que se encontra dispersa na fase contínua na forma de microgotas, comumente denominadas de reservatório de monômero (Figura 7).^[15, 17, 30]

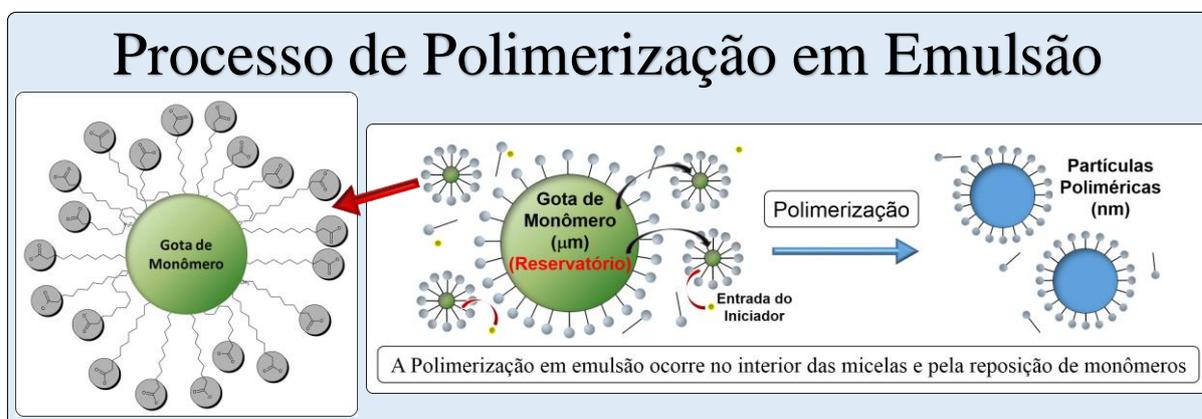


Figura 7 – Representação de um processo de polimerização em emulsão clássica com o mecanismo de difusão monomérica e de radicais iniciadores para o interior das micelas. A estrutura micelar se forma a partir de um processo de auto-organização, (cabeça como a parte hidrofílica, e a cauda como a parte hidrofóbica) em uma concentração de agente tenso ativo acima da CMC.^[20, 31]

Além das vantagens inerentes aos processos em meio heterogêneo em meio aquoso (altas taxas de remoção de calor e baixa viscosidade do produto), as polimerizações em emulsão apresentam, como principais características, uma reação compartimentalizada com altas taxas de polimerização e a produção de látices poliméricos com partículas que geralmente contem alta massa molar média e tamanho de partículas que variam na faixa de 50 nm – 700 nm.^[15, 30]

Nesse sentido, as polimerizações em emulsão apresentam como principal benefício a possibilidade de um eficiente controle da composição e tamanho de partículas e cadeias poliméricas, fazendo com que esses processos apresentem excelente resultados para a polimerização de monômeros com baixa reatividade,

como por exemplo os óleos vegetais e seus derivados, a despeito da baixa solubilidade destas espécies na fase aquosa, o que em tese, afetaria negativamente o transporte de massa destas espécies no meio reacional.^[20, 32]

Além da possibilidade de incorporação dos derivados de óleos vegetais, a polimerização em emulsão é muito utilizada na obtenção de produtos destinados ao segmento médico/farmacêutico, em particular na síntese de nanopartículas magnetopoliméricas para procedimentos controlados de hipertemia, para o suporte de enzimas^[33] ou catalisadores químicos, na síntese de nanoreatores para o encapsulamento de substâncias que serão reagentes ou catalisadores em outros processos que poderão ocorrer no interior das cápsulas poliméricas^[34] ou ainda para sistemas de liberação controlada de fármacos para um tratamento mais específico de diversas doenças.

2.1.3 PROCESSOS DE POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO

Os processos de polimerização em miniemulsão também apresentam as vantagens observadas em reações realizadas em meio heterogêneo. Elas possuem características distintas das encontradas nos processos clássicos de polimerização em emulsão e suspensão. A principal diferença se encontra no processo de nucleação das partículas, que dispensa a presença de micelas no meio reacional, devido à nucleação ocorrer diretamente na espécie reativa (nanogotas de monômero) dispersas na fase contínua, gerando como produto final partículas poliméricas com tamanho podendo variar de 50 – 500 nm.^[35-37]

Devido ao seu mecanismo de obtenção que origina gotas de monômero em faixas nanométricas e por utilizar menores quantidades de surfactante (suficiente para não promover a formação de micelas), as miniemulsões utilizam, além dos tensoativos, agentes hidrófobos (coestabilizadores) que auxiliam na estabilidade do sistema. Nesse sentido, formulações básicas de uma miniemulsão contam com a presença de uma ou mais espécies reativas (monômeros), um meio contínuo (água), hidrófobos (coestabilizadores), surfactantes e espécies iniciadoras que podem ser solúveis tanto no meio contínuo como na fase orgânica.^[35, 36, 38]

A polimerização irá ocorrer em uma dispersão coloidal estável, que é obtida a partir da quebra e da estabilização das gotas de monômeros para a formação dos

nanoreatores de polimerização (Figura 8). A quebra das gotas micrométricas ocorre por meio do uso de elevada energia mecânica^[39], com o auxílio de energia proveniente de cisalhamento mecânico (dispersores mecânicos como o Ultra Turrax®)^[40] ou pelo uso de sistemas ultrasônicos de alta potência que reduzem o tamanho das gotas a partir do fenômeno de cavitação acústica.^[41-43]

A redução do tamanho das gotas (~ 10 – 50 nm) requer o uso de agentes hidrófobos que em conjunto com os surfactantes serão os responsáveis pelo controle, respectivamente, dos mecanismos de desestabilização do sistema, conhecidos por: degradação difusional (ou mecanismo τ_1) e a coalescência das gotas monoméricas (ou mecanismo τ_2).^[36, 44]

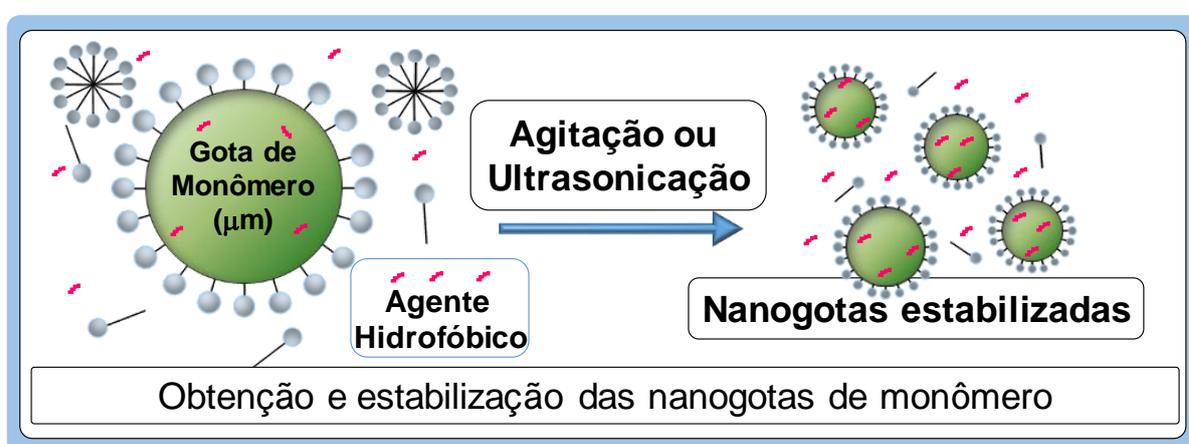


Figura 8 – Representação do mecanismo e reagentes básicos (Surfactante, coestabilizador e monômeros) do processo obtenção das nanogotas monoméricas e da formação de uma miniemulsão estável.^[20, 31, 35]

Após completa estabilização da miniemulsão, a polimerização tem seu início por meio da ação dos radicais de iniciador nas nanogotas de monômero. Devido à elevada estabilidade coloidal, as partículas poliméricas são obtidas com distribuição e dispersão de tamanho, similares àquelas que são observadas para as nanogotas no início da polimerização (Figura 9).

Deve-se perceber que tal característica leva à necessidade de adequação das condições ideais de operação ligadas à estabilização (concentração dos reagentes, pH, etc...) e a um adequado uso dos métodos de dispersão das gotas monoméricas (velocidade de agitação, intensidade de sonicação, tempo de agitação e sonicação), devido ao papel fundamental que essas variáveis possuem sobre a morfologia das partículas dos polímeros.^[36, 44]

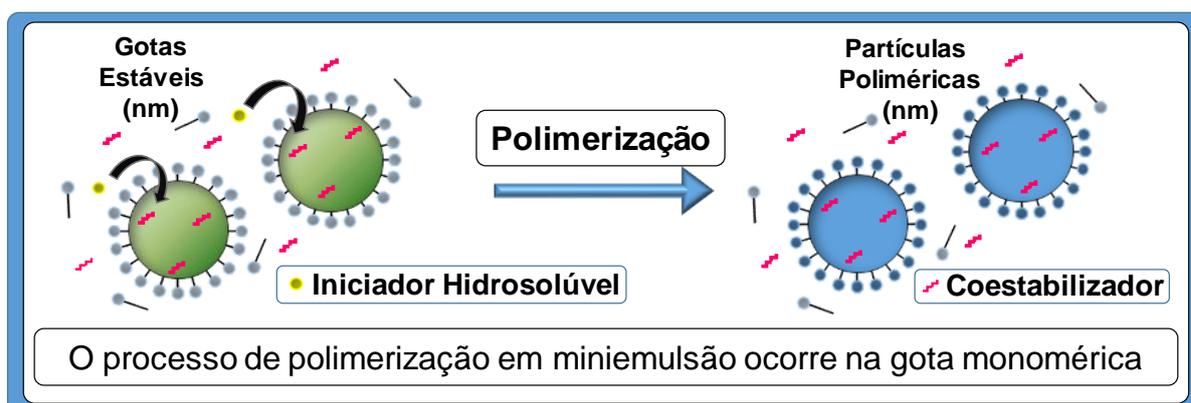


Figura 9 - Representação do processo de polimerização em miniemulsão. O processo tem seu início nos nanorreatores a partir da ação do iniciador, onde o látex obtido ao final do processo apresenta partículas poliméricas com características morfológicas semelhantes as gotas de monômero.^[20, 31, 35]

Os materiais obtidos a partir de processos de polimerização em miniemulsão possuem características, que os diferenciam e os tornam atrativos, como por exemplo, estreita distribuição de tamanho de partícula, alto teor de sólidos, bem como um enorme potencial para a incorporação de substâncias e materiais com alta hidrofobicidade, viabilizando o uso de monômeros provenientes de fontes renováveis de energia (óleos vegetais e seus derivados).^[44-46]

3. TÉCNICAS E PROCEDIMENTOS DE CARACTERIZAÇÃO

Esse capítulo é dedicado a exposição das técnicas e metodologias, instrumentais e clássicas, que foram utilizadas na caracterização dos monômeros, polímeros e catalisadores obtidos no decorrer do trabalho.

3.1 Técnicas utilizadas na caracterização dos copolímeros de estireno e MAMO

As conversões foram determinadas por gravimetria. Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) que foram utilizados para a elucidação da estrutura e acompanhamento da síntese de MAMO, bem como para obtenção de dados em relação à composição dos materiais poliméricos. As medidas de RMN foram realizadas em um equipamento Varian Mercury M300 MHz (Varian Instruments) equipado com uma sonda para tubos de 5 milímetros e que opera a 300 MHz para o nuclídeo de ^1H . Aproximadamente 20 mg de amostra foram dissolvidas em 1 mL de clorofórmio deuterado (CDCl_3). Todos os espectros foram adquiridos a 25 °C, utilizando TMS como padrão interno.

Para as análises de RMN de ^1H quantitativo, as amostras foram pesadas e preparadas na presença de um padrão interno (Ác. Benzóico) na concentração de 1 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, com atraso de relaxamento $D_1 = 5T_1$, onde T_1 é o tempo de relaxamento longitudinal do núcleo de hidrogênio. Assim, utilizando o pico em 8,12 ppm como padrão e a relação matemática presente na equação 2 do capítulo 4 é possível obter a massa dos materiais ao longo do tempo e então calcular a evolução da composição.

O comportamento térmico dos materiais poliméricos foi avaliado a partir dos resultados obtidos em um analisador termogravimétrico Shimadzu - DTG-60 (Shimadzu Scientific Instruments, Maryland, EUA) em um intervalo de temperatura de 30 °C a 800 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C $\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera de gás nitrogênio em um fluxo de 30 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

As temperaturas de transição vítrea (T_g) foram determinadas por meio da calorimetria diferencial de varredura (DSC), em um equipamento Shimadzu DSC-60 (Shimadzu Scientific Instruments, Maryland, EUA), utilizando massa média de amostra na faixa de 8 – 10 mg, sob atmosfera de gás nitrogênio, com fluxo de 30

mL·min⁻¹, em um intervalo de temperatura de -50 °C a 200 °C e com taxas de aquecimento de 10 °C·min⁻¹.

As análises de espalhamento dinâmico de luz (DLS) foram realizadas no analisador Zeta Potential (Model 90Plus, Brookhaven Instruments Corporation, Holtsville, USA) para a determinação do diâmetro médio e da distribuição do tamanho das partículas dos látices poliméricos.

A cromatografia de permeação em gel (GPC) foi utilizada para a determinação das distribuições de massa molar (MMD), massas molares médias (M_w e M_n) e a dispersão da massa molar (\bar{M}_w). As análises de GPC foram realizadas em um cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC, Shimadzu, Maryland, EUA) equipado com um detector refratométrico (RID-10A), desgaseificador em linha, bomba (LC-20AD), amostrador automático e forno (CTO-20A) com alça de injeção de 100 µL, três colunas de separação (GPC-803, CGC-804 e GPC-805), utilizando tetra-hidrofurano (THF) como fase móvel, a 40 °C e em uma velocidade de fluxo de 1 mL·min⁻¹. A curva de calibração foi construída usando padrões de poliestireno (PS) com massa molar média na faixa de 2.5×10^3 g·mol⁻¹ to 1.35×10^6 g·mol⁻¹ e distribuição de massa molar com valores próximos a 1.0. As amostras de polímero seco foram solubilizadas em THF (0.65 g·L⁻¹) e filtradas em membranas de 0.45 µm de porosidade antes da injeção.

3.2 Técnicas utilizadas na caracterização dos copolímeros de estireno e n-ACG e dos catalisadores sulfônicos

As conversões foram determinadas por gravimetria, utilizando o peso seco das alíquotas que foram recolhidas ao longo dos processos de polimerização.

A estabilidade térmica dos materiais poliméricos foi avaliada a partir dos resultados obtidos em um analisador termogravimétrico Shimadzu - DTG-60 (Shimadzu Scientific Instruments, Maryland, EUA) como massa média de 8 – 10 mg de amostra, em cadinhos de platina, intervalo de temperatura de 30 °C a 800 °C, com taxas de aquecimento de 10 °C·min⁻¹, em atmosfera de gás nitrogênio em um fluxo de 30 mL·min⁻¹.

As transições de fase do poli(estireno-co-n-acilglicerol) foram determinadas utilizando um calorímetro diferencial de varredura (DSC) da marca Mettler-Toledo, com resfriamento automático. O equipamento é previamente calibrado com padrões

de Índio e as análises são realizadas com o uso de uma massa média de 10 – 15 mg em cadinhos hermético de alumínio (panela). São realizadas duas medidas com um programa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹ em uma faixa de -80 °C a 160 °C sob atmosfera de N₂ (g) a 30 mL·min⁻¹.

As análises de infravermelho por transformada de fourrier (FTIR) foram realizadas em uma analisador de reflectância total atenuada (ATR) em um espectrômetro FTIR da PerkinElmer (EUA), modelo Spectrum Two com 32 varreduras, para acompanhamento da reação e confirmação da funcionalização do glicerol.

Nas análises de FTIR dos copolímeros e dos produtos de sulfonação foi utilizado o equipamento da Varian, modelo 640, com 32 varreduras, utilizando aparato para análises em pastilha de KBr, com concentração de amostra igual a 1% em relação a massa de KBr.

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) foram utilizados para a elucidação da estrutura e acompanhamento da síntese de n-ACG, bem como para obtenção de dados em relação a composição dos copolímeros. As análises foram realizadas em um equipamento Bruker (EUA) modelo Ascend 600, equipado com uma sonda ATB de 5,0 mm de diâmetro e operando em frequência de 600 MHz para núcleos de Hidrogênio em análises em estado líquido e com uma sonda CP MAS H/X de 4,0 mm, para as amostras em estado sólido. Para as análises realizadas como amostras líquidas, aproximadamente 20 mg de amostra foram dissolvidas em 1 mL de clorofórmio, metanol ou DMSO deuterados e os espectros foram adquiridos a 25 °C, utilizando TMS como referência, enquanto as amostras em estado sólido foram devidamente empacotadas no interior da porta de amostra da sonda de 4 mm.

As distribuições de massa molar (DMM), as massas molares médias (\bar{M}_w e \bar{M}_n) e a dispersão de massa molar, foram determinados a partir de uma solução de polímero de concentração igual a 1,5 mg·mL⁻¹ em solvente tetra-hidrofurano (THF), filtradas em um filtro de Teflon com espessura de malha de 45 µm, seguida por injeção automática de 100 µL da solução em um equipamento da marca Malvern Instruments, modelo Viscotek RImax equipado com detector de índice de refração e amostrador automático com bandeja para 60 amostras. As análises são realizadas em fluxo constante de 1 mL·min⁻¹, em colunas Shodex, KF-802.5, KF-804L e KF-805L instaladas em série, com temperatura controlada em 40 °C. A curva de calibração foi

construída usando padrões de poliestireno com massa molar média na faixa de $1,2 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ a $4,5 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ e dispersão de massa molar com valores próximos a 1,0.

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos copolímeros e dos catalisadores foram realizadas em um equipamento da marca ZEISS, modelo Sigma HV, operando em uma voltagem de 3,0 kV, em amostras que foram previamente recobertas por camada nanométrica de Ouro.

Os testes de aderência (tack), foram realizados por meio do teste “*Tack of Pressure-Sensitive Adhesives by Rolling Ball*”, padronizado segundo norma ASTM D3121 – 06. Na determinação da aderência pelo método de rolagem de bola consiste em liberar uma bola de aço (11”) do topo de plano inclinado (22°) de 137 mm de comprimento, permitindo que bola seja acelerada até encontrar uma superfície horizontal recoberta por uma película de material adesivo sensível à pressão. Os resultados são expressos em função da distância de deslocamento da bola sobre a superfície do material.

Os ensaios mecânicos de resistência ao cisalhamento dos materiais adesivos foram realizadas em uma máquina universal de ensaios mecânicos da marca AROTEC, modelo WDW-20E, utilizando módulo de carga da marca Celtron, modelo STC-50 Kg. Os testes foram realizados em chapas de aço de tamanho padronizado e de acordo com que é proposto por Zhou et al.^[47] em um teste similar ao proposto pela norma ASTM D-1002 – 99, que é um teste padrão de resistência aparente ao cisalhamento, por carga de tensão, em amostras de metais colados em uma junta única. Nesse sentido, as amostras de materiais adesivos são aplicadas sobre a superfície de cada placa metálica, posteriormente unidas por uma área específica de 312,5 mm².

4. POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO DE MONÔMEROS VINILÍCOS E DERIVADOS DE ÓLEOS VEGETAIS

4.1 AVALIAÇÃO DA COPOLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO DE PIVALATO DE VINILA E OLEATO DE METILA METACRILADO

As informações descritas nesse capítulo foram publicadas originalmente em uma edição especial da revista *Journal Applied Polymer Science* dedicada ao Prof. Richard P. Wool:

A. T. Jensen, A. C. C. Oliveira, S. B. Gonçalves, R. Gambetta and F. Machado, "Evaluation of the Emulsion Copolymerization of Vinyl Pivalate and Methacrylated Methyl Oleate", *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, 133(45), 44129. DOI: 10.1002/app.44129

4.1.1 INTRODUÇÃO

O processo de homopolimerização do pivalato de vinila (PVi) tem sido largamente estudado e seu principal uso é na produção, via processos de polimerização em suspensão, de poli(pivalato de vinila) (PPVi) com morfologia esférica ou de partículas casca-núcleo de poli(pivalato de vinila)/poli(álcool vinílico), com grande sindiotaticidade.^[21, 48-54] Quando obtidos via processos de polimerização em suspensão, polímeros a base de PVi podem ter sua aplicação limitada, por apresentar massas molares médias relativamente baixas e partículas poliméricas em escala micrométrica.

As limitações relacionadas à produção do PPVi, quando este foi produzido via processos de polimerização em massa e em suspensão podem ser minimizadas com o uso de processos de polimerização em emulsão, o que garante a formação de cadeias poliméricas com elevadas massas molares aliadas à altas taxas de reação.^[55, 56] Song and Lyoo^[57] sintetizaram o PPVi com elevados valores de massa molar média em número (\bar{M}_n) em faixas de temperaturas de 50 a 55 °C usando o dihidroclorato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) (AAPH) como o iniciador das reações de polimerização em emulsão. Além de grandes valores de \bar{M}_w , o PPVi obtido também apresentou cadeias altamente lineares, sendo sintetizado com elevada conversão.

Kikuchi e colaboradores^[58] estudaram o efeito de diversos eletrólitos como o sulfato de sódio, sulfato de potássio, sulfato de lítio monohidratado, cloreto de sódio, acetato de amônio, acetato de sódio, hidrogenocitrato de diamônio, cloreto de tetrametilamônio e cloreto de lítio anidro sobre o comportamento das reações de polimerização em emulsão do PVi. De acordo com Kikuchi et al.^[58], a estabilidade do sistema e a distribuição de tamanho de partícula são fortemente influenciados pelos pares iônicos e pela força iônica dos eletrólitos. Kwark et al.^[59] realizaram um estudo da copolimerização do par, acetato de vinila/pivalato de vinila conduzido via processo em emulsão redox, utilizando um quelato de manganês como iniciador da reação. Neste estudo foi proposto um modelo matemático que se mostrou capaz de prever razoavelmente bem os dados experimentais da copolimerização.

A polimerização de monômeros vinílicos por meio de processos em emulsão produz polímeros com elevadas massas molares médias que podem ser controladas a partir do uso dos agentes de transferência de cadeia (ATC). Nesse sentido, Suzuki et al.^[60] avaliaram o efeito de alguns ATC (dissulfeto de n-dibutila, t-dibutil dissulfito e L-cisteína) no comportamento cinético e na nucleação das partículas, durante as polimerizações em emulsão do PVi. Os resultados experimentais mostraram que os agentes de transferência de cadeia reduzem a \overline{M}_w e o tamanho médio de partícula (D_p) do PPVi formado na fase aquosa.

No entanto, altas massas molares médias podem representar uma forte limitação para a aplicação do polímero, uma vez que necessitam de grandes quantidades de energia para o processamento. Para resolver esse problema, a utilização de óleos vegetais quimicamente modificados surgem como uma estratégia, interessante e viável, para a síntese de materiais copoliméricos, via processos em emulsão, que possuam massas molares e temperaturas de transição vítrea (T_g) adaptáveis a composição e às condições do processo.^[32, 61]

Em relação às propriedades, a utilização de óleos vegetais como precursores monoméricos e como fonte de novos materiais poliméricos torna-se mais emergente devido a características únicas como: origem renovável, alta disponibilidade e baixo custo. Além disso, destaca-se ainda o grande potencial de modificação química dos ácidos graxos insaturados tais como oleico, linolênico, linoleico e ricinoleico, que podem ser encontrados em elevadas frações em diversos óleos vegetais.^[7, 61-64] Essas matérias-primas podem atrair fortemente a indústria, uma vez que as propriedades

físicas de alguns dos seus constituintes permitem seu uso na formulação de materiais que podem ser utilizados na síntese de tintas, adesivos, resinas, nanocompósitos, termoplásticos, termofixos, entre outros.^[5, 64-68]

O trabalho desenvolvido por Moreno et al.^[69], que se baseou no uso de ácido oleico modificado em conjunto com o metacrilato de glicidila deu origem a látices poliméricos contendo elevado teor de gel para uso em revestimentos arquitetônicos, e representa bem a busca por materiais poliméricos ambientalmente amigáveis. Látices poliméricos sintetizados por meio de processos de polimerização em emulsão foram descritos por Jensen et al.^[32] e por Ferreira e colaboradores^[61], que mostraram exemplos de combinações de monômeros vinílicos e comonômeros derivados dos óleos vegetais. Nestes estudos, foi estudada a formação de copolímeros de estireno/oleato de metila acrilado e de copolímeros à base de óleo de soja (contendo uma mistura de acrilados linolênico, linoleico e oleico em combinação com o metacrilato de metila). Verificou-se que os comonômeros de óleo vegetal afetam de forma significativa a estabilidade térmica, a temperatura de transição vítrea, as massas molares médias e a distribuição de massa molar dos copolímeros a base de estireno^[32] e de metacrilato de metila^[61].

Para que o ácido oleico seja utilizado como comonômero em sistemas de polimerização via radicais livres é necessária a modificação química de sua estrutura. Sua funcionalização é realizada com a incorporação de um grupo funcional que possui grande reatividade em reações de poliadição em processos homogêneos e heterogêneos.^[5, 30, 70-72] Em relação ao PVi, espera-se uma melhoria da qualidade dos polímeros obtidos com o uso de um processo de polimerização em emulsão em detrimento dos processos de polimerização em massa e em suspensão.^[57, 59]

Neste estudo, copolimerizações em emulsão de pivalato de vinila (PVi) e oleato de metila metacrilado (MAMO) foram conduzidas em diferentes composições (razões molares), a fim de produzir látices de copolímeros com valores específicos de massas molares médias e temperaturas de transição vítrea (T_g), em reações que exibem elevados rendimentos de reação. O efeito de variáveis do processo, tais como, concentrações de iniciador e agente emulsificante foi avaliado em relação a conversão da reação, massas molares médias e tamanho de partícula. Espera-se que a síntese de (polipivalato de vinila-co-oleato de metila metacrilado) - PVPiMAMO abra uma nova

perspectiva para a produção de materiais poliméricos de elevado interesse industrial, como por exemplo, tintas e adesivos. Para o nosso melhor conhecimento, não há na literatura, publicações anteriores que apresentam dados experimentais para copolimerizações em emulsão de PVi/MAMO.

4.1.2 EXPERIMENTAL

Reagentes utilizados

Fornecidos pela VETEC: Álcool metílico P.A. ACS, (CH₃OH), Ácido Sulfúrico P.A. (H₂SO₄), Ácido Fórmico (CH₂O₂), Ácido Metacrílico P.A. (C₃H₄O₂), Hidroquinona P.A. (C₆H₄(OH)₂), Tolueno P.A. (C₆H₅CH₃), Bicarbonato de Sódio P.A. (NaHCO₃), Sulfato de Magnésio anidro P.A. (MgSO₄), Sulfato de Sódio Anidro P.A. (Na₂SO₄), Persulfato de Potássio P.A. (KPS) (K₂S₂O₈), com pureza de 99 %, Ácido Oleico P.A. (C₁₈H₃₂O₂), fornecido pela Synth. Peróxido de Hidrogênio 30%, (H₂O₂), fornecido pela Merck. Álcool Isopropílico P.A. (C₃H₇OH), fornecido pela Dinâmica, Dietil éter P.A. (C₂H₆O), fornecido pela Ecibra Analytical Reagents, Pivalato de Vinila P.A. (C₇H₁₂O₂), fornecido pela Sigma, Lauril Sulfato de Sódio P.A. (SLS), (NaC₁₂H₂₅SO₄), fornecido pela Reagen. Todos os produtos químicos foram utilizados como recebidos, sem purificação adicional.

Síntese do Oleato de Metila Metacrilado (MAMO)

O oleato de metila metacrilado (MAMO) foi obtido de acordo com o procedimento experimental descrito por Jensen et al.^[32]. Inicialmente, uma mistura contendo ácido oleico (OA) e metanol na proporção molar de 1:4 e 1 % (m/m) de ácido sulfúrico foram adicionados em balão tritubulado de fundo redondo, equipado com um condensador de refluxo, juntamente com uma sonda de temperatura Pt100. A reação de esterificação foi realizada em refluxo, com forte agitação magnética (1000 rpm) em um banho de óleo a 80 °C durante 3 horas. Devido ao equilíbrio químico, a reação não atinge a conversão máxima em apenas uma batelada. Dessa forma, após a lavagem da mistura com água destilada a 80 °C e posterior titulação para o cálculo do rendimento, o processo de esterificação precisa ser repetido, mais 2 vezes, até que uma conversão entre 96% e 98% em oleato de metila (MO) seja alcançada. Os valores

de conversão foram verificados com as medidas do índice de acidez de acordo com a AOCS Oficial Method Cd 3D-63

Após a caracterização, via RMN de ^1H , do produto esterificado, deu-se início as reações de epoxidação da ligação dupla do oleato de metila (OM). A reação de epoxidação foi realizada seguindo uma proporção de massa igual a 10:8:5 (m/m) de oleato de metila, peróxido de hidrogênio e ácido fórmico, respectivamente. A reação é explicada a partir do mecanismo de formação, in-situ, do perácido fórmico que irá reagir com a ligação dupla do OM, à temperatura ambiente, sob refluxo e durante um período de 16 h. Devido à sua grande reatividade, o peróxido de hidrogênio, foi adicionado por gotejamento durante a primeira hora de reação, que foi realizada em banho de gelo e com vigorosa agitação do sistema (1200 rpm). Altas conversões são obtidas (~100 %) e foram observadas a partir do completo desaparecimento dos picos relacionados aos hidrogênios adjacentes a ligação dupla que estão presentes no oleato de metila (OM) e pelo surgimento dos picos relativos a presença do anel oxirânico na cadeia do oleato de metila epoxidado (OME).

Após caracterização, via RMN de ^1H , do oleato de metila epoxidado (EMO), MAMO foi obtido a partir da reação entre EMO e ácido metacrílico (AM) em uma proporção de 2:1 (m/m), respectivamente. A reação foi realizada com agitação constante de 1.000 rpm, refluxo, durante 6 horas, a 100 °C e com a presença de 0,6% de hidroquinona em relação à massa total do sistema, com o intuito de inibir a polimerização do ácido metacrílico. A obtenção de MAMO ocorre com elevadas conversões (~100 %) que são inferidas a partir das análises de RMN de ^1H a partir da observação do desaparecimento do pico relativo aos hidrogênios do anel oxirânico presente na estrutura do oleato de metila epoxidado (OME).

Processo de Polimerização em Emulsão

As reações de polimerização foram realizadas em um balão de 250mL, tritubulado de fundo redondo, sob refluxo, com agitação magnética constante, com dispositivo de amostragem e placa de aquecimento IKA, C-MAG, EC 7, com controle de temperatura integrado e uma sonda de temperatura (PT1000), o qual foi utilizado para manter a temperatura do meio constante. Inicialmente, o emulsificante (dodecil sulfato de sódio), o iniciador da polimerização (persulfato de potássio) e o tampão (bicarbonato de sódio) foram adicionados ao sistema reacional sob uma agitação

magnética constante de 300 rpm. Quando a temperatura de reação atingiu o valor pré-estabelecido de 80 °C, os monômeros (pivalato de vinila e MAMO) foram adicionados ao balão de reação. A quantidade dos reagentes utilizados encontra-se listada na Tabela 1. Em tempos de reação regulares, cerca de 1 g do meio reacional foi retirado do sistema, e adicionado de cerca de 300 ppm de hidroquinona para prevenir posterior polimerização. A conversão da reação foi determinada por gravimetria das amostras secas em uma estufa mantida a 60 °C. Quando necessário, as conversões gravimétricas foram corrigidas por novos dados obtidos via ressonância magnética nuclear quantitativa (q-RMN), utilizando o ácido benzoico (1 mg·mL⁻¹) como padrão interno.

Tabela 1 - Composição das misturas reacionais utilizadas na síntese, via processos de polimerização em emulsão, dos materiais poliméricos.

Látex	Água (g)	SLS (g)	MAMO (g)	PVi (g)	NaHCO₃ (g)	KPS (g)
PPVi	45,0	0,22	0,00	20,00	0,050	0,05
PVPiMAMO2.5%	45,0	0,54	0,51	19,50	0,124	0,126
PVPiMAMO5%	45,0	0,86	1,10	19,00	0,198	0,202
PVPiMAMO10%	45,0	1,50	2,15	18,00	0,346	0,354
PVPiMAMO25%	45,0	3,42	5,15	15,00	0,790	0,810

4.1.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A síntese do oleato de metila metacrilado (MAMO) foi realizada de acordo com rota proposta por Jensen et al.^[32] e foi confirmada por meio da análise do espectro de RMN de ¹H, como o que está ilustrado na Figura 10A. Os deslocamentos químicos dos monômeros, tanto de MAMO quanto do PVi (Figura 10B) se encontram relacionados de acordo com a Tabela 2.

Tabela 2 - Deslocamentos químicos característicos (RMN de ¹H), obtidos em DCCl₃, de MAMO e PVi

Amostra	Experimento	Deslocamentos Químicos (ppm)
MAMO	(RMN de ¹ H)	δ: 0,88 (3H, H ₁₁), 1,10 – 1,30 (26H, (CH ₂)), 1,51 - 1,61 (4H, H _{5,6}), 1,99 (3H, H ₁₀), 2,31 (2H, H ₂), 3,60 (3H, H ₁), 4,00 (1H, H ₃), 5,00 (1H, H ₄), 5,6 (1H, H ₈), 6,15 (1H, H ₉),
PVi	(RMN de ¹ H)	δ: 1,20 (9H, H ₄), 4,56 e 4,57 (1H, H ₂), 4,88 and 4,90 (1H, H ₃), 7,28 (1H, H ₁).

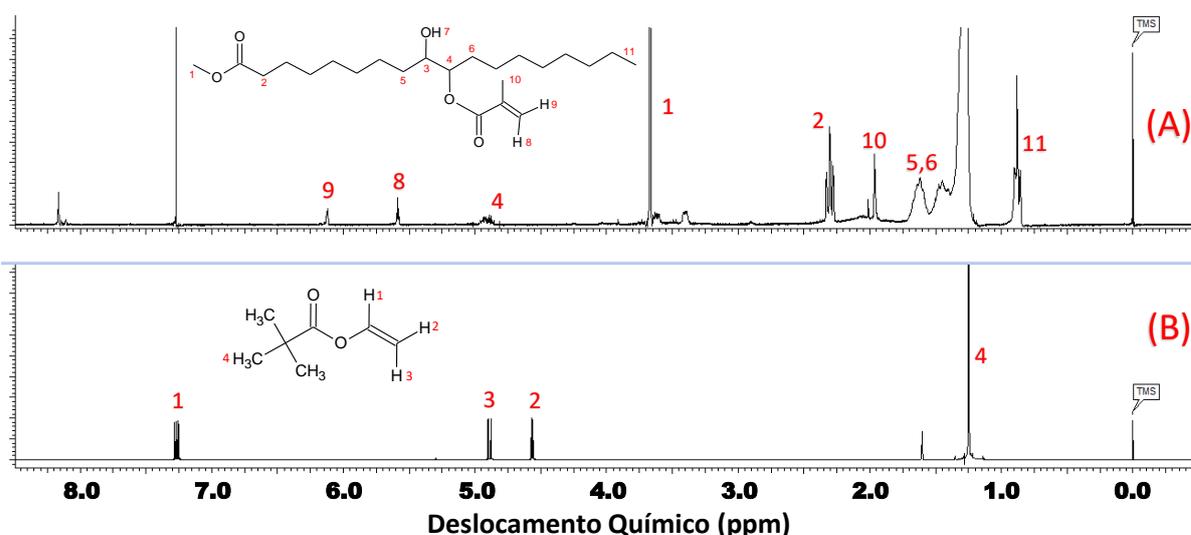


Figura 10 - Espectros de (RMN de ^1H) em DCCl_3 de MAMO (A) e PVi (B) contendo a estrutura molecular de seus principais constituintes, bem como a respectiva caracterização dos picos em relação aos hidrogênios da estrutura

O efeito da concentração de MAMO em sua copolimerização com o pivalato de vinila (PVi) pode ser observado na Figura 11, onde verifica-se altas conversões poliméricas, próximas a 100%, que são obtidas quando MAMO é adicionado à mistura reacional em uma faixa de 2,5% a 25% em massa. Esses dados experimentais mostram que as reações ocorrem com altas taxas de reação, ou seja, grandes quantidades de látex polimérico são obtidas em um curto período de tempo. Embora altas conversões sejam obtidas, a quantidade de iniciador (KPS) no meio reacional teve que ser aumentada em resposta ao aumento de concentração de MAMO, fato que é atribuído, provavelmente, a presença de impurezas químicas incorporadas durante a síntese de MAMO e que contribuem para uma diminuição no rendimento da copolimerização.^[32, 61]

A síntese de MAMO utiliza elevadas concentrações de hidroquinona, com a finalidade de inibir a polimerização do ácido metacrílico (AM). Após purificação do MAMO com solução diluída de NaOH, espera-se que uma pequena quantidade de hidroquinona permaneça dispersa no monômero, uma vez que mesmo em pequenas concentrações já desempenha um papel significativo no comportamento reacional durante as fases iniciais da copolimerização. Sua presença acarreta na redução da

velocidade de reação, como resultado de sua reação com os radicais livres de iniciador.

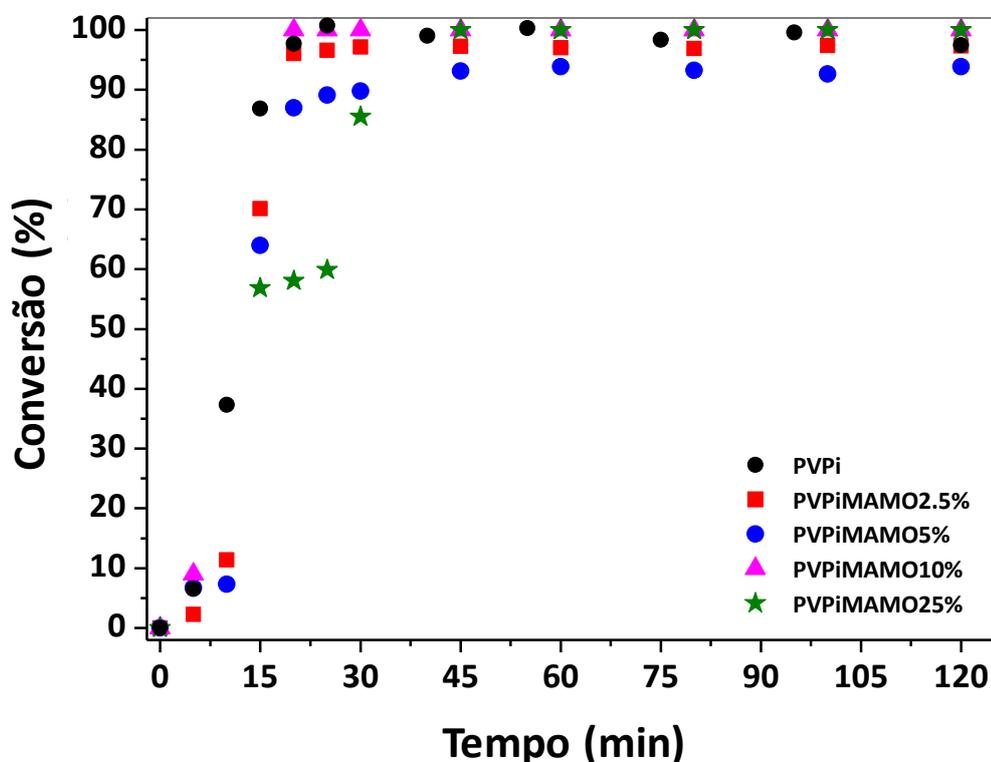


Figura 11 - Perfis de conversão das reações de copolimerização em emulsão do par monomérico (PVi / MAMO). Os valores representados nas legendas (ex. PVPiMAMO10%) correspondem a fração em massa de MAMO alimentada no início das reações de copolimerização.

Devido à natureza compartimentalizada dos sistemas de polimerização em emulsão, é altamente esperado que a hidroquinona exerça o efeito *scavenger* sobre os radicais livres que são formados nos estágios iniciais da polimerização, retardando o início da reação. Assim, se MAMO contém inibidor, quando sua concentração é aumentada no sistema, para que altas conversões sejam alcançadas é também necessário o aumento da concentração de iniciador (KPS).

A redução da taxa de polimerização, que é observada quando se mantém a mesma concentração de iniciador pode ser explicada por uma redução no processo de nucleação das partículas. Tal como descrito por Jensen et al.^[32], a baixa solubilidade, no meio contínuo, dos monômeros à base de ácido oleico, tal como MAMO, pode afetar o mecanismo de transferência de massa responsável pela difusão de MAMO, das gotículas de monômero, pela fase aquosa, para as partículas de

polímero em crescimento. Considera-se ainda que a existência de ácido oleico residual também contribui para a redução da taxa de crescimento das partículas poliméricas, uma vez que existe uma alta probabilidade de reação entre um radical livre e a insaturação do ácido oleico, levando à formação de radicais com grande estabilidade em relação aos radicais monoméricos e que apresentam menores constantes de propagação, acarretando em um retardo da polimerização.

A Figura 12 apresenta os espectros de RMN de ^1H dos materiais copoliméricos obtidos ao final dos processos. Após a análise, várias alterações podem ser observadas nos espectros obtidos para os diferentes copolímeros, ficando evidente o desaparecimento dos picos relativos às insaturações presentes em ambos os monômeros (PVi e MAMO $\delta = 5,6$ e $6,1$ ppm) (Figura 10), e o surgimento de picos ($\delta = 3,6$, $2,1$ e $2,4$ ppm) relacionadas à presença de MAMO (Figura 12C-F), quando comparado com o espectro obtido para o homopolímero (PPVi) (Figura 12B).

Admitindo a sua incorporação às cadeias poliméricas, a fração de MAMO nas cadeias dos copolímeros foi calculada a partir da Equação 6.^[73] Nesse sentido, o aumento da fração de MAMO acarreta na redução do valor da integral do pico relativo aos hidrogênios utilizados para analisar o PVi ($\delta = 4,6 - 5,0$ ppm) e por um aumento do valor da integral relativa aos hidrogênios de MAMO ($\delta = 3,6$ ppm) o que reflete sua incorporação nas cadeias do copolímero.

$$\chi_{\text{MAMO}} = \frac{N_a I_{H_d}}{N_a I_{H_d} + N_d I_{H_a}} \quad (6)$$

onde, χ_{MAMO} é a fração molar de MAMO nos copolímeros, I_{H_d} é o valor da integral relativa ao pico assinalado com a letra (d) (MAMO) na estrutura molecular da 12A; I_{H_a} é o valor da integral correspondente ao pico assinalado com a letra (a) (PVi) na estrutura molecular da Figura 12A; N_a é o número de prótons relacionados com o pico (a) e N_d é o número de prótons relacionados com o pico (d).

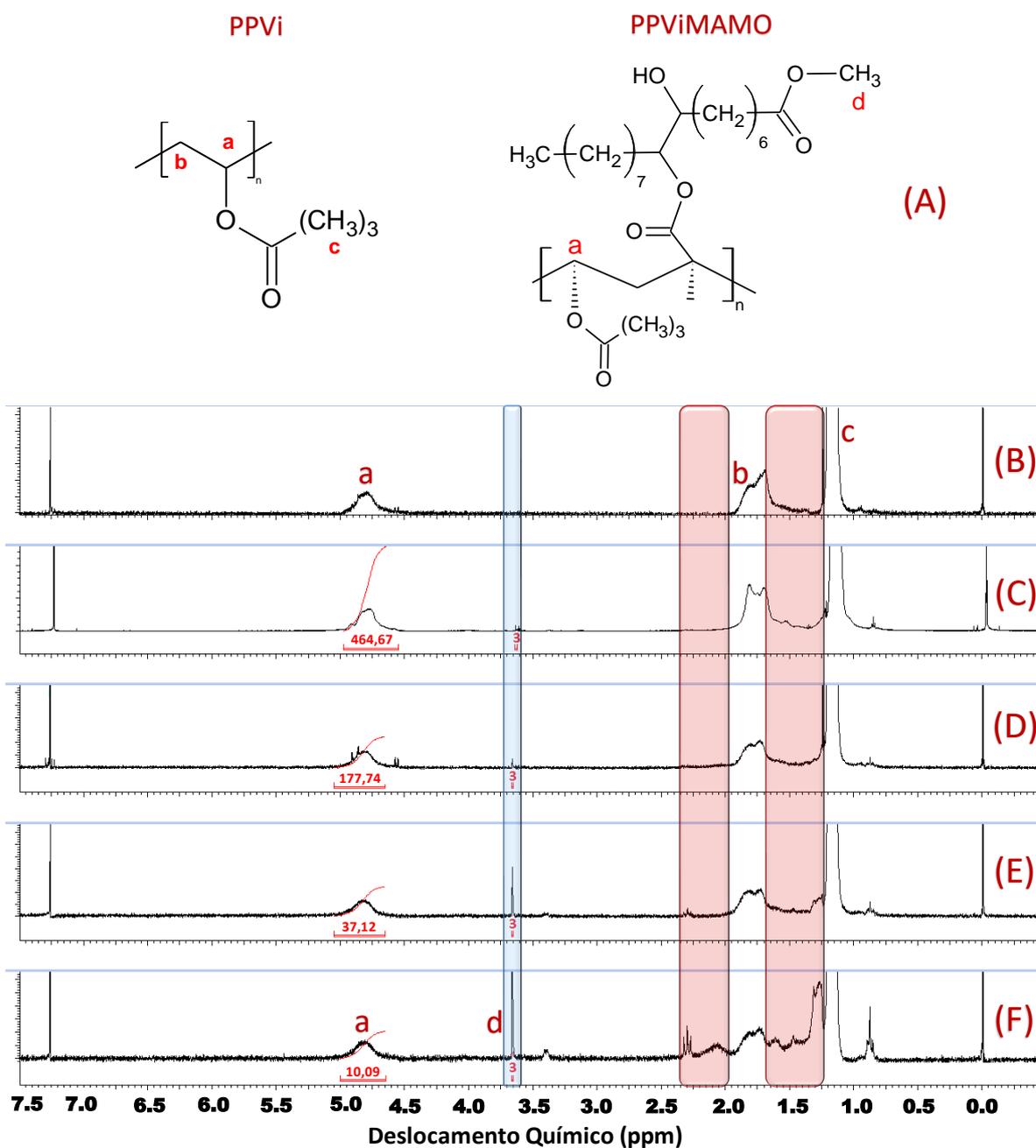


Figura 12 – Espectros de RMN de ^1H operando a 600MHz e obtidos em DCCl_3 . Em (A) observa-se a estrutura molecular dos constituintes de *PVPiMAMO* e *PPVi* com as marcações dos respectivos hidrogênios utilizados para o cálculo das frações molares. (B) Espectro de RMN de ^1H do *PPVi*; (C) Espectro de RMN de ^1H do *PVPiMAMO* 2,5%; (D) Espectro de RMN de ^1H do *PVPiMAMO* 5%; (E) Espectro de RMN de ^1H do *PVPiMAMO* 10%; (F) Espectro de RMN de ^1H do *PVPiMAMO* 25%.

Os látices copoliméricos foram obtidos com elevada estabilidade coloidal e diâmetro de partícula médio compreendido entre 63 nm e 101 nm, apresentando baixos índices de polidispersão (PDI), indicando a obtenção de nanopartículas com estreita faixa de distribuição de tamanho, como pode ser observado na Tabela 3. A medida em que se aumenta a concentração de MAMO observa-se uma redução no tamanho médio das partículas do copolímero, que está intimamente ligada ao aumento da concentração do emulsificante (SLS). A concentração de SLS por sua vez, possui influência direta no mecanismo de nucleação das partículas poliméricas, em sistemas de polimerização em emulsão, sendo que o aumento de sua concentração será responsável pela formação de um maior número de micelas e consequentemente pela redução do tamanho médio das partículas poliméricas formadas.

Tabela 3 – Tabela de dados experimentais: fração molar de MAMO alimentada no início da reação, fração molar de MAMO nas cadeias dos copolímeros (obtido via RMN de ^1H), temperatura de transição vítrea (T_g), tamanho médio de partículas (D_p), Índice de polidispersão do tamanho (PDI), massas molares médias (\overline{M}_w e \overline{M}_n) e a dispersão da massa molar (\mathcal{D}_M) relativos aos copolímeros (PVi e MAMO) obtidos via processo de polimerização em emulsão.

<i>Amostra</i>	<i>Fração de MAMO alimentada (mol%)</i>	<i>Fração de MAMO copolímero (mol%)</i>	T_g (°C)	D_p (nm)	<i>PDI</i>	\overline{M}_w (g/mol)	\overline{M}_n (g/mol)	\mathcal{D}_M
<i>PPVi</i>	0,0	0,0	80,5	101,0 ± 0,4	0,052	1655418	763488	2,17
<i>PVPiMAMO2.5%</i>	0,8	0,2	71,4	109,6 ± 0,4	0,061	1664234	1029275	1,62
<i>PVPiMAMO5%</i>	1,8	0,6	66,2	117,9 ± 0,4	0,052	895958	521426	1,72
<i>PVPiMAMO10%</i>	3,7	2,6	53,8	86,6 ± 0,3	0,114	755268	475426	1,59
<i>PVPiMAMO25%</i>	9,9	9,0	38,7	62,6 ± 0,1	0,094	289628	186341	1,55

A composição final dos copolímeros, ilustrada na Tabela 3, foi determinada de acordo com o procedimento proposto por Eren e Küsefoğlu^[73]. Os dados experimentais retratam que MAMO é incorporado de forma significativa às cadeias dos copolímeros, que apresentam uma fração molar de aproximadamente 9% (23,5% em massa) quando a fração alimentada de MAMO for igual a 25% em massa (ver amostra *PVPiMAMO25%* na Tabela 3. Estes resultados são muito significativos, haja vista que copolimerizações com grandes quantidades de MAMO podem ser realizadas em processos que apresentam elevados rendimentos.

Bateladas adicionais das copolimerizações de PVi/MAMO foram realizadas para a obtenção dos perfis de composição de MAMO ao longo da reação, (ver Figuras 13 e 14): para *PVPiMAMO5%B* - a polimerização foi feita com 45,0 g de água, 0,86 g de SLS, 1,02 g de MAMO, 19,05 g de VPI, 0,101 g de NaHCO₃ e 0,084 g de KPS enquanto que para *PVPiMAMO10%B*, a polimerização foi realizada com 45,0 g de água, 1,50 g de SLS, 2,03 g de MAMO, 18,03 g de VPI, 0,150 g de NaHCO₃ e 0,130 g de KPS.

Mesmo após o tratamento com a solução de NaOH, também se observa que o efeito *scavenger* continua a afetar o comportamento da polimerização, principalmente no início da reação, devido a pequenas flutuações indesejáveis na quantidade de hidroquinona presente nos diferentes lotes de MAMO utilizados para a síntese. Além disso, impurezas presentes no precursor (ácido oleico) também podem variar em função do fornecedor e/ou da fonte de óleo vegetal. Por estas razões, no segundo conjunto de reações, foi necessária uma menor quantidade de iniciador, em comparação com os primeiros ensaios experimentais.

É importante enfatizar que todas as bateladas foram realizadas sobre as mesmas condições de operação e temperatura que são apresentadas na Tabela 1. No entanto, mesmo com as variações, as reações apresentam comportamentos similares, como por exemplo em relação as altas conversões (que variam entre 80% a 90%), entre os valores muito próximos de T_g (~62 °C e ~47 °C) e em relação aos valores da fração de MAMO (1,8 mol% e 5,0 mol%), para as amostras *PVPiMAMO5%B* e *PVPiMAMO10%B*, respectivamente.

A Figura 13 apresenta os perfis de conversão da copolimerização de MAMO e PVi e da composição de MAMO em relação ao tempo de reação. Essas reações ocorrem com elevados valores de conversão e com desvios de composição, que podem ser explicados pelas diferenças de reatividade entre as espécies monoméricas levando à formação de copolímeros de PVi/MAMO com composição heterogênea. Estes resultados demonstram que copolímeros com composição constante ao longo do tempo podem ser obtidos com o uso de estratégias de controle, como por exemplo, em um processo em semi-batelada com base na determinação de uma taxa ótima de alimentação monomérica.

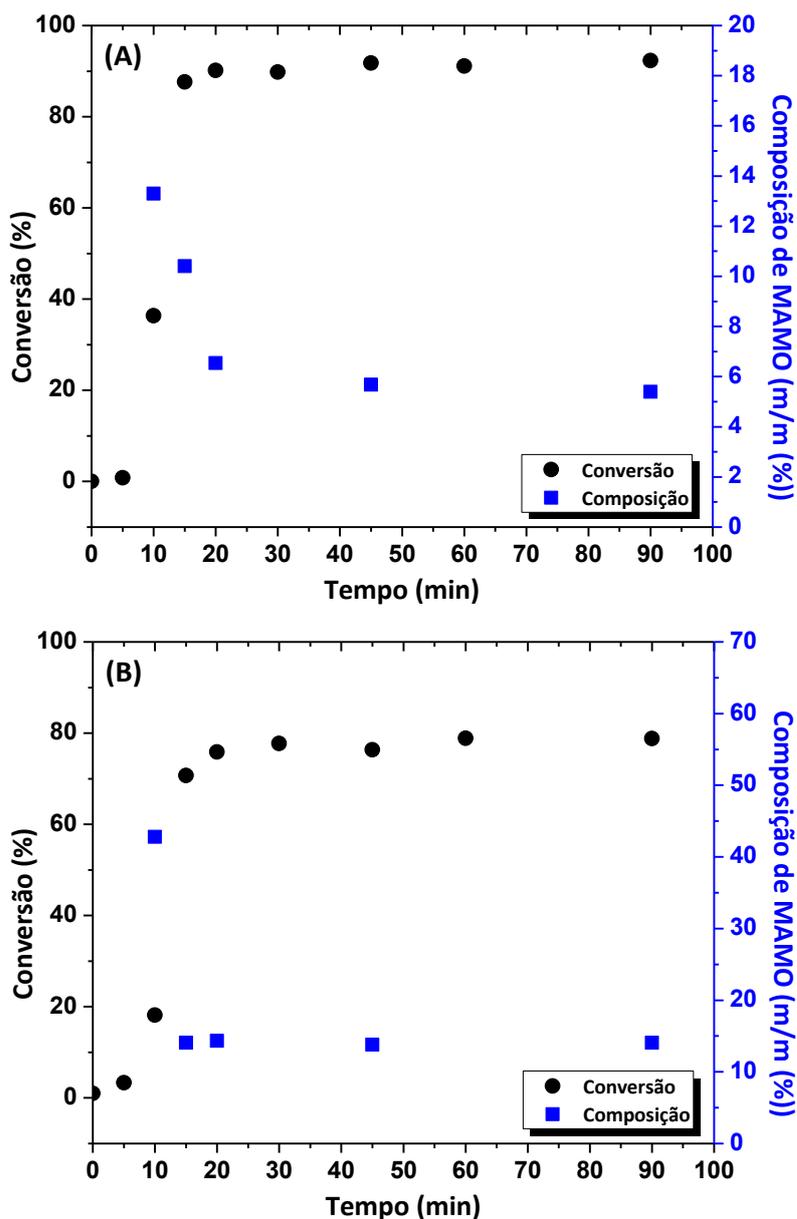


Figura 13 - Perfis de Conversão e Composição de MAMO nas reações de copolimerização: **(A)** PVPiMAMO5%B e **(B)** PVPiMAMO10%B

A Figuras 14 e 15 apresentam os espectros obtidos via RMN de ^1H quantitativo, das amostras de copolímero, contendo 5 % e 10 % de fração mássica alimentada de macromonômero, ao longo de uma reação de polimerização, sendo que a composição dos copolímeros foi determinada com base na Equação 2.^[74]

$$\frac{I_{MAMO}}{N_{MAMO}} \times \frac{M_{MAMO}}{m_{MAMO}} = \frac{I_{std}}{N_{std}} \times \frac{M_{std}}{m_{std}} \quad (2)$$

onde, I_{MAMO} e I_{std} correspondem ao valor da integral de MAMO e do padrão interno (ácido benzóico), respectivamente, N_{MAMO} e N_{std} são relacionados ao número de prótons do deslocamento químico escolhido para MAMO e para o padrão, respectivamente, M_{MAMO} and M_{std} são as massas molares de MAMO e do padrão e m_{MAMO} and m_{std} são as massas de MAMO e do padrão, expressas em gramas.

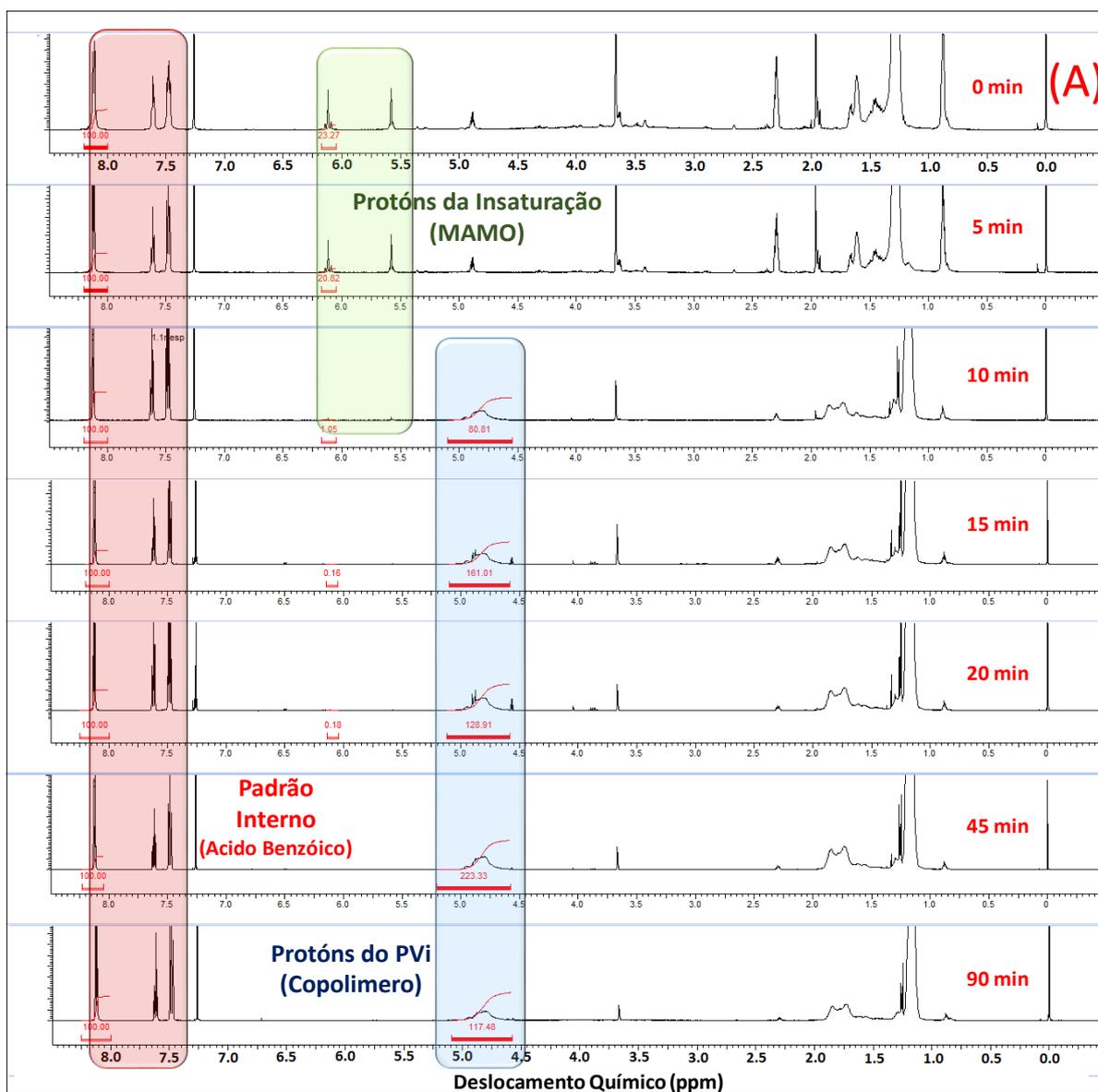


Figura 14 - Espectros de (^1H - RMNs) quantitativos utilizados para obtenção das curvas de conversão polimérica e Composição de MAMO nas reações de copolimerização do PVPiMAMO5%B.

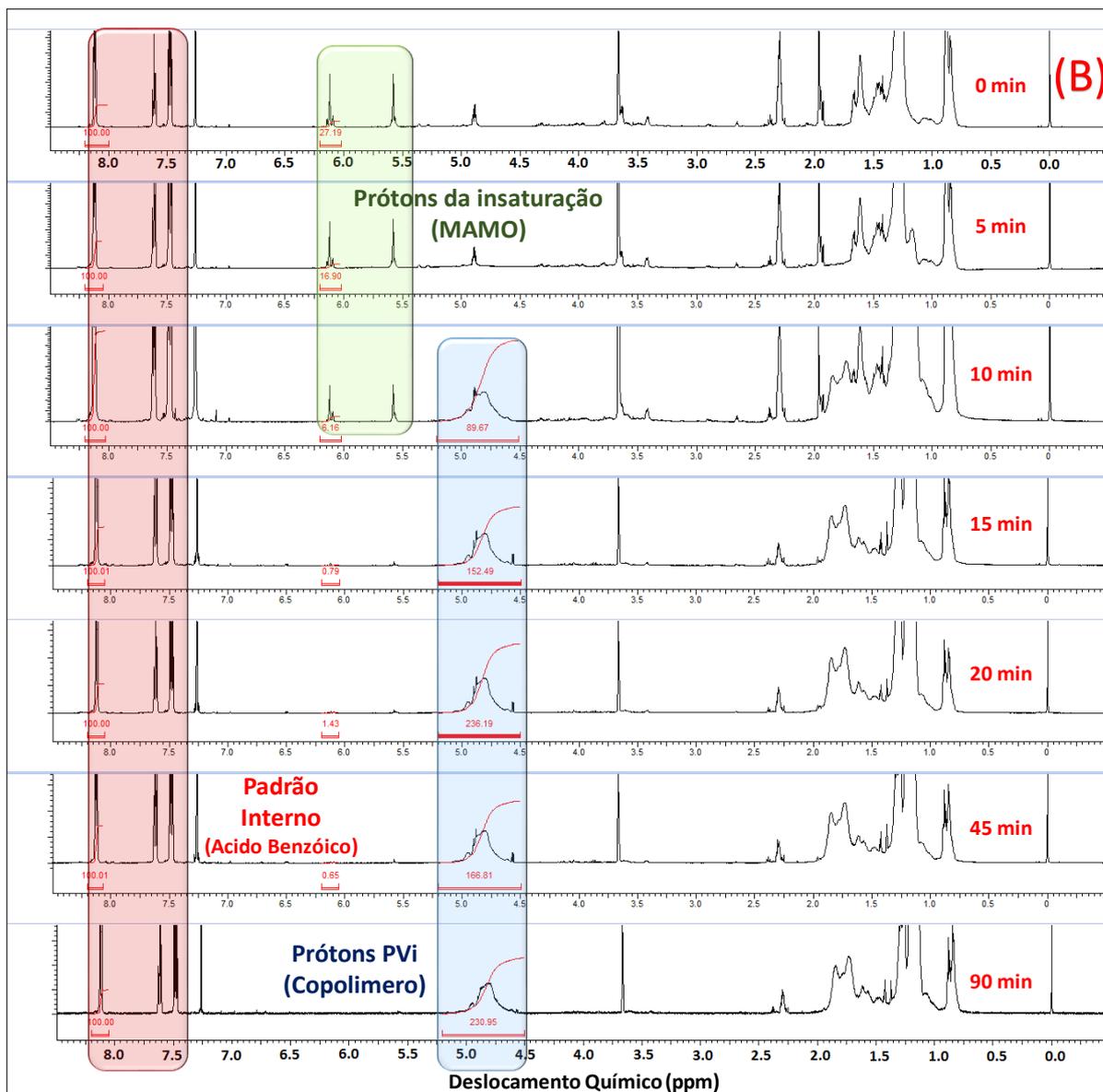


Figura 15 - Espectros de (^1H - RMNs) quantitativos utilizados para obtenção das curvas de conversão polimérica e Composição de MAMO nas reações de copolimerização do PVPiMAMO10%B.

De acordo com os perfis de composição apresentados na Figura 13, MAMO é preferencialmente incorporado às cadeias do copolímero PVi/MAMO. Os desvios de composição observados ao longo da reação indicam que as cadeias do copolímero possuem maiores quantidades do monômero mais reativo (MAMO) no início da reação, tornando-se mais rico da espécie menos reativa (PVi) ao final do processo de polimerização. Na composição final do copolímero, a quantidade de MAMO é igual a 5,39% em massa (1,80% em mol) para a amostra PVPiMAMO5%B e de 14,06% em massa (5,00% em mol) para a amostra PVPiMAMO10%B, sendo que esses dados são consistentes com os resultados experimentais apresentados na Tabela 3. As

pequenas diferenças em relação aos valores de composição podem ser atribuídas a conversão experimental máxima, que foi diferente entre as bateladas e correspondem a aproximadamente 90% para PVPiMAMO5%B e a 80% para PVPiMAMO10%B, sendo esses valores inferiores aos apresentados na Figura 11.

Considerando a estrutura química de ambos PVi e MAMO, é razoável acreditar que efeitos estéreos podem desempenhar um papel fundamental na reatividade dos monômeros. Pensando no sistema PVi/MAMO, fortes efeitos estéreos seriam gerados pelas longas cadeias de carbono presentes na estrutura de MAMO e pela presença do grupo terc-butila na estrutura do PVi.^[75, 76] A alta reatividade de MAMO em relação ao PVi pode ser interpretada a partir do ponto de vista de Dossi et al.^[77], que investigou a cinética de propagação de copolimerizações via radicais livres do par monomérico acetato de vinila (VAc) / metacrilato de metila (MMA) por meio da combinação entre um estudo experimental e um modelo computacional baseado em química quântica. (Cálculos baseados na Teoria do Funcional de Densidade (DFT))

De acordo com Dossi e colaboradores^[77], a maior reatividade do MMA em comparação com o VAc foi explicada a partir dos cálculos de carga parcial do átomos, realizadas via DFT, e por meio de um estudo das estruturas de ressonância dos constituintes desse monômeros. Nesse sentido, essas explicações podem ser utilizadas nesse trabalho devido a semelhança entre os grupos reativos de (PVi e VAc) e de (MAMO e MMA). Considerando uma reação radicalar onde PVi e MAMO irão reagir com um radical genérico presente no meio reacional e seguindo a mesma linha de pensamento proposta por Dossi et al.^[77], parece razoável considerar que MAMO é o monômero mais reativo pois de acordo os dados de DFT é mais provável que a reação ocorra no carbono 2 de sua insaturação devido a este possuir um caráter mais positivo do que o carbono reativo (carbono 2) da estrutura do PVi.

Apesar do esforço de Dossi e colaboradores^[77] em elucidar a reatividade dos pares monoméricos MMA e VAc, acredita-se que uma explicação baseada em espécies conjugadas não é adequada quando as reações ocorrendo à luz de um mecanismo radicalar com espécies neutras. Dessa forma, a maior reatividade de MAMO pode ser explicada considerando que a reação é cineticamente controlada. Nesse caso, a reação mais rápida, ou seja, com menor energia de ativação, é aquela que irá levar a formação de um radical intermediário mais estável, que de acordo com

a Figura 16, é o radical obtido a partir da reação com MAMO, devido ao radical estar estabilizado em um carbono terciário (carbono 1) adjacente a um grupo retirador de elétrons.^[78, 79]

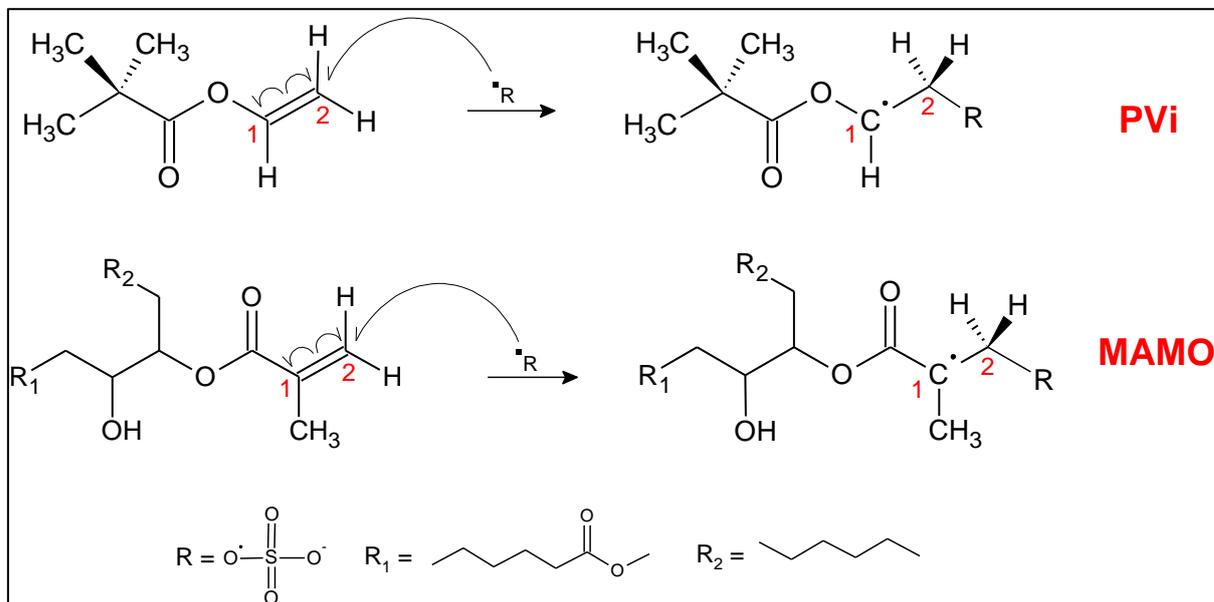


Figura 16 – Mecanismo de reação para formação dos radicais intermediários que irão dar início ao processo de propagação em reações de polimerização via radicais livres.

O iniciador radicalar da reação é o ânion persulfato que, sob aquecimento, se decompõe no radical sulfato ($\text{SO}_4^{\cdot-}$). Devido ao seu caráter aniônico, este radical tem característica nucleofílica. Dentre os dois monômeros utilizados, o radical sulfato tem preferência em reagir com o MAMO, que é um alceno eletrofílico, pois possui insaturação adjacente a um grupo carboxila, que estabiliza o radical. O produto obtido, um radical eletrofílico de MAMO tem preferência de reação por PVi que é um alceno nucleofílico, devido à sua conjugação com o grupo ($-\text{OPVi}$) e, indicando assim, outra possível explicação para maior reatividade de MAMO. Além disso, a partir da observação dos radicais que estão sendo formados, é possível inferir sobre a maior reatividade dos radicais de PVi, uma vez que esse radical é estabilizado somente por um grupo doador de densidade eletrônica ($-\text{OR}$) enquanto em MAMO o radical formado é estabilizado pelo efeito retirador de elétrons do grupo ($-\text{CO}_2\text{Me}$) e pela capacidade de doar densidade eletrônica dos grupos CH_3 e CH_2 .^[78]

Essas explicações foram construídas, baseadas nas grandes diferenças nas razões de reatividade que são observadas em diversos trabalhos^[80-83] que estudam as polimerizações entre esteres vinílicos (Ex: PVi e VAc) com monômeros acrílicos

(MMA e acrilato de metila – AM) e pode ser observada a partir da comparação das constantes de propagação (k_{x-y}) que foram obtidas por simulações baseadas em modelagem molecular [77, 84] para o par VAc – MMA considerando um radical (x) e o monômero (y).

$$k_{VAc-MMA} > k_{VAc-VAc} > k_{MMA-MMA} > k_{MMA-VAc}$$

A Figura 17 mostra o efeito da concentração de MAMO nas distribuições de massa molar (DMM) dos copolímeros PVi/MAMO indicando que tanto a DMM como as massas molares médias (\bar{M}_w) são significativamente afetadas pela incorporação de MAMO. Os copolímeros PVi/MAMO apresentam redução nos valores de massa molar à medida em que a fração molar de MAMO é aumentada nas cadeias do copolímero. É importante enfatizar que as copolimerizações foram conduzidas na ausência de agentes de transferência de cadeia, a fim de se observar apenas o efeito de MAMO sobre a DMM e \bar{M}_w dos copolímeros. Estes resultados são corroborados pelas massas molares médias que foram obtidas em outros trabalhos que realizaram copolimerizações em emulsão de monômeros vinílicos com óleos vegetais modificados. [32, 61]

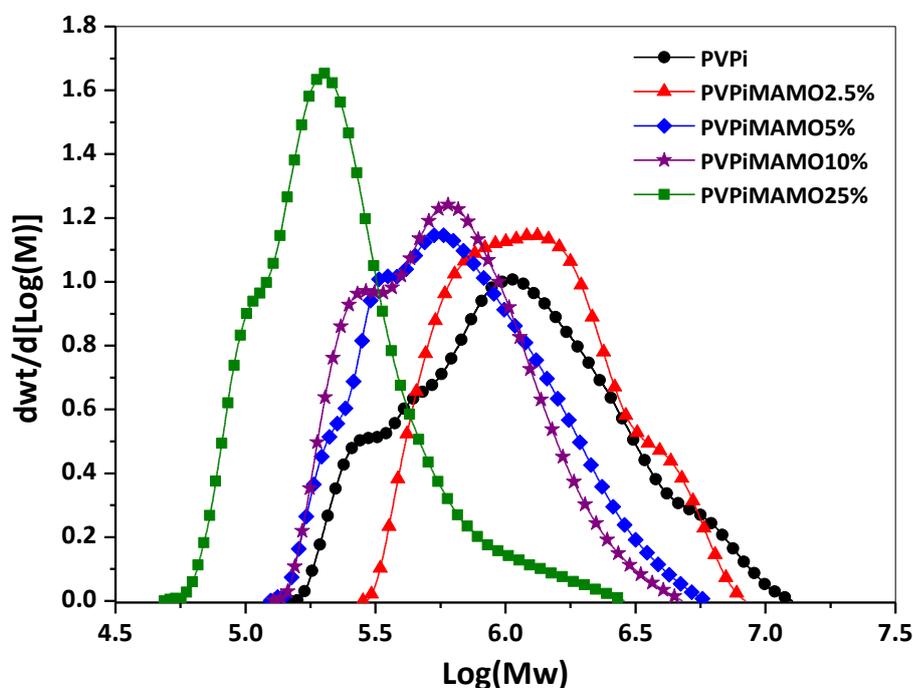


Figura 17 - Distribuições de massa molar (DMM) dos copolímeros PVi/MAMO e o efeito do aumento da concentração de MAMO e KPS no sistema de reação.

A dispersão de massa molar (\bar{M}_w) dos copolímeros também diminui (Tabela 3) à medida em que ocorre o aumento da fração molar de MAMO, como consequência do mecanismo de terminação por combinação das cadeias poliméricas.^[85, 86] A \bar{M}_w dos copolímeros diminui de 2,2 para 1,6, cujo valor está muito próximo ao valor teórico de 1,5, para processos que possuem exclusivamente o mecanismo de terminação por combinação. Neste caso particular, é importante ter em mente que uma pequena quantidade de cadeias do copolímero pode sofrer reações de terminação seguindo o mecanismo cinético de combinação. Por esse motivo, é razoável supor que a presença de um mecanismo cinético misto, que é caracterizada por ambas as terminações, desproporcionamento ($\bar{M}_w = 2,0$) e por combinação ($\bar{M}_w = 1,5$).^[87, 88]

Uma vez que a quantidade de iniciador varia de acordo com a concentração de MAMO é razoável acreditar que o KPS também pode desempenhar um papel importante na redução dos valores de massa molar média dos copolímeros de PVi/MAMO. Espera-se que um aumento da concentração de KPS no meio reacional, conduza a um aumento na taxa de entrada dos radicais nas partículas de polímero e, conseqüentemente, em uma elevada taxa de terminação que resulta na obtenção de copolímeros com baixos valores de massa molar. Na realidade, como a concentração de iniciador é aumentada, o número de radicais livres de iniciador na fase aquosa também aumenta, o que contribui significativamente para uma elevação na taxa de entrada dos radicais nas partículas, acarretando em uma diminuição das massas molares médias dos copolímeros.

Para compreender o efeito de MAMO nas propriedades macromoleculares do copolímero, análises de GPC foram realizadas utilizando uma coluna para separação de cadeias com baixa massa molar. Em particular, nessas análises de GPC primou-se pela separação de cadeias de baixa massa molar. As Figura 18A-B são úteis para explicar porque a T_g e massas molares médias são reduzidas com o incremento na concentração de MAMO, uma vez que é possível observar um aumento significativo da fração de cadeias poliméricas de baixa massa molar. Por exemplo, um copolímero contendo uma fração molar igual a 9% (ou 23,5% em massa - amostra PVPiMAMO25% da Tabela 3) apresenta fração de cerca de 35% em massa de cadeias com baixa massa molar (Figura 18B).

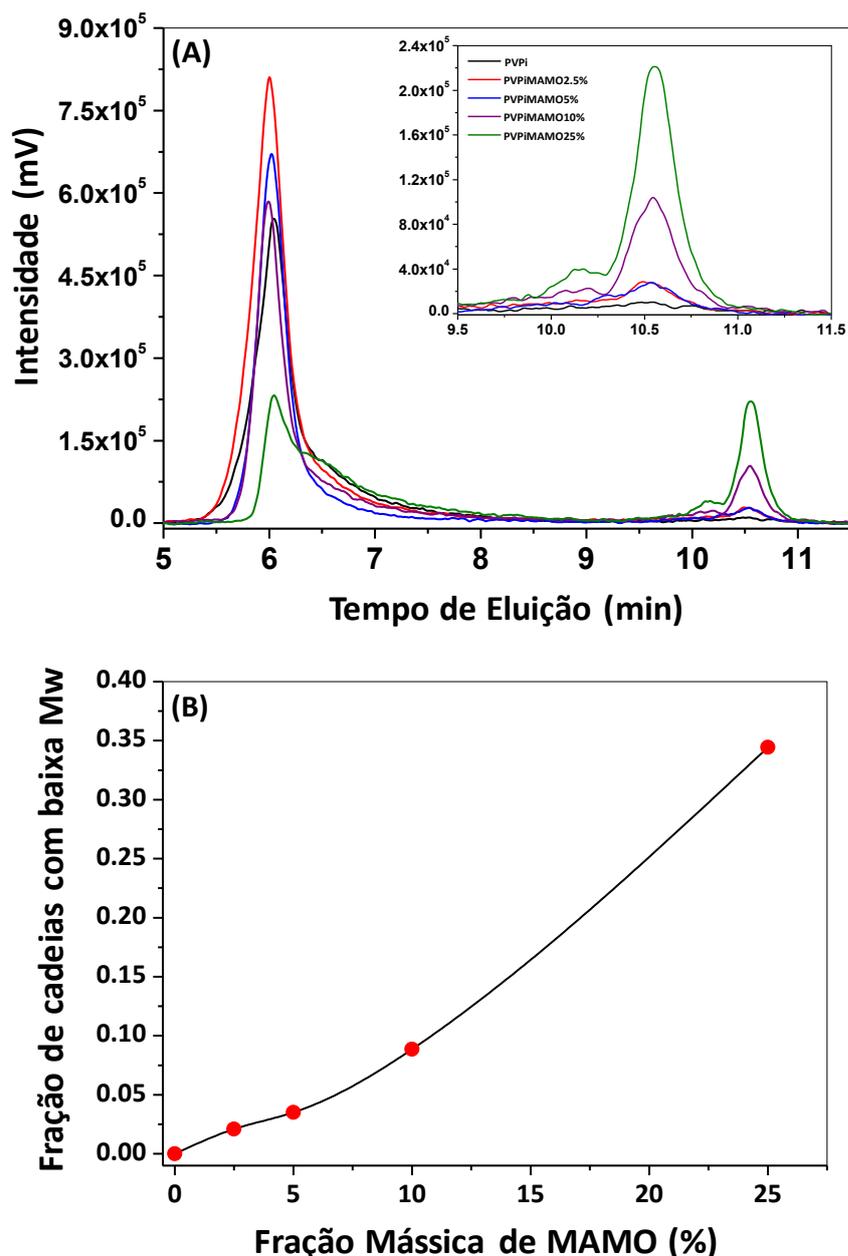


Figura 18 - (A) Distribuições de Massa molar (DMM) em relação ao tempo de eluição, utilizando coluna de separação para baixos valores de massa molar e ampliação da região compreendida entre 9,5 e 11,5 min **(B)** gráfico que apresenta a relação entre o decréscimo da massa molar média (aumento da fração de cadeias com baixa massa molar) com o aumento da fração inicial em massa do comonômero (MAMO).

Em resumo, as massas molares médias dos copolímeros podem ser afetadas por uma série de fatores, como por exemplo: *i)* concentração do iniciador, que afeta o número de radicais livres de iniciador na fase aquosa, contribuindo de forma significativa para o aumento da taxa de entrada dos radicais nas partículas de polímero, que vem acompanhada por um aumento na taxa de terminação, que conseqüentemente reduz as massas molares dos copolímeros; *ii)* efeito plastificante

de MAMO, que aumenta a mobilidade molecular e reduz o efeito gel, gerando uma consequente diminuição na massa molar média dos copolímeros quando a concentração de MAMO é aumentada no meio reacional; *iii*) radicais iniciadores podem reagir com as ligações duplas não-epoxidadas da cadeia alifática de ácidos graxos livres; *iv*) transferência de cadeia para o ácido oleico e/ou impurezas, que conduzem à redução das massas molares.

A Figura 19 apresenta as curvas de DSC e as respectivas temperaturas de transição vítrea (T_g) dos homopolímeros (MAMO e PVi) e dos copolímeros contendo diferentes concentrações de MAMO. De acordo com as curvas, o valor de T_g observado para o homopolímero de MAMO é equivalente a $-20,5\text{ °C}$ (polimerização em emulsão realizada com 12.0 g de água, 1.0 g de SLS, 3.3 g de MAMO, 19.05 g de VPI, 0.06 g de NaHCO_3 e 1.0 g de KPS a 80 °C durante 8h). A T_g do homopolímero MAMO é muito inferior quando comparada com a T_g determinada para o homopolímero de PVi (PPVi) que é igual a $80,5\text{ °C}$.

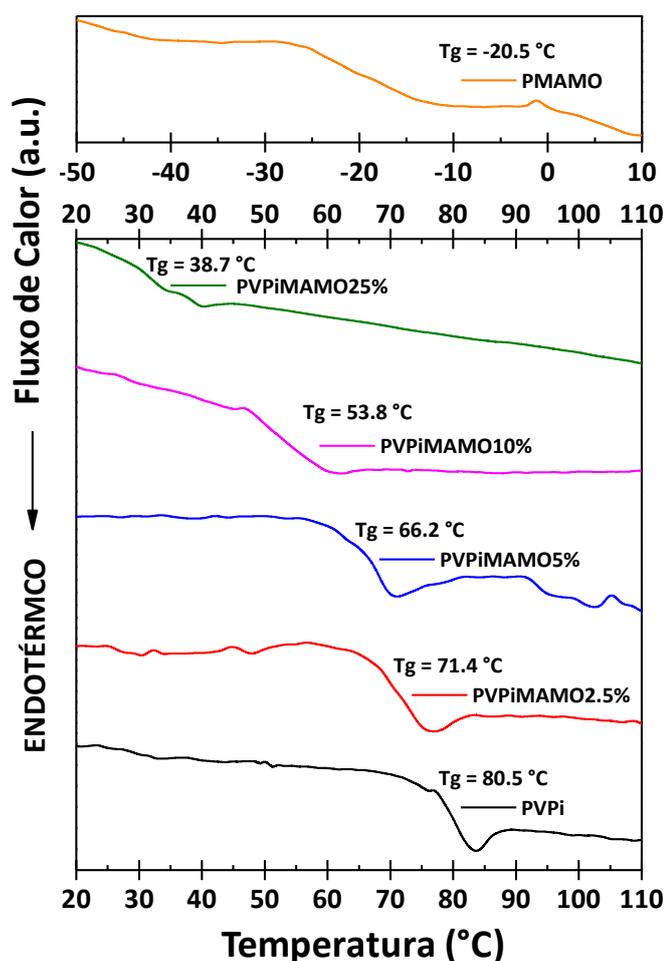


Figura 19 - Curvas de DSC apresentando as transições de linha de base e o valores de T_g para os homopolímeros de PVi e MAMO e para os copolímeros PVi/MAMO.

A incorporação de MAMO às cadeias dos copolímeros resultou em um decréscimo significativo da T_g do material final, expressando uma redução aproximada de 40 °C [amostra PVPiMAMO25%: fração molar de MAMO em cadeias de copolímero de cerca de 9% (ou 23,5% em massa) e uma T_g igual a 39 °C – ver Tabela 3], em comparação com o valor de T_g observado para o poli(pivalato de vinila) (PPVi).

Em relação aos copolímeros de PVi/MAMO, espera-se que a temperatura de transição vítrea seja significativamente afetada pela estrutura química das cadeias de polímero. A fração de MAMO nas cadeias, tem um impacto dominante, e muito influente na T_g dos copolímeros, o que acarreta em uma redução na T_g dos copolímeros uma vez que sua quantidade é aumentada no meio. Assim, quanto maior a concentração de MAMO, menor será a temperatura de transição vítrea dos copolímeros, ou seja, a mobilidade das cadeias do copolímero é favorecida pela presença de MAMO, em comparação com a mobilidade das cadeias dos homopolímeros de PVi.

Como foi observado na Tabela 3, a redução nos valores de T_g também está relacionada com a massa molar dos copolímeros. No entanto, ao considerarmos a faixa de massas molares médias, é esperado um efeito muito reduzido das cadeias copoliméricas (VPi/MAMO) de baixa massa molar sobre a T_g dos materiais. Em outras palavras, a redução da massa molar média de materiais copoliméricos [de $\approx 1,7 \times 10^6$ g·mol⁻¹ para o polipivalato de vinila (PPVi) para $\approx 2,9 \times 10^5$ g·mol⁻¹ para os copolímeros PVi/MAMO contendo fração molar de 9 % de MAMO (amostra PVPiMAMO25%)] é uma explicação insuficiente para as enormes diferenças observadas e que estão associadas a concentração de MAMO nas cadeias copoliméricas.

Estes resultados experimentais mostram que a T_g dos copolímeros pode ser facilmente ajustada e controlada pela inserção de frações de MAMO nas cadeias poliméricas. Esses resultados estão de acordo com os dados experimentais obtidos por Jensen e colaboradores^[32] para os copolímeros de estireno/oleato de metila acrilado e por Ferreira e colaboradores^[61] em copolímeros baseados em óleo de soja [mistura de ácidos linolênico, linoleico e oleico acrilados em reação com o metacrilato de metila (AFFAM / MMA)] em processos de polimerização em emulsão.

A Figura 20 apresenta as curvas TG e os perfis de perda de massa, determinados por meio de análises termogravimétricas dos materiais poliméricos baseados em MAMO. Os copolímeros obtidos apresentam percentuais de degradação térmica que variam de 90 % a 100% e possuem boa estabilidade térmica, que pode ser observada no intervalo de 230 °C a 650 °C, com duas importantes perdas de massa, que dependem da fração molar de MAMO. A primeira perda significativa de massa é observada entre 250 °C e 400 °C e a segunda perda significativa entre 400 °C e 650 °C. Além disso, também foi observado que a estabilidade térmica dos copolímeros foi ligeiramente reduzida com o aumento da concentração de MAMO no meio de reação. Os copolímeros (PVPiMAMO10% e PVPiMAMO25%) não foram completamente degradados, indicando a formação de um material reticulado à medida em que há um aumento na incorporação de MAMO nas cadeias poliméricas.^[61] Ambas as análises (DSC e TG) indicam que os copolímeros VPi/ MAMO podem apresentar estrutura não homogênea, indicando que as cadeias de copolímeros podem apresentar um arranjo macromolecular complexo. Apesar da complexidade, espera-se a formação de cadeias de copolímero que apresentam microestrutura aleatória.

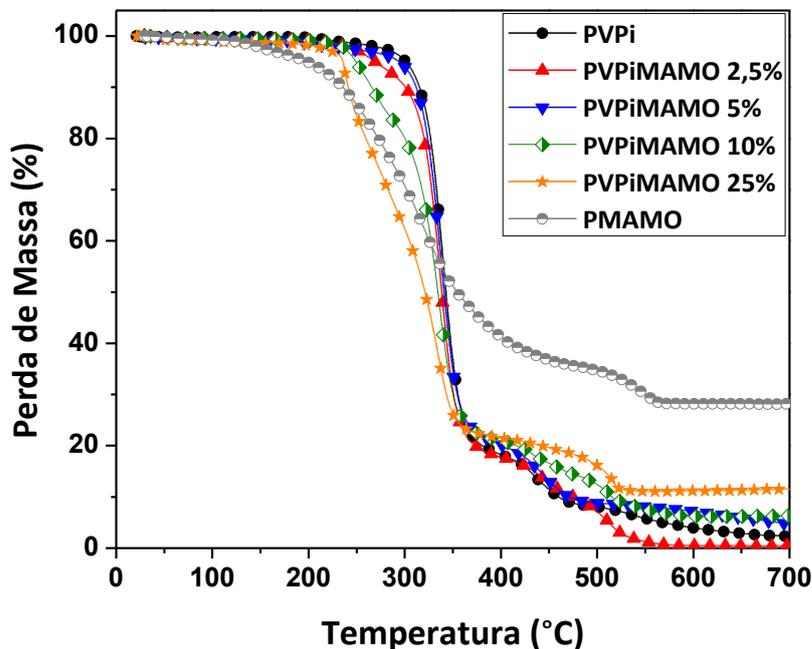


Figura 20 - Termogravimetria dos copolímeros obtidos a partir da reação entre PVPi e MAMO em processos de polimerização em Emulsão.

4.1.4 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

No presente estudo copolímeros de pivalato de vinila/oleato de metila metacrilado foram sintetizados com sucesso por meio de processos de polimerização em emulsão em batelada. De acordo com os resultados experimentais foram alcançadas, altas conversões finais e elevadas incorporações de MAMO nas cadeias do copolímero independentemente da concentração de MAMO no meio de reação. Observa-se que a incorporação de MAMO nas cadeias de copolímero diminui significativamente a temperatura de transição vítrea, indicando que essas substâncias possuem um elevado potencial para utilização como revestimentos e adesivos. As análises de GPC mostraram que ocorre um aumento da fração de cadeias poliméricas de baixa massa molar a medida em que se aumenta a concentração de MAMO, conduzindo a uma diminuição nas massas molares médias, no estreitamento da distribuição de massa molar e na redução da dispersão da massa molar.

Testes viscoelásticos, de adesão, coesão e “tack” são necessários para caracterização e avaliação das propriedades que definirão seu uso (ex. adesivos PSA). Considera-se ainda que reações de polimerização adicionais podem ser realizadas entre MAMO e outros monômeros vinílicos (estireno, metacrilato de metila, acetato de vinila, etc.), para avaliação de sua reatividade, bem como das diferentes propriedades químicas e físicas que podem ser obtidas.

5. COPOLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO DE DERIVADOS DE GLICEROL E MONÔMEROS VINILÍCOS.

5.1 COPOLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO DE ESTIRENO E n-ACILGLICEROL

5.1.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo, a funcionalização do glicerol a partir da reação de esterificação com o ácido acrílico (AA) é realizada com o intuito de obter um material que contenha sítios polimerizáveis via radicais livres, para a produção de materiais copoliméricos por meio de processos de polimerização em suspensão, emulsão ou miniemulsão e com características distintas dos disponíveis no mercado.

Nesse sentido, o uso de substâncias contendo grupos acrílicos apontam para a obtenção de uma classe de materiais adesivos conhecidos por adesivos sensíveis a pressão (PSA) e que possuem como característica principal aderência a temperatura ambiente, em diferentes tipos de superfície, sem que haja o uso de pressões superiores as que podem ser imprimidas pelo uso das mãos. Ainda em relação ao PSA, a capacidade intrínseca de se aderir a diversas superfícies é uma propriedade conhecida como “tack” e é determinada pela capacidade que do material de molhar rapidamente a superfície na qual está em contato.^[89]

Os PSA da atualidade geralmente são materiais sólidos, moles e viscoelásticos que com pequenos tempos de contato se aderem a diferentes superfícies por meio de forças de van der Waals. De forma similar a outros adesivos, eles possuem a finalidade de unir diferentes superfícies a partir de um contato em nível molecular que conduzem a pequenas forças de estresse para o processos de descolagem. Dessa forma, esse materiais são pouco utilizados como adesivos estrutrais, encontrando como principal uso a produção de fitas e etiquetas adesivas, notas “Post-It”, proteção temporária de superfícies na indústria automobilística, rótulos e fitas de embalagem para indústria de materiais consumíveis, fitas dupla face para a indústria de componentes microeletrônicos, entre outros.^[90, 91]

Os PSA são classificados essencialmente em três classes: *i)* baseado em borracha natural; *ii)* baseado em copolímeros de estireno em bloco; *iii)* baseados no uso de substâncias acrílicas ou acriladas. PSA acrílicos são materiais que geralmente

possuem baixos valores de T_g , e obtidos a partir de reações que geram copolímeros aleatórios contendo ácido acrílico na sua cadeia principal, ou espécies acrílicas que contem longas cadeias laterais (Ex: acrilato de n-butila) e espécies acrílicas cadeia lateral curta (Ex: acrilato de metila). Nota-se a presença do ácido acrílico que nas formulações para obtenção de PSA acrílicos possui a finalidade de melhorar as propriedades de adesão e de resistência as forças de tração (coesão).^[90, 92]

Cada tipo de aplicação necessita de um PSA com propriedades específicas, que geralmente são moduladas de acordo com a T_g , o \bar{M}_w , a microestrutura e a estrutura supramolecular. Nesse sentido, pensando em termos de uma estrutura molecular os PSA devem ser baseados em polímeros com T_g superiores as suas e a T_g desses materiais devem em geral ser de 25 °C a 45 °C, menor que a temperatura de uso.

Para obtenção das principais propriedades de um PSA: **i)** alta aderência a qualquer superfície; **ii)** valor de viscosidade que permite formar uma boa junta entre as superfícies; **iii)** não deixar resíduos poliméricos em caso de adesivos removíveis; **iv)** possuírem boa resitência a deformações em casos de adesivos usados em aplicações mais estruturais; é necessário que seja obtido um equilíbrio entre as propriedades de coesão e adesão que são variáveis e definem o seu uso. A obtenção desse equilíbrio é um dos principais desafios da produção de um PSA, uma vez que, o aumento de um caráter aderente geralmente vem acompanhado de uma redução dos valores de coesão, o que dificulta a produção de adesivos para a utilização em superfícies de difícil adesão como o polietileno.^[91, 93]

Dessa forma, a discussão é realizada em torno do processo de funcionalização do glicero^[11] e da copolimerização do produto obtido, macromonômero n-acilglicerol (n-ACG), com o estireno via processos de polimerização em suspensão^[94, 95] auxiliado por análises de RMN (^1H e ^{13}C)^[96] FT-IR, DSC, DTG, GPC, análises mecânicas e gravimétricas.

5.1.2 EXPERIMENTAL

Regentes Utilizados

Nas reações de síntese do macromonômero n-acilglicerol foram utilizados os seguintes reagentes: glicerol P.A. ($C_3H_8O_3$) com pureza de 99%, fornecido pela Dinâmica, ácido metanosulfônico P.A. (H_2SO_4) com pureza de 95%, fornecido pela Fluka, ácido acrílico P.A. ($C_3H_4O_2$) com pureza de 99%, fornecido pela Sigma, hidroquinona P.A. com pureza de 99% ($C_6H_4(OH)_2$), fornecida pela Vetec.

Nas reações de polimerização foram utilizados os seguintes reagentes: n-acilglicerol (n-ACG), estireno P.A. (C_8H_8) com pureza de 99%, fornecido pela Sigma, peróxido de benzoíla P.A. (PBO) ($C_{14}H_{10}O_4$) com pureza de 75 % m/m (contendo 25 % m/m de água estabilizante, com oxigênio ativo equivalente a 5 % m/m), fornecido pela Sigma, poli(álcool vinílico) (PVA, POVAL B24, gentilmente doado pela Denka), com grau de hidrólise na faixa de 86-89 %, foi usado como agente de suspensão e pureza de 99% e água destilada.

Reações de funcionalização do glicerol para obtenção do macromonômero n-acilglicerol

As reações de funcionalização foram conduzidas em um reator de fundo redondo de 350 mL sob refluxo e vácuo, equipado com um *Dean-Stark* e aquecido com um banho de óleo de acordo com a Figura 21A. O processo é realizado a partir da pesagem de glicerol e ácido acrílico em uma proporção de 1:4 em massa, respectivamente, com um procedimento experimental adaptado de Palacios et al.^[94]. Para a que a esterificação seja possível é necessária a adição de um catalisador (ácido metanosulfônico) que é utilizado em uma proporção de 10% em relação a massa total do sistema.

Devido a funcionalização ser realizada por meio da utilização de uma espécie bastante reativa (ácido acrílico) e passível de polimerização com o uso de altas temperaturas de reação (110 °C), se faz necessária a adição de um inibidor do processo de polimerização, a hidroquinona, que é previamente solubilizada no ácido acrílico em uma proporção de 2,4 % em relação a massa total dos reagentes utilizados.

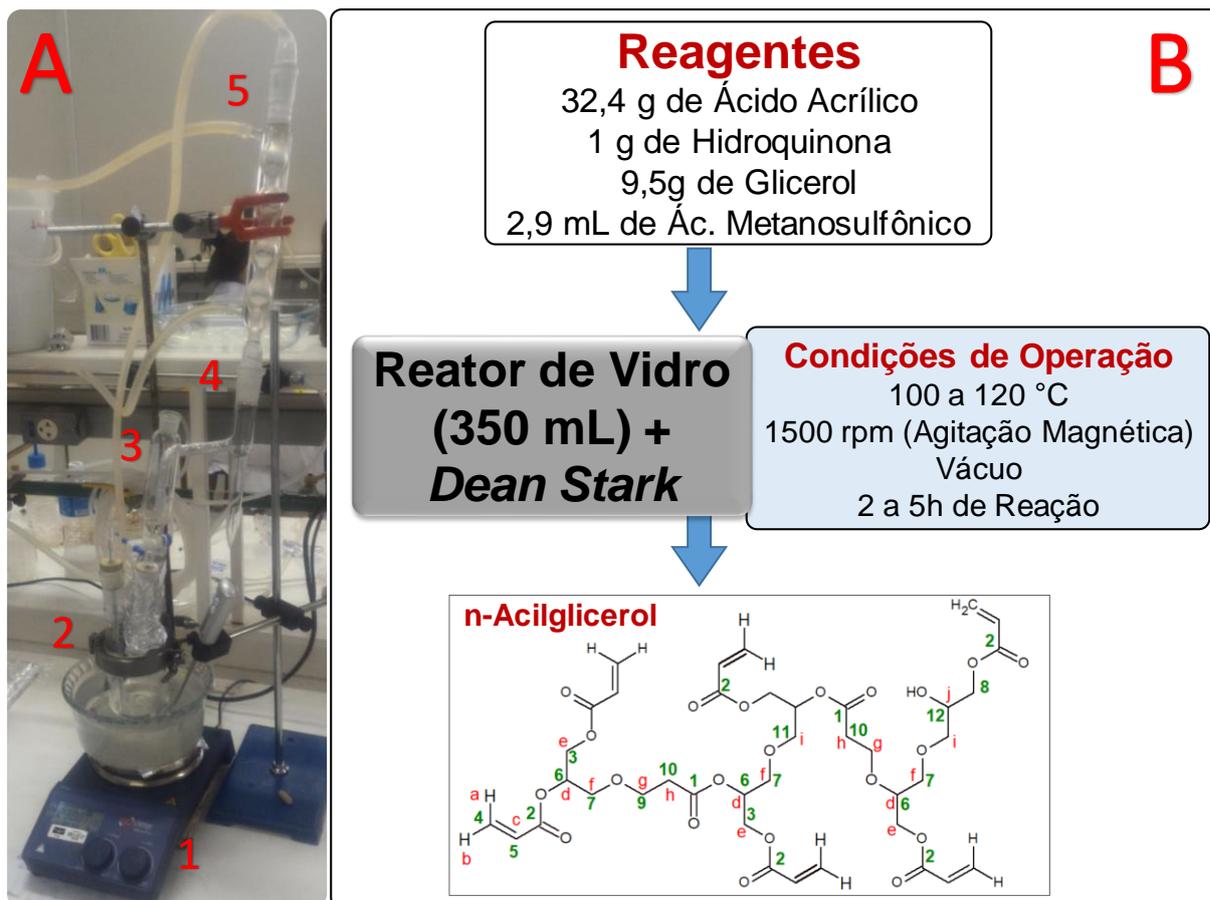


Figura 21 – (A) Aparato experimental utilizado para síntese do n-ACG. Chapa de agitação e aquecimento (1); Reator de Vidro de 350 mL (2); Funil de Adição (3); Aparato Dean-Stark (4); Condensador (5). **(B)** Fluxograma do processo de obtenção do macromonômero n-Acilglicerol (n-ACG).

Sob agitação magnética de 1500 rpm, o sistema de reação foi aquecido até a temperatura de 90 °C e o ácido metanosulfônico passa a ser adicionado de forma controlada durante um período de 10 min. Após a adição do catalisador, o sistema foi aquecido até a temperatura de reação, que variou em uma faixa de 100 °C a 120 °C, durante um período de 2 a 5 h. Durante a reação, o sistema foi submetido a uma programação regular de vácuo (-300 mmHg), em períodos de 1 minuto, visando a remoção da água formada como subproduto de reação. Após obtenção o produto (n-ACG) é armazenado em dessecador e posteriormente utilizado para copolimerizações com monômeros vinílicos.

Reações de polimerização em suspensão de estireno e n-ACG

As reações de copolimerização em suspensão de n-ACG e estireno foram conduzidas em um reator de vidro borossilicato encamisado (350 mL), acoplado a um

banho de aquecimento termostático, condensador de refluxo e agitador mecânico (IKA, RW20, Digital) de acordo com a formulação da Tabela 4 e da Figura 22.

Tabela 4 - Formulações utilizadas para os processos de copolimerização em suspensão do n-acilglicerol (n-ACG) e do estireno.

Material Polimérico	Água (g)	PVA (g)	n-ACG (g)	Estireno (g)	PBO (g)
PS	150	0,3	---	30	1,8
Poli(estireno-co-nACG) 95:5	150	0,3	1,5	28,5	1,8
Poli(estireno-co-nACG) 90:10	150	0,3	3	27	1,8
Poli(estireno-co-nACG) 85:15	150	0,3	4,5	25,5	1,8
Poli(estireno-co-nACG) 75:25	150	0,3	7,5	22,5	1,8

Inicialmente, uma solução de PVA, de concentração igual a 2,0 g·L⁻¹ foi adicionada ao reator, aquecida até 80 °C e mantida em agitação constante de 600 rpm. Após estabelecimento da temperatura inicial, a fase orgânica reativa, consistindo de 25 g das diferentes frações mássicas de uma mistura de estireno e n-acilglicerol foi adicionada ao reator e então foi adicionada a alíquota de 5 g de estireno contendo 1,8 g de peróxido de benzoíla (BPO). A reação de polimerização foi mantida a 80 °C em intervalos de tempo que variam de 6 h a 9 h.

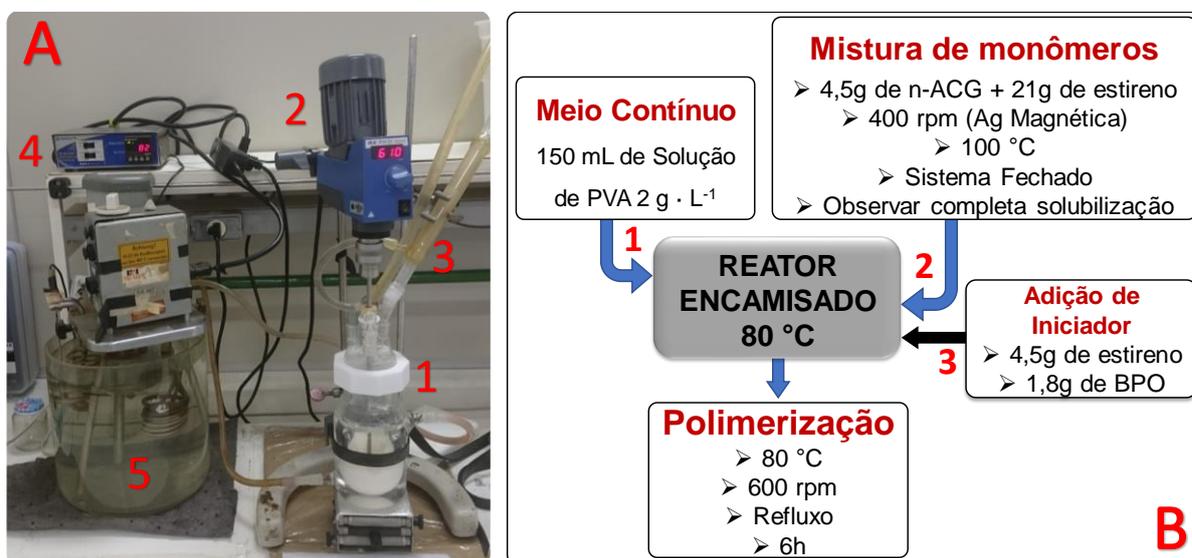


Figura 22 – (A) Sistema de polimerização utilizado para a síntese dos copolímeros. Reator de vidro encamisado (1); agitador mecânico (2); condensador (3); controlador de temperatura (4); Banho de aquecimento com circulação de água (5). (B) Fluxograma do processo de polimerização em suspensão dos copolímeros de estireno / n-acilglicerol.

Ao final do processo a massa polimérica foi removida do reator e acondicionada em recipiente para o processo de remoção do meio contínuo, e de monômeros residuais, por meio de evaporação à temperatura ambiente. Após a remoção do meio contínuo foi realizada a liofilização para remoção de espécies voláteis presentes no produto final.

O processo de mistura de estireno e n-ACG é realizado sob condições especiais, uma vez que n-ACG anidro apresenta características de sólido. A mistura foi preparada sob agitação (~500 rpm) e aquecimento (100 °C) até o momento em que o n-ACG esteja completamente solubilizado e o meio permaneça homogêneo. Por ser realizado em altas temperaturas e para que o processo de polimerização não se inicie, a massa de iniciador organossolúvel PBO foi previamente solubilizada em uma alíquota (5 g) de estireno que foi adicionada ao reator imediatamente após a adição da mistura de monômeros ao meio contínuo.

Testes mecânicos utilizando máquina de ensaios universal

Após o contato para a formação da junta, são utilizados grampos de pressão (Figura 23A) que possuem a finalidade de fixar, manter a área de contato e padronizar a espessura do filme entre as placas durante um período pré-determinado que variou de 10 a 30 min. Após o tempo de contato as placas são posicionadas no equipamento de acordo a Figura 23A e após a remoção do grampo (Figura 23B) o teste é iniciado com taxa de deslocamento de 1 mm·min⁻¹.

Os filmes foram preparados com espessuras de aproximadamente 0,1 mm. Para as 6 medidas apresentadas na Figura 43, a média e o desvio padrão das espessuras mensuradas é de 0,097 ± 0,008 mm, enquanto para as 3 medidas apresentadas na Figura 44 a média das espessuras é de 0,093 ± 0,006 mm. As espessuras de filme foram medidas, no ponto central da área de junção entre as placas, com um Micrômetro Externo Digital IP54 para medidas na faixa de 0 mm – 25 mm, precisão de 0,001 mm, da marca Digimess, a partir da diferença de espessura existente entre as placas de aço com e sem adesivo. Os principais problemas encontrados nas medidas estão relacionado as deformações das placas de aço que impedem a formação de uma junta com um filme polimérico de espessura homogênea por toda a extensão da área de contato entre as placas.

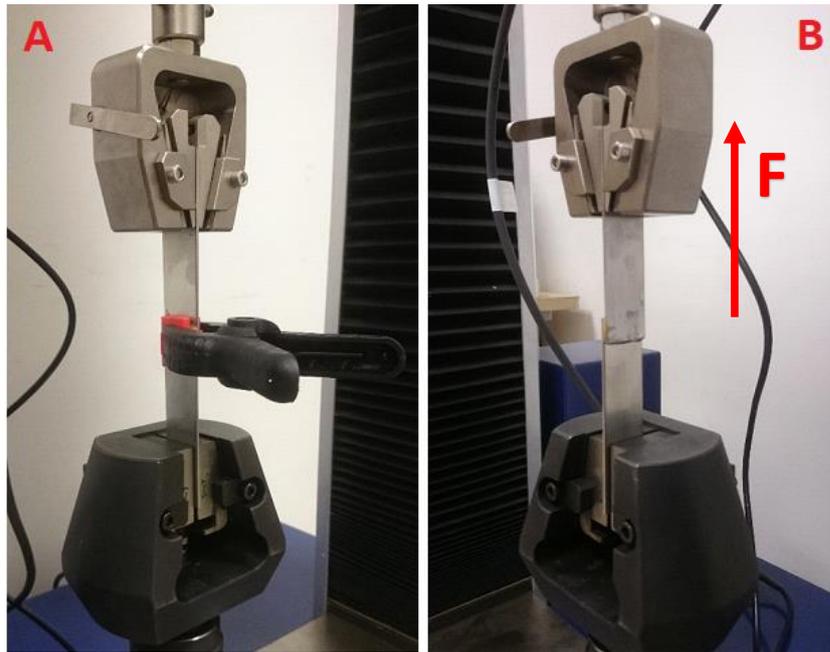


Figura 23 – Modo de montagem e posicionamento das placas de aço que foram utilizadas para os testes de cisalhamento mecânico da amostra de material adesivo. (A) Posicionamento do grampo de pressão para fixação das barras de aço (B) Momento inicial do teste de cisalhamento que ocorre imediatamente após a remoção do grampo de fixação.

5.1.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Síntese do Macromonômero n-acilglicerol (n-ACG)

O processo de funcionalização do glicerol (Figura 24) realizado com ácido acrílico em altas temperaturas (110 °C) necessita da adição de hidroquinona, que possui o papel de suprimir a reação de formação do poli(ácido acrílico).

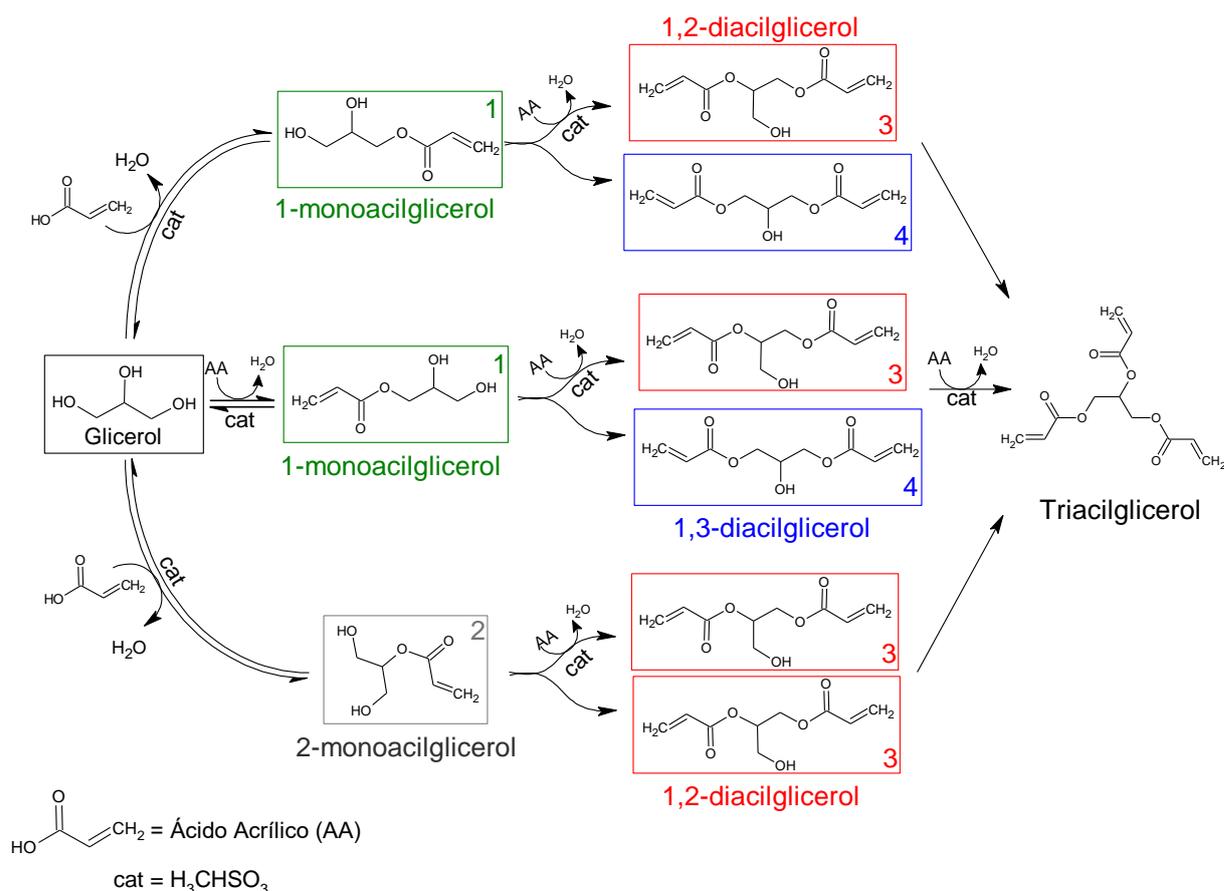


Figura 24 – Esquema de reação e possíveis substâncias que podem ser obtidas durante um procedimento para produção de triacilglicerol.

O objetivo inicial da modificação era a síntese do triacilglicerol, com sítios reativos para reações de poliadição, de acordo com o mecanismo proposto na Figura 24. No entanto, a tentativa de síntese foi realizada com o uso de um catalisador ácido não específico (ácido metanosulfônico), sendo observada em todas as sínteses a formação do macromonômero n-ACG após cerca de 2 h de reação.

Devido as grandes quantidades de hidroquinona (5600 ppm) em relação a massa de reagentes, assume-se que a poliadção de ácido acrílico não ocorreu, de tal forma que o macromônomo resulta apenas das reações entre as substâncias constituintes do material que são representadas pelas estruturas moleculares enumeradas de 1 a 4, na Figura 24.

As análises de FTIR (Figuras 25A e 26) permitiram inferir o sucesso das reações de esterificação durante a reação de produção do macromônomo n-acilglicerol (n-ACG) que é obtido a partir da reação entre as estruturas 1 – 4 (Figura 23). Tal inferência é possível pela análise de três principais regiões: entre 3900 – 1900 cm^{-1} , 1800 – 1550 cm^{-1} e 1500 – 600 cm^{-1} , que são visualizadas nos espectros Figura 25 e que foram obtidos de alíquotas que foram retiradas a cada 30 min.

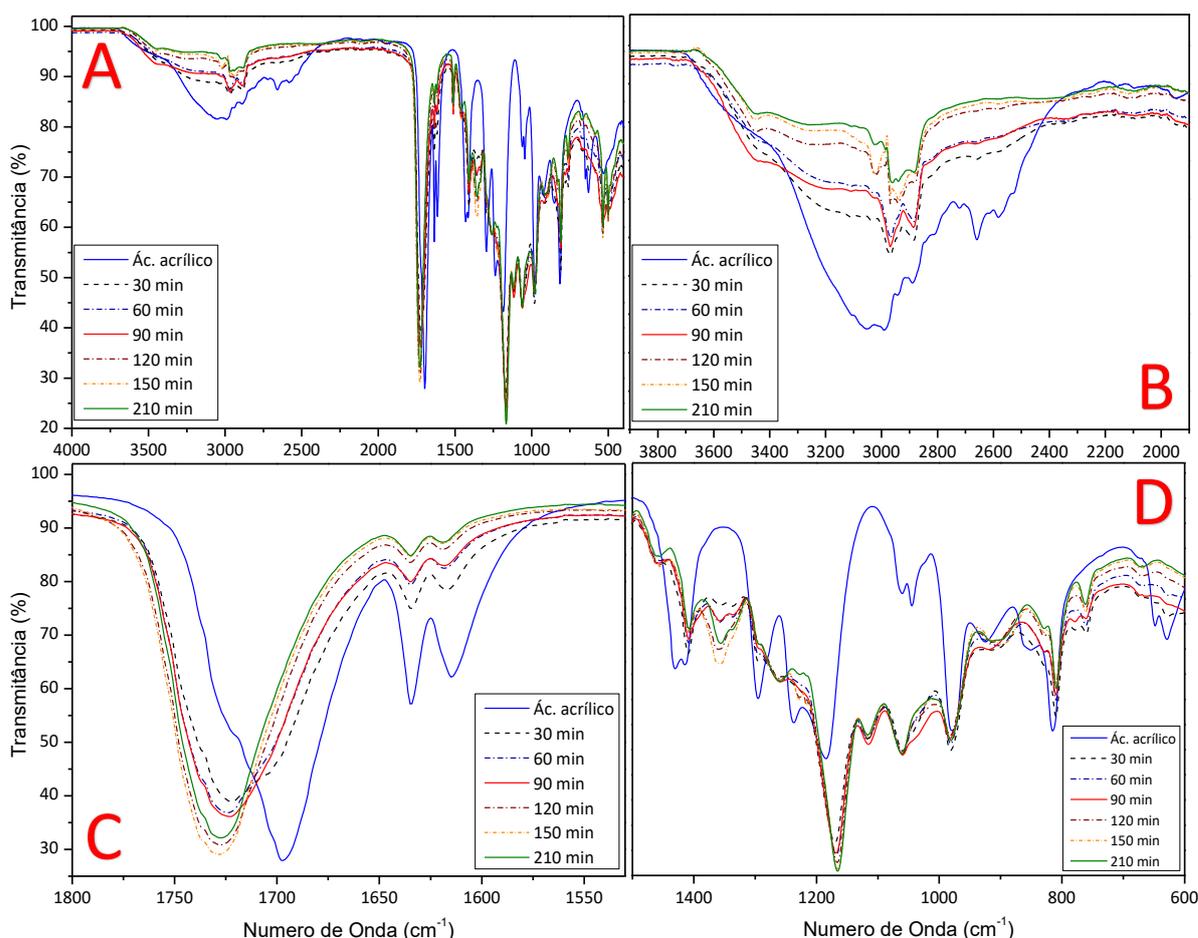


Figura 25 – (A) Espectros de FTIR das alíquotas retiradas durante a síntese do macromônomo n-ACG. (B) Expansão da faixa entre 3900 cm^{-1} a 1900 cm^{-1} (C) Expansão da faixa entre 1800 cm^{-1} a 1500 cm^{-1} (D) Expansão da faixa entre 1500 cm^{-1} a 600 cm^{-1} .

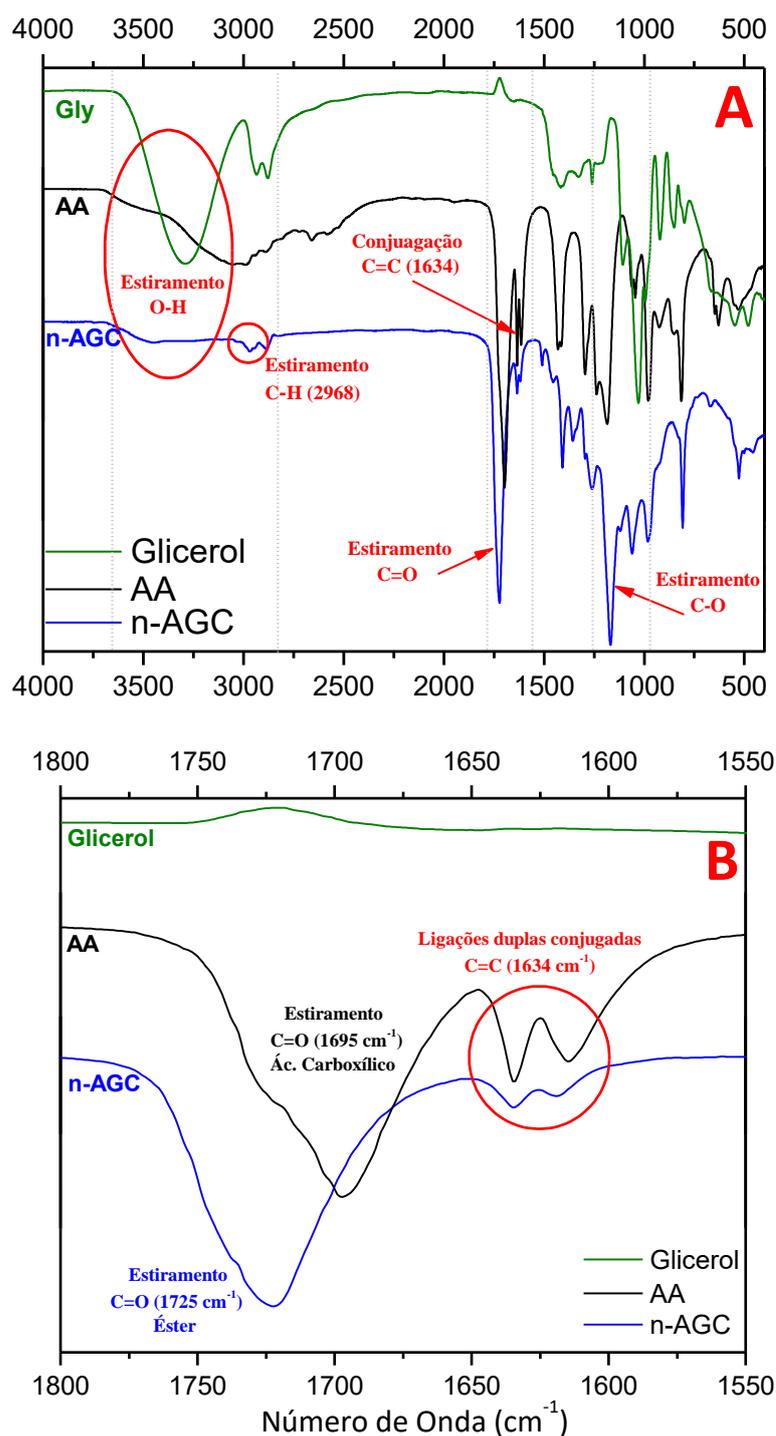


Figura 26 – (A) Espectros de FTIR-ATR dos reagentes [Glicerol e Ácido Acrílico (AA)] e do n-acilglicerol (n-ACG). (B) Expansão da área (1800 – 1550 cm^{-1}) dos espectros da Figura 26A.

O acompanhamento, via FTIR, da síntese do macromônomo foi realizado com o intuito de avaliar as mudanças espectrais e inferir sobre o sucesso da reação. Para tanto os principais modos vibracionais utilizados para caracterização do n-ACG são atribuídos de acordo com a Tabela 5. Utilizando esses dados, é possível

acompanhar a redução de intensidade da banda larga referente ao estiramento da ligação (O–H) (região de 3600 cm^{-1} – 3000 cm^{-1} , da Figura 25B), e a redução da intensidade do estiramento em 921 cm^{-1} , relativo a vibração de dobramento (O–H) fora do plano (Figura 25D) que indicam o consumo das hidroxilas presente no ácido acrílico e no glicerol (Figura 26A).

Tabela 5 - Atribuição tentativa aos grupos funcionais dos principais modos vibracionais de acordo com o espectro de n-ACG da Figura 26 A.

Número de Onda (cm^{-1})	Atribuição Tentativa
3426	ν (O–H)
1725	ν (C=OOR)
1634	ν_a (C=CCOOR)
1620	ν_a (C=CCOOR)
1411	δ H–CCOOR
1356	ρ H ₂ C–O–
1169	ν_{as} (C–C(=O)–O)
1061	ν_{as} (O–C–C)
980	ρ (H–C=C–H)
921	ρ (O–H)

A análise da região entre 1800 – 1550 cm^{-1} (Figura 25C e 26B) apresenta os estiramentos das ligações (C=O) e o estiramento da ligação (C=C) conjugada ao grupo carbonil e mostram que ocorre um deslocamento, com o tempo de reação, da banda de absorção referente ao estiramento da ligação C=O do ácido carboxílico presente no ácido acrílico, para um estiramento característico de carbonilas de éster presentes no n-ACG, de 1695 cm^{-1} para 1725 cm^{-1} , respectivamente. O deslocamento da banda em conjunto a redução de intensidade das bandas de hidroxilas é um indicativo da ocorrência da esterificação uma vez que após a reação química houve o surgimento de um estiramento referente a presença de grupos carbonil típicos de substâncias que contém o grupo éster conjugado a um grupo (C=C).

Na região entre 1500 – 600 cm^{-1} surgem os estiramentos das ligações C–O, das ligações CH₂ e das ligações C–H das insaturações conjugadas ao grupo carbonil. Nesse área encontram-se os estiramentos da ligação (C–O) de ésteres (1169 cm^{-1} e 1056 cm^{-1}) e os estiramentos dos picos relacionados a deformações fora do plano da ligação (H–C=C–H), em (980 e 808 cm^{-1}). Esses estiramentos, em conjunto com o

surgimento do pico em 1356 cm^{-1} , relacionado a vibração fora do plano de um grupo CH_2 adjacente a um grupo éter^[97, 98] apontam, respectivamente para: o sucesso da esterificação; presença dos grupos acrílicos; formação de um macromonômero a partir das reações de condensação dos grupos éster conjugados com as hidroxilas primárias e secundárias que estão disponíveis no glicerol.

Ainda na Figura 25C e 26B, observa-se a redução na intensidade das bandas de absorção referentes às insaturações ($\text{C}=\text{C}$) conjugadas ao grupo carbonil em 1634 cm^{-1} e 1620 cm^{-1} , o surgimento de diversos estiramentos correspondentes a ligações ($\text{C}-\text{O}$), entre 900 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} e a presença de um pico em $\sim 1411\text{ cm}^{-1}$ que é atribuído a deformação angular da ligação ($\text{C}-\text{H}$) em grupos CH_2 adjacentes ao grupo ($\text{C}=\text{O}$). De posse dessas informações, a formação do macromonômero pode ser explicada por meio da reação de condensação dos grupos éster que são formados no decorrer do processo de esterificação.

As Análises de GPC do macromonômero (Figura 27) mostram o perfil de separação de n-ACG e indicam a existência de uma mistura complexa de substâncias que possuem massas molares médias (\bar{M}_w) que variam de $110\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ a $7485\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Uma vez que os macromonômeros sintetizados nas reações REQ – 10 e REQ – 11 foram obtidos no mesmo tempo de reação (210 min) o aumento da massa molar média observado na região de maior massa molar pode ser atribuído ao acréscimo da temperatura que acarreta em maiores taxas de reação, que irão levar a obtenção de materiais com maiores valores de \bar{M}_w .

Os resultados expostos na Figura 27 mostram, por meio da análise da curva de distribuição acumulada, que a principal contribuição de massa molar da mistura de constituintes que formam o macromonômero, se situa na faixa de $500\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ até $10000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Esse resultado indica que o macromonômero é formado prioritariamente por oligômeros formados nas reações de condensação entre os acilglicerois presentes no meio de reacional. Além disso percebe-se que o n-ACG obtido a $110\text{ }^\circ\text{C}$ possui menor \bar{M}_w , pois apresenta menor fração de oligômeros com massa molar mais elevada ($\geq 10000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

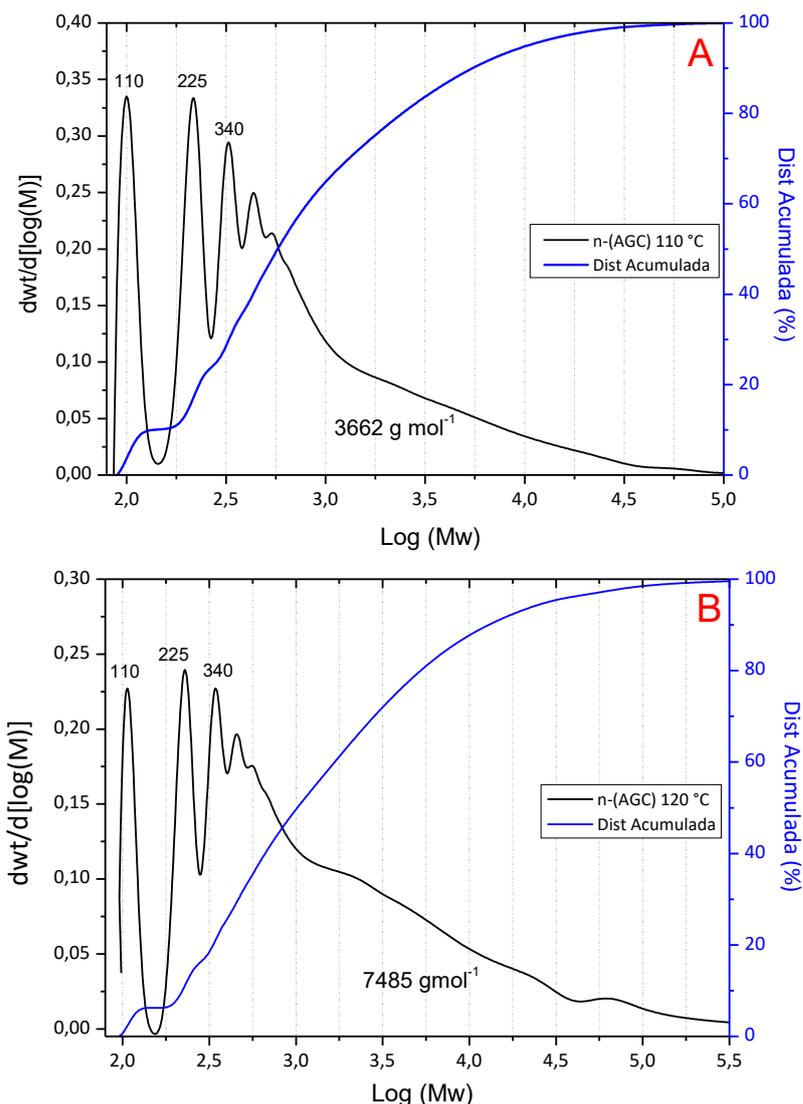


Figura 27 – Distribuição de massa molar (DMM) e distribuição de massa molar acumulada do macromônomo n-ACG obtidos em (A) a 110 °C e em (B) a 120 °C

Dessa forma, de acordo com o perfil de separação obtido por GPC, apresentado nas Figuras 27, parece razoável considerar que o macromônomo n-ACG é formado por uma mistura heterogênea de espécies reativas contendo diferentes tamanhos de cadeia. Assim, com o intuito de verificar e propor uma estrutura para os constituintes que compõe o macromônomo partiu-se para a análise via ressonância magnética nuclear (^1H RMN e ^{13}C RMN – Figuras 28A e 28B, respectivamente) obtidos em d-Propanona (D_3CCOCD_3), devido à baixa solubilidade do macromônomo em diversos outros solventes.

A partir dos espectros, de RMN de ^1H e ^{13}C (Figuras 28A-B) e dos cálculos de deslocamentos químicos (Tabela 6), que foram realizados a partir das equações e

constantes apresentados no Apêndice 1, foi possível vincular os deslocamentos químicos que são apresentados na Tabela 7 aos picos presentes nos espectros. De forma semelhante o que foi observado nas análises GPC, os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C apresentam elevada complexidade o que impossibilita a proposição de uma estrutura química representativa para o macromonômero.

Tabela 6 - Cálculos de atribuição para os deslocamentos químicos no espectro de RMN de ^1H e ^{13}C de acordo com as denominações apresentadas na estrutura molecular apresentada na Figura 28.

Experimento	Cálculos de deslocamentos químicos (ppm)
(RMN de ^1H)	$\delta_{\text{H}_a} \text{ ppm} = 5,25 + 0,56 = 5,81 \text{ ppm}$
	$\delta_{\text{H}_b} \text{ ppm} = 5,25 + 1,15 = 6,4 \text{ ppm}$
	$\delta_{\text{H}_c} \text{ ppm} = 5,25 + 0,84 = 6,09 \text{ ppm}$
	$\delta_{\text{H}_d} \text{ ppm} = 4,94 + 0,2 + 0,2 = 5,34 \text{ ppm}$
	$\delta_{\text{H}_e} \text{ ppm} = 0,23 + 3,1 + 0,68 = 4,01 \text{ ppm}$
	$\delta_{\text{H}_f} \text{ ppm} = 0,23 + 2,36 + 0,34 = 2,93 \text{ ppm}$
	$\delta_{\text{H}_g} \text{ ppm} = 0,23 + 2,36 + 0,68 = 3,27 \text{ ppm}$
	$\delta_{\text{H}_h} \text{ ppm} = 0,23 + 1,46 + 0,68 = 2,37 \text{ ppm}$
	$\delta_{\text{H}_i} \text{ ppm} = 3,94 + 0,2 + 0,2 = 4,34 \text{ ppm}$
	$\delta_{\text{H}_j} \text{ ppm} = 0,23 + 2,36 + 0,68 = 3,27 \text{ ppm}$
(RMN de ^{13}C)	$\delta_{\text{C}_1} \text{ ppm} = 166 + 11 + 3 - 5 = 175 \text{ ppm}$
	$\delta_{\text{C}_2} \text{ ppm} = 166 + 5 = 166 \text{ ppm}$
	$\delta_{\text{C}_4} \text{ ppm} = 123,3 + 6 - 1 = 128,3 \text{ ppm}$
	$\delta_{\text{C}_5} \text{ ppm} = 123,3 + 6 = 129,3 \text{ ppm}$
	$\delta_{\text{C}_3} \text{ ppm} = -2,3 + 9,1 + 9,4 + 51 = 67,2 \text{ ppm}$
	$\delta_{\text{C}_{6,6a}} \text{ ppm} = -2,3 + (9,1 * 2) + 41 + 10 = 66,9 \text{ ppm}$
	$\delta_{\text{C}_{7,7a}} \text{ ppm} = \delta_{\text{C}_9} \text{ ppm} = \delta_{\text{C}_{11}} \text{ ppm} = -2,3 + 9,1 + 9,4 + 58 = 74,2 \text{ ppm}$
	$\delta_{\text{C}_8} \text{ ppm} = -2,3 + 9,1 + 9,4 + 48 = 64,2 \text{ ppm}$
	$\delta_{\text{C}_{10}} \text{ ppm} = -2,3 + 9,1 + 30 = 36,8 \text{ ppm}$
	$\delta_{\text{C}_{12}} \text{ ppm} = -2,3 + (9,1 * 2) + 45 + 6 = 66,9 \text{ ppm}$

Tabela 7 - Deslocamentos químicos característicos do n-acilglicerol.

Experimento	Deslocamentos Químicos (ppm)
(RMN de ^1H)	$\delta_a = 5,9; \delta_b = 6,3; \delta_c = 6,1; \delta_d = 5,1; \delta_{e,j} = 4,0 - 4,5;$ $\delta_{i,g} = 3,5 - 3,9; \delta_f = 3,1; \delta_h = 2,6 - 2,7$
(RMN de ^{13}C)	$\delta_1 = 171,8; \delta_2 = 166,3; \delta_4 = 131,3; \delta_5 = 129,8;$ $\delta_{7,9,11} = 72 - 78; \delta_{3,6,8,12} = 60 - 69; \delta_{10} = 32 - 36$

Dessa forma, os cálculos de deslocamento químico (Tabela 6) foram realizados e os picos observados nos espectros (Figura 28) foram caracterizados levando em consideração as reações de esterificação entre o glicerol e o ácido acrílico e as reações de condensação que podem ocorrer entre grupos hidroxila e entre os grupos hidroxila e as ligações duplas conjugadas dos ésteres presentes na estrutura dos acilglicerois formados durante o processo de esterificação de acordo com o que é apresentado na Figura 29.

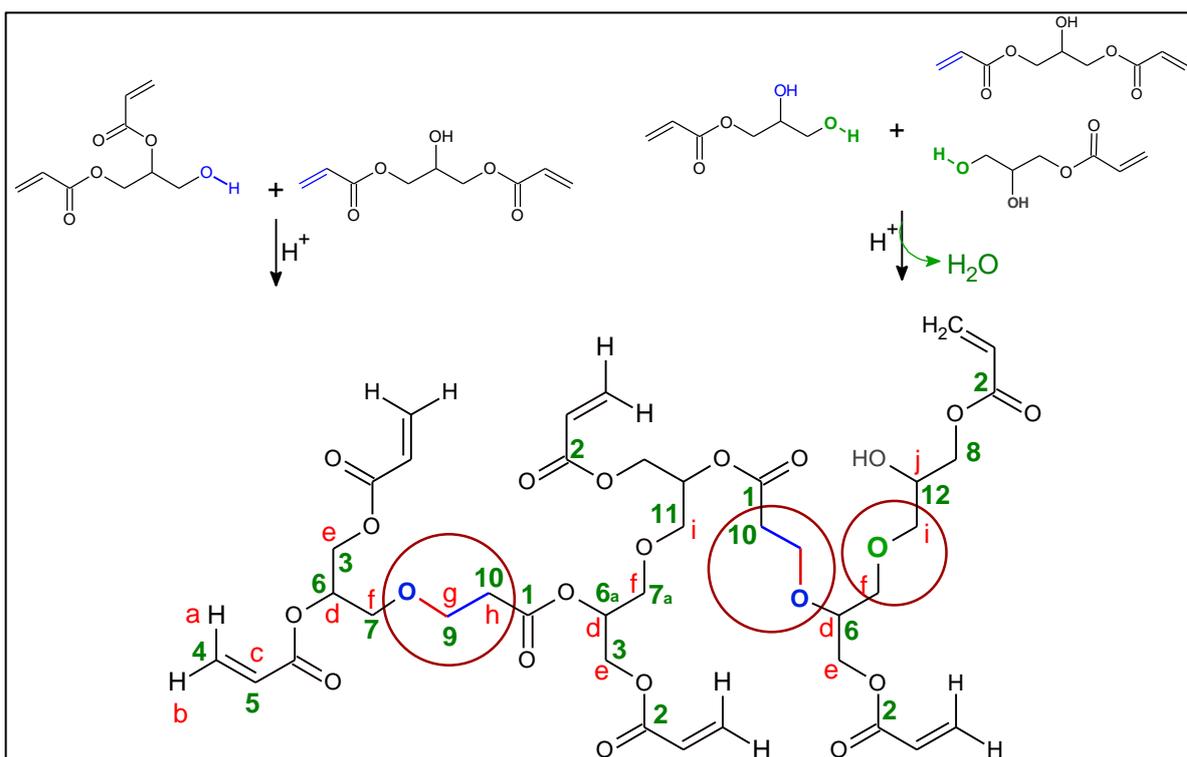


Figura 29 – Representação de uma possível estrutura molecular do macromonômero n-acilglicerol (n-ACG). A estrutura apresenta as ligações que podem ser formadas a partir das reações de condensação que ocorrem entre as substâncias obtidas no decorrer do processo de funcionalização e que são observadas no espectros de RMN. Na imagem, os números foram utilizados para vincular os carbonos da estrutura aos picos encontrados no espectro de RMN de ^{13}C da Figura 28B, enquanto as letras foram utilizadas para vincular os hidrogênios da estrutura aos picos encontrados no espectro de RMN de ^1H da Figura 28A.

Os sinais de hidrogênios e carbonos metilênicos, região ($\delta = 1,0 - 2,5$ ppm) e ($\delta = 45$ ppm), respectivamente, não são observados ou existem em baixíssimas concentrações. Esses sinais seriam provenientes dos carbonos e hidrogênios presentes na cadeia principal de um material obtido em um processo de polimerização via radicais livres e por não serem observados nota-se o efeito supressor da hidroquinona em relação a polimerização do ácido acrílico, no processo de síntese do n-ACG. Além do efeito da hidroquinona é possível notar o efeito do catalisador (ácido

metanosulfônico) que é reformado ao final da reação e se encontra presente em grandes concentrações, como mostram os deslocamentos em $\delta_H = 3,0$ ppm e $\delta_C = 39,7$ ppm, na Figura 28.

Apesar das diferenças de composição que são observadas nas análises de GPC, as curvas de DSC (Figura 30) mostram que o macromônomo n-ACG (REQ 03 – REQ 11) obtido em diferentes condições de reação (temperatura, tempo de reação e massa inicial de hidroquinona) apresentam pequenas variações no valor da temperatura de transição vítrea (T_g) que oscilam em torno de $\sim -26,5$ °C, o que indica que as variações nas condições do processo possuem pequena influência no valor da T_g dos macromônomo, o que pode significar que os n-ACG obtidos em diferentes condições experimentais, como mostra a Tabela 8 possuem estrutura química e características macroestruturais semelhantes.

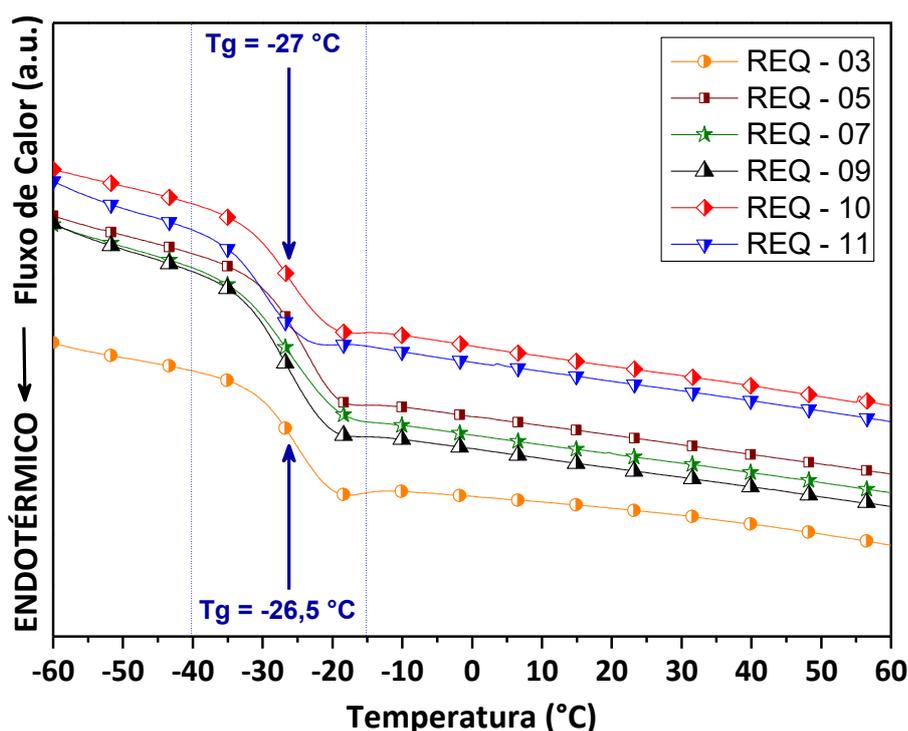


Figura 30 – Curvas de DSC de diferentes macromônomo, indicando que diferentes condições de temperatura, tempo de reação, massa de inibidor possuem pouca influência na temperatura de transição vítrea das amostras de n-acilglicerol.

Tabela 8 – Condições experimentais e T_g dos materiais obtidos nas reações de obtenção do macromonômero n-acilglicerol e utilizando 32,4 g de ácido acrílico e 9,5g de Glicerol.

Macromonômero	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Massa de Hidroquinona (g)	T_g (°C)
REQ – 03	120	180	1,0	-26,5
REQ – 05	120	270	0,5	-26
REQ – 07	120	240	0,2	-26,5
REQ – 09	120	270	0,2	-27,5
REQ – 10	120	210	1,0	-27
REQ – 11	110	210	1,0	-30

Os macromonômeros sintetizados apresentam como uma de suas principais propriedades a mudança de aspecto físico quando perdem a característica de sólido e passam para uma forma líquida de elevada viscosidade (Figura 31), a medida em que ficam expostos ao ambiente por períodos que variam de 24 h a 36 h. Dessa forma o n-ACG exige armazenamento em ambientes livres de umidade e a explicação para esse fenômeno é atribuída ao processo de solvatação que a água presente no ar atmosférico possui sobre algumas das substâncias que são formadas durante a síntese do macromonômero.

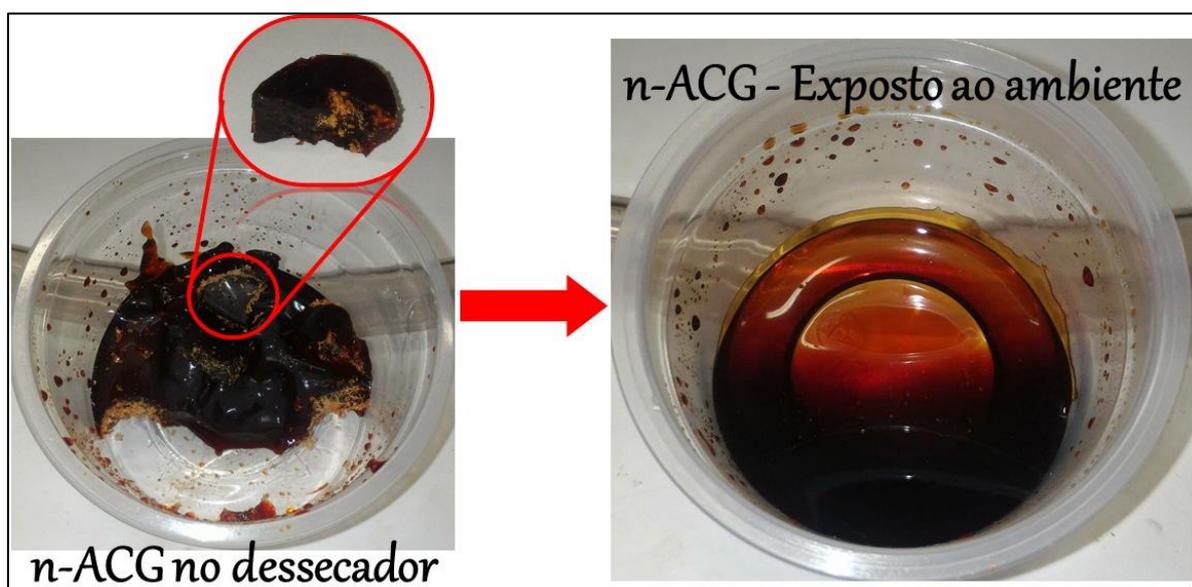


Figura 31 - Processo de solvatação do macromonômero n-acilglicerol, após ficar exposto ao ambiente por um período de 3 dias.

Após a obtenção desse material é importante salientar que o n-ACG manteve na estrutura molecular de seus principais constituintes as insaturações provenientes dos grupos acrílicos (ver Figura 29) e que podem ser utilizadas em posteriores processos de poliadição. Cabe ressaltar que a incorporação desses grupos reativos,

necessários para as polimerizações em cadeia, era o principal objetivo das reações de funcionalização do glicerol.

Processos de copolimerização em suspensão de estireno e n-acilglicerol

Os processos de copolimerização em suspensão do macromonômero n-ACG com o estireno, foram iniciados visando a incorporação de uma matriz proveniente de fontes renováveis e com o intuito de sintetizar materiais termoplásticos com valores de T_g intermediários entre o poliestireno (~ 100 °C) e o n-ACG (~ -27 °C).

Os copolímeros - poli(estireno-co-n-acilglicerol) - obtidos pelos processos de polimerização em suspensão apresentam diferentes propriedades, a medida em que ocorre o aumento da fração de n-ACG nas cadeias poliméricas. Nesse sentido, nas condições de reação utilizadas, os copolímeros contendo frações de até 15% em massa de n-ACG são obtidos na forma de partículas micrométricas que variam em tamanho na faixa de 850 μm a 120 μm . Já nos materiais obtidos com frações de n-ACG superiores a 15%, ocorrem drásticas mudanças nas propriedades que levam ao desaparecimento das partículas, gerando massas poliméricas que exibem propriedades como adesão e coesão, e que os diferenciam dos demais, indicando um potencial para uso na área de materiais adesivos.

As reações de polimerização em suspensão de n-ACG e estireno, e o controle das propriedades dos copolímeros requerem uma série de cuidados, como: *i)* n-ACG exige armazenamento em ambientes livres de umidade. *ii)* a mistura dos monômeros não ocorre a temperatura ambiente e a solubilização de n-ACG em estireno é realizada com agitação e em elevadas temperaturas (~ 100 °C), impedindo a mistura prévia do iniciador (PBO), que sofre cisão homolítica a partir de sua decomposição térmica; *iii)* necessidade de utilização de elevadas concentrações de hidroquinona na síntese de n-ACG e que podem influenciar drasticamente na cinética da copolimerização, principalmente no início da reação.

Curvas de conversão da polimerização em suspensão foram obtidas utilizando n-ACG exposto ao ar atmosférico por 24, 48 e 72 h. Percebe-se uma redução na solubilidade de n-ACG em estireno a medida em que ocorre um aumento de sua exposição ao ambiente, o que resulta em um aumento da concentração de água na

estrutura do macromônomo. Além disso as curvas de conversão mostram que o processo de solvatação possui influência direta na cinética e na conversão final de processos de polimerização que foram realizados com 15% em massa de n-ACG (Figura 32).

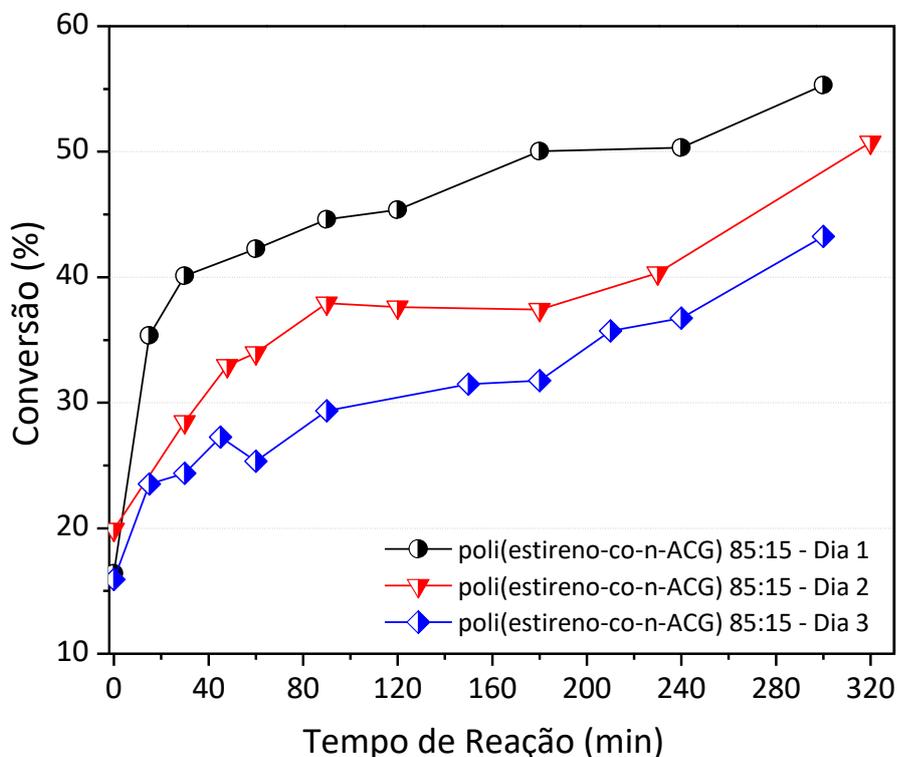


Figura 32 – Perfil de redução da conversão e da taxa de reação em função do período de tempo em que a amostra de n-ACG permaneceu exposta ao ambiente.

A Figura 33 ilustra os perfis de conversão do poliestireno e das reações contendo 5%, 10% e 15% em massa, como fração inicial de n-ACG. Com a análise das curvas percebe-se que o aumento da concentração de n-ACG acarreta em redução na conversão final, de ~ 92% para o poliestireno para valores em torno de 80%, nas reações de obtenção dos materiais poli(estireno-co-n-ACG) contendo 5%, 10% e 15% de fração mássica inicial de n-ACG.

A curva de conversão da amostra poli(estireno-co-n-ACG) 95:5 mostra o efeito gerado pelo consumo dos radicais de iniciador em sua reação com o inibidor, uma vez ocorre um atraso no início do processo e que conversões poliméricas similares (~80%) ao observado para o poliestireno (120 min) só serão observadas em tempos superiores de reação, aproximadamente 180 min para o poli(estireno-co-n-ACG) contendo 5 e 10% de n-ACG e de 300 min para a amostra poli(estireno-co-n-ACG) 85:15.

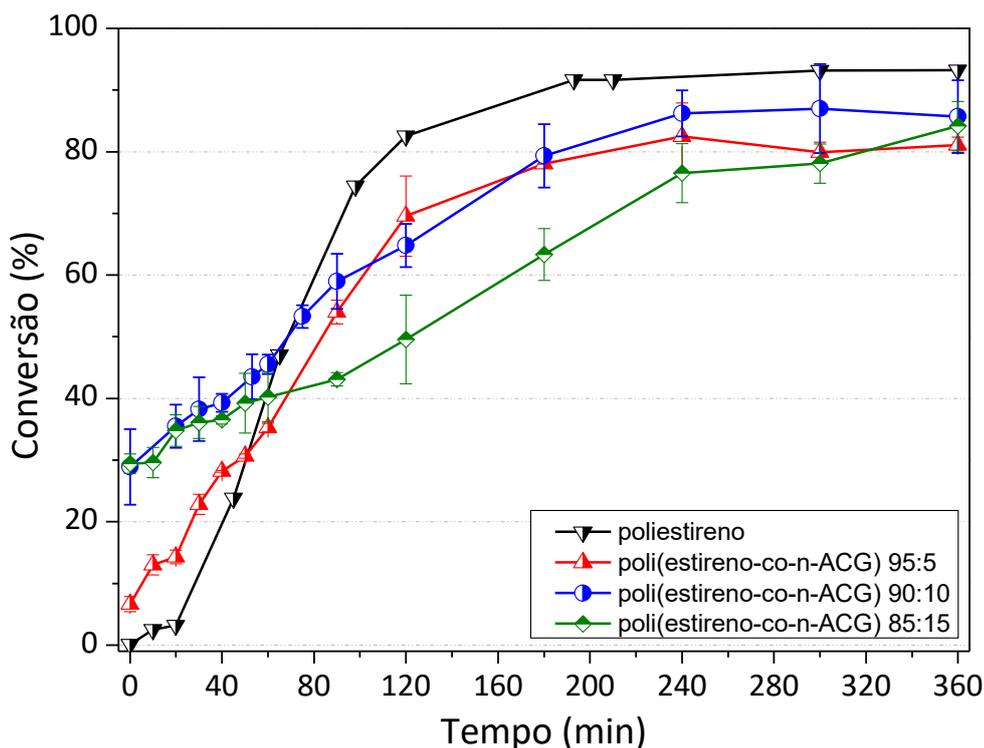


Figura 33 - Perfil de conversão da reação para obtenção do Poliestireno e das reações de copolimerização de Estireno e n-ACG, contendo 5%, 10% e 15% (m/m) de n-ACG no início do processo.

A redução da taxa de polimerização e do rendimento global, a medida em que ocorre um aumento da fração de n-ACG (Figura 33) podem ser explicadas pois as reações foram realizadas utilizando a mesma quantidade de iniciador. O aumento da fração de n-ACG conduz a um aumento da concentração de hidroquinona presente no sistema que acarreta em redução da fração de radicais livres disponíveis para reação.

A Figura 33 apresenta um comportamento anômalo em relação à conversão nos pontos iniciais (0 min e 5 min). Percebe-se que ocorre um aumento nos valores das conversões iniciais (0,5% no poliestireno, 8% para a amostra poli(estireno-co-n-ACG) 95:5, 27% para a reação poli(estireno-co-n-ACG) 90:10 e ~28% na reação poli(estireno-co-n-ACG) 85:15 à medida em que há um aumento da fração mássica de n-ACG que foi alimentada. Esse comportamento é atribuído à presença de macromônomo residual e que ao contrário do estireno, não é removido da cápsula de pesagem após o processo de secagem que ocorre a 60 °C.

Durante os experimentos foram obtidas partículas esféricas com diferentes morfologias, caracterizada por uma estrutura porosa. Percebe-se que a obtenção de

partículas com estrutura porosa (Figura 34A), para uma mesma composição de monômeros depende, em todos os casos, do tempo do contato que a fase dispersa (monômeros) possui com o meio contínuo (solução de PVA 2 g·L⁻¹) antes da adição da fração de estireno que contém o iniciador (PBO) do processo de polimerização.

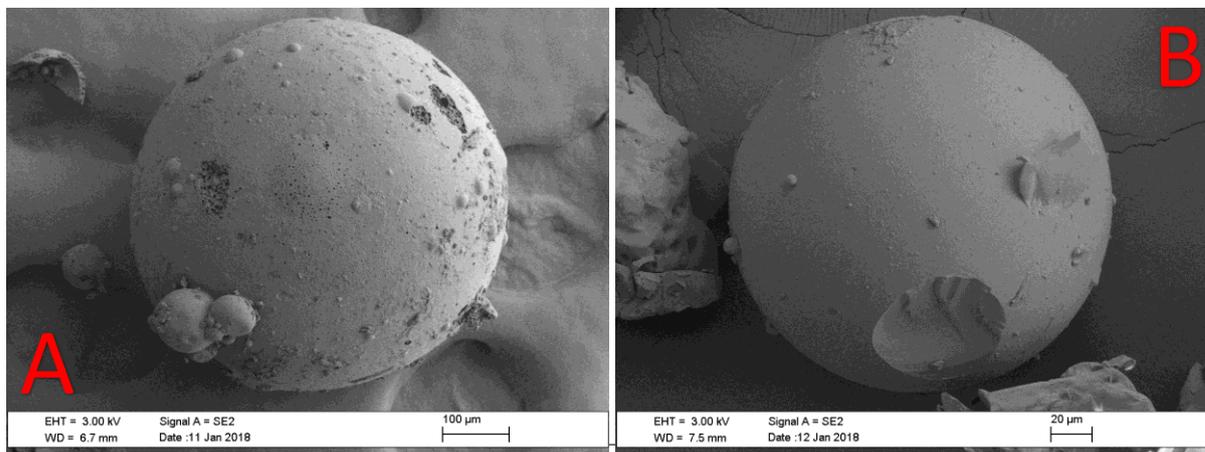


Figura 34 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das partículas do copolímero, poli(estireno-co-n-acylglicerol), com composição de monômeros de 10% de n-ACG e de 90% de estireno. **(A)** Micrografia de uma partícula obtida após o tempo de contato de 5 min da fase dispersa com a fase contínua. **(B)** Micrografia de uma partícula polimérica obtida com adição da alíquota de estireno e BPO imediatamente após a adição da mistura de estireno e n-ACG ao reator.

Os copolímeros com diferentes frações de n-ACG e que foram obtidos com tempo de contato de 5 min entre as fases, apresentam partículas com estruturas porosas em uma faixa micrométrica que varia de 120 µm a 850 µm e que podem ser visualizadas por meio das imagens de MEV apresentadas nas Figuras 35 a 37. É importante enfatizar que as partículas poliméricas porosas são obtidas sem o uso de agentes porogênicos clássicos, como hexano, tolueno, heptano, entre outros.^[99]

Para explicar a presença de uma estrutura porosa levamos em consideração a afinidade que a mistura de estireno e n-ACG possui pela água que está presente em grande quantidade no meio contínuo do sistema de polimerização. Nesse caso, a formação dos poros pode ser elucidada pelo efeito diluente da água que é separada da fase orgânica a medida que estruturas reticuladas são formadas no momento em que ocorre a transição de fases, caracterizada pela mudança de um estado de viscosidade elevada para um estado onde predomina a fase gel dentro das partículas poliméricas sem a presença de solvente (agente porogênico). Dessa forma, após segregação de fases, a água retida no interior das partículas é liberada e a estrutura

porosa que é formada se mantém até o fim da polimerização.^[99-101]

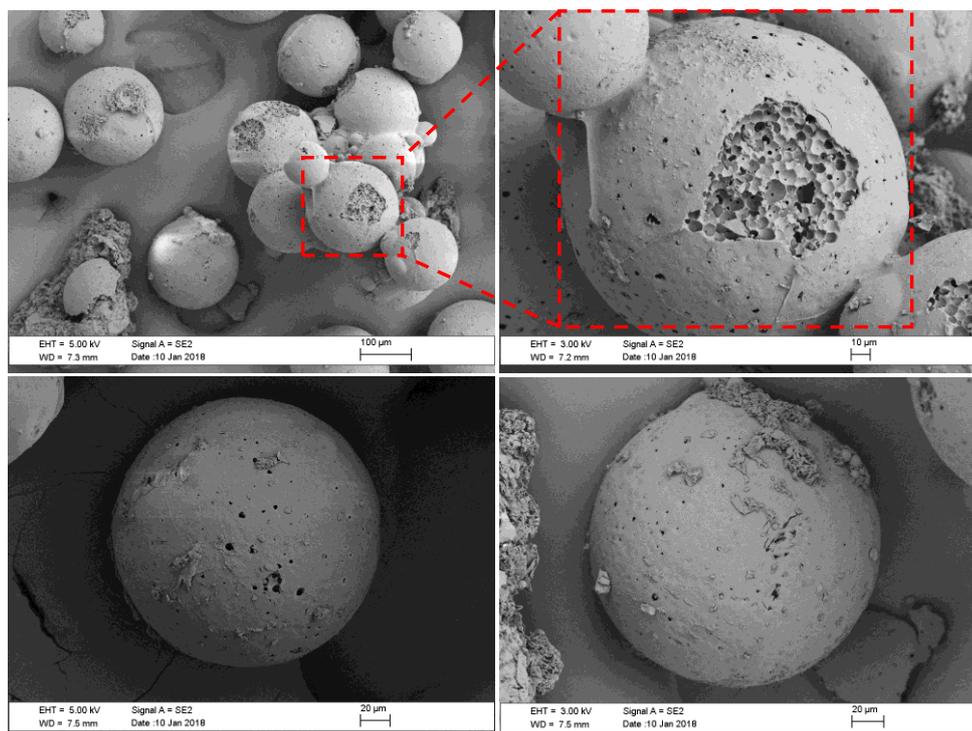


Figura 35 – MEV das partículas poliméricas com composição monomérica de 5% de n-ACG e 95% de estireno. As micrografias evidenciam as estruturas porosas que são obtidas ao final do processo de polimerização em suspensão.

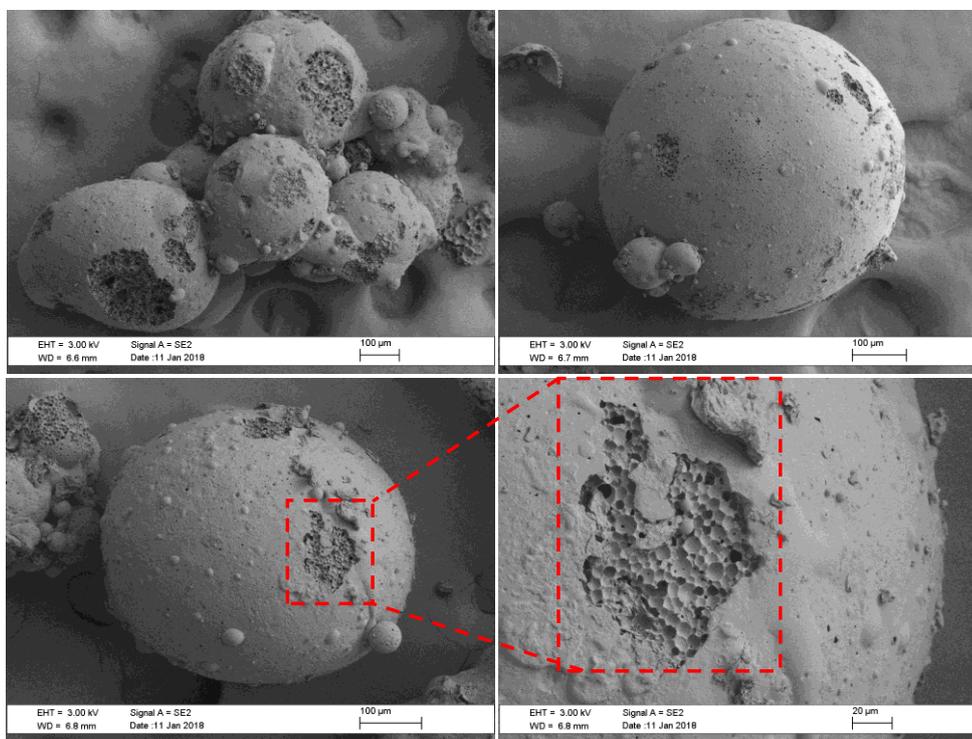


Figura 36 – MEV das partículas poliméricas com composição monomérica de 10% de n-ACG e 90% de estireno. As micrografias evidenciam as estruturas porosas que são obtidas ao final do processo de polimerização em suspensão.

A obtenção dos poros também é explicada por meio da estrutura química (Figura 29) que é apresentada pelos constituintes do macromonômero. Esses, por apresentarem diversos sítios para reação (macromonômero multifuncional), podem formar cadeias ramificadas ou ainda agir com uma agente reticulante que favorece a formação de uma complexa estrutura tridimensional.

A inferência da obtenção de um polímero reticulado é baseada na baixa solubilidade dos copolímeros poli(estireno-co-n-acilglicerol) em diferentes solventes, tanto polares (acetona, acetonitrila, clorofórmio entre outros) quanto apolares (hexano, ciclohexano, entre outros). Dessa forma, cabe salientar que a presença de uma maior concentração de monômero multifuncional ($\geq 15\%$ de fração mássica de n-ACG), além de conduzir a obtenção de partículas poliméricas com maior volume de poro (Figura 34) acarreta também na formação de polímeros com superfícies rugosas e com propriedades adesivas.

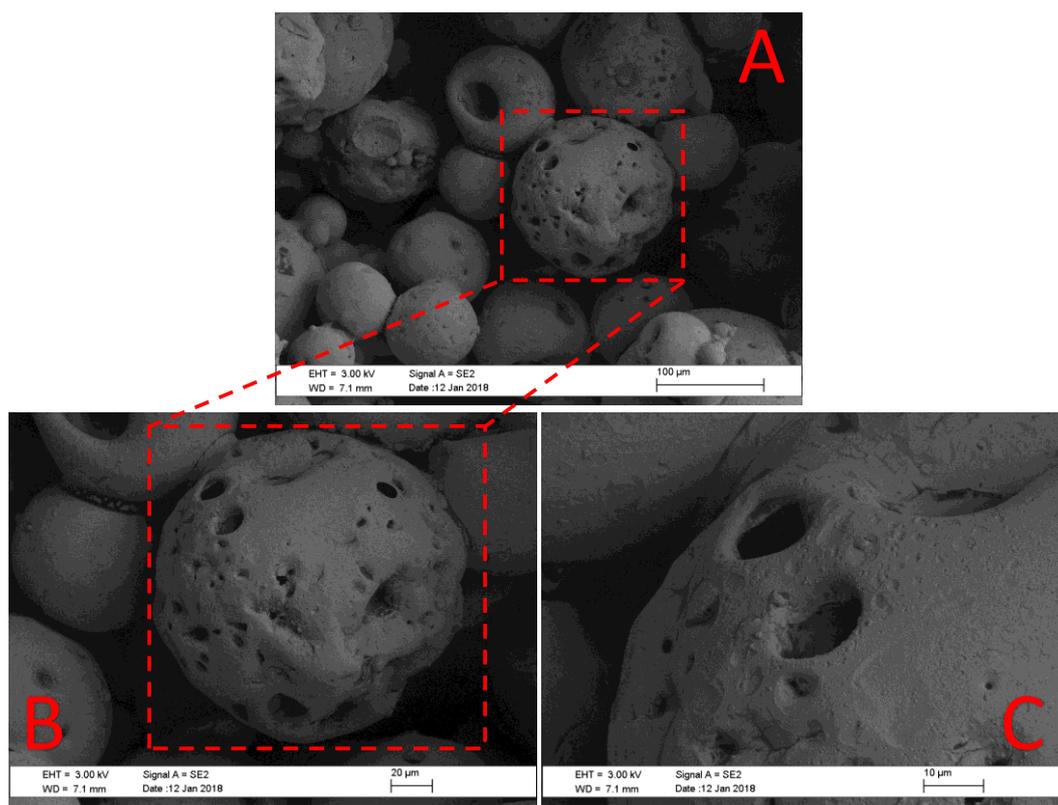


Figura 37 - Micrografias (MEV) das partículas poliméricas com composição monomérica de 15% de n-ACG e 85% de estireno. As micrografias evidenciam, a partir da expansão (Figuras 37B-C) da partícula marcada na Figura 37A, as estruturas porosas que são obtidas ao final do processo de polimerização em suspensão.

Os copolímeros, poli(estireno-co-n-acilglicerol), obtidos com diferentes composições de n-ACG, foram avaliados por ressonância magnética nuclear de

hidrogênio, com o intuito de verificar se n-ACG foi incorporado a estrutura do material bem como sua fração nas cadeias poliméricas. Cabe salientar que a solubilidade desses materiais é limitada em d-clorofórmio (CDCl_3), e que para análises em amostras com maior teor de n-ACG é necessário o uso de DMSO deuterado ou ainda da técnica de RMN de ^{13}C de materiais sólidos (Figura 38). O efeito relacionado a solubilidade é um indicativo da existência de uma maior concentração de material reticulado a medida em que ocorre o aumento da fração de n-ACG nas cadeias poliméricas.

Foram realizadas análises de RMN-CPMAS de ^{13}C (Figura 38) dos polímeros porosos que apresentam baixa solubilidade em solventes polares como: clorofórmio, DMSO, acetonitrila, acetona, entre outros. O surgimento dos picos em ($\delta = 176.6$ e 172 ppm) para a amostra poli(estireno-co-n-ACG) 90:10 e em ($\delta = 176.8, 172.2$ e $166,5$ ppm) para a amostra poli(estireno-co-n-ACG) 85:15, a medida em que ocorre o aumento da fração inicial de n-ACG, permite inferir sobre sua incorporação as cadeias poliméricas, uma vez que esses picos estão relacionados a presença grupos carbonílicos que são provenientes dos constituintes de n-ACG.

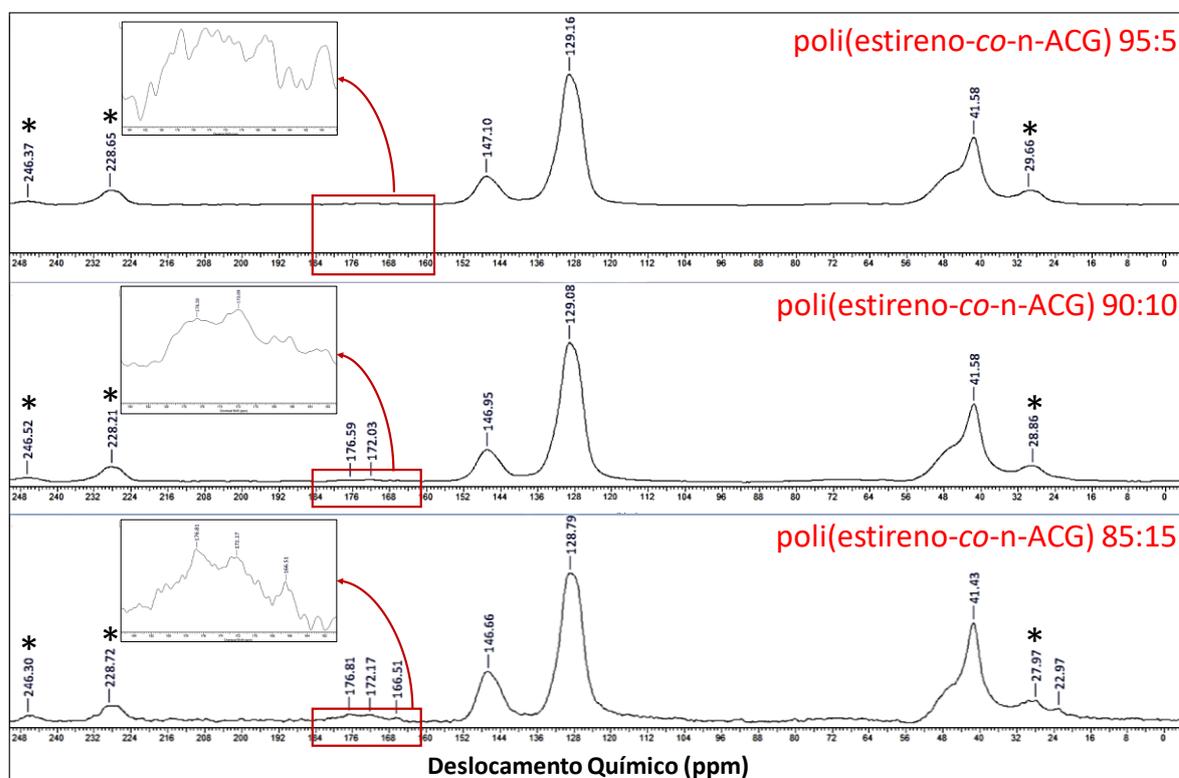


Figura 38 – Espectros de RMN-CPMAS de ^{13}C dos materiais contendo 5, 10 e 15% de fração de n-ACG.

Além disso, polímeros não porosos que apresentam maior solubilidade e permitem o ensaio em RMN de líquidos foram analisados e a partir dos espectros RMN de ^1H (Figura 39) é possível avaliar a porcentagem de incorporação de n-ACG a matriz polimérica por meio da Equação 9 que correlaciona a concentração de hidrogênios com deslocamentos químicos específicos de cada monômero e sem sobreposições que possam interferir de forma significativa nos cálculos realizados.

$$\chi_{n\text{-ACG}} = \frac{5I_{\text{H Carb}\alpha}}{5I_{\text{H Carb}\alpha} + 2I_{\text{fenila}}} \quad (9)$$

As respectivas frações de monômeros encontradas para os copolímeros podem ser visualizadas na Tabela 9, onde a região $[\delta = 2 - 2,8 \text{ ppm (cor verde)}]$ é relativa aos hidrogênios metilênicos ligados ao carbono alfa ao grupo carboxil do n-ACG, enquanto a região $[\delta = 6,75 - 7,30 \text{ e } 6,85 - 7,22 \text{ ppm (cor azul)}]$, corresponde aos hidrogênios metínicos ligados ao grupo benzila do estireno, como ilustrado na Figura 39.

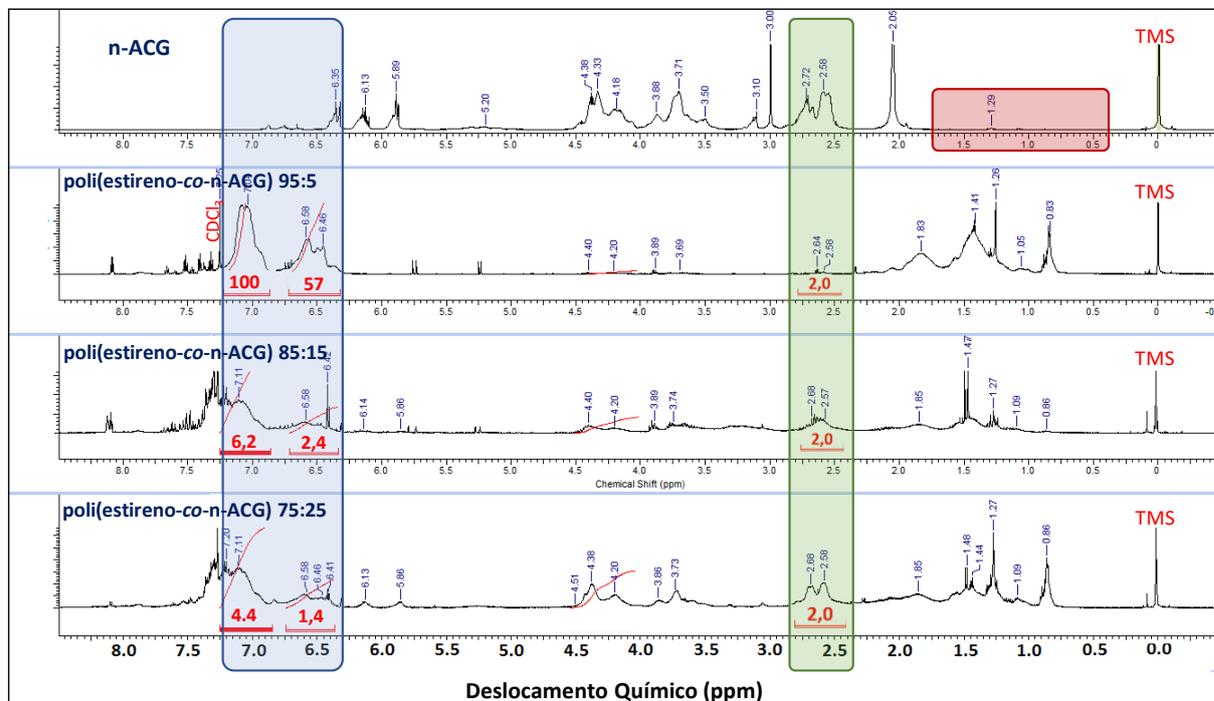


Figura 39 – Espectros de RMN de ^1H dos copolímeros poli(estireno-co-n-acilglicerol) e do macromonômero n-ACG, indicando a formação dos copolímeros bem como os intervalos e as integrais que são utilizados para o cálculo da fração de monômeros no produto final. Em azul se encontram hachurados os hidrogênios relativos ao anel aromático relativos ao estireno, em verde são relacionados os hidrogênios metilênicos ligados ao carbono alfa ao grupo carboxil do n-ACG e a área em vermelho é utilizada para evidenciar que não há a formação de cadeias poliméricas via reações de poliadicação durante síntese de n-ACG.

Tabela 9 – Fração de monômeros presente nas cadeias dos copolímeros obtidos, a partir da reação entre n-ACG e estireno, em relação as frações alimentadas. Temperaturas de transição vítrea (T_g) dos polímeros obtidos.

<i>Amostras</i>	<i>Fração n-ACG (mol%)</i>	<i>Fração Estireno (mol%)</i>	<i>Conversão (%)</i>	<i>T_g (°C)</i>
<i>Poliestireno</i>	-----	100	90	93
Poli(estireno-co-nACG) (95:5)	3	97	90	72
Poli(estireno-co-nACG) (90:10)	17	83	83	58
Poli(estireno-co-nACG) (85:15)	35	65	80	14
Poli(estireno-co-nACG) (80:20)	-----	-----	68	-22
Poli(estireno-co-nACG) (75:25)	43	57	60	---
<i>n-ACG</i>	100	-----	-----	-27

Quantidades superiores de n-ACG, em relação a fração inicial que foi alimentada, são observadas no produto final. Os dados de composição apresentados na Tabela 9 indicam uma incorporação preferencial do n-ACG principalmente quando sua composição na alimentação é superior a 10% em massa. Estudos adicionais precisam ser realizados com o intuito de determinar a evolução da composição dos copolímeros ao longo do tempo, o que permitirá definir com maior clareza a espécie mais reativa. Aqui, o estudo via RMN se torna bastante complicado uma vez que os copolímeros obtidos possuem baixa solubilidade em grande parte dos solventes. Dessa forma, o uso de técnicas como FTIR para a análise *on-line* do processo de polimerização surge com grande potencial devido a capacidade de acompanhar o consumo e o surgimento de substâncias e materiais no meio de reação.

Percebe-se ainda, por meio do surgimento dos picos relacionados a presença de hidrogênios adjacentes as ligações duplas, ($\delta_b = 5,89$ ppm; $\delta_c = 6,13$ ppm), que o aumento da fração de inicial de n-ACG acarreta em uma maior concentração de macromonômero residual ao final do processo de polimerização. Esse aumento vem associado a uma redução da conversão global (Tabela 9) que pode ser explicada de forma a análoga a redução da taxa de reação que ocorre devido ao consumo adicional de iniciador a partir do aumento da quantidade de hidroquinona presente no sistema.

Análises térmicas (DSC e TG) foram realizadas com a finalidade de avaliar a temperatura de transição vítrea e a estabilidade térmica dos copolímeros. As Figuras 40A-C são referentes, respectivamente, a termogravimetria, 1^a derivada da

termogravimetria (DTG) e expansão da região indicada na Figura 40B dos copolímeros poli(estireno-co-n-acilglicerol).

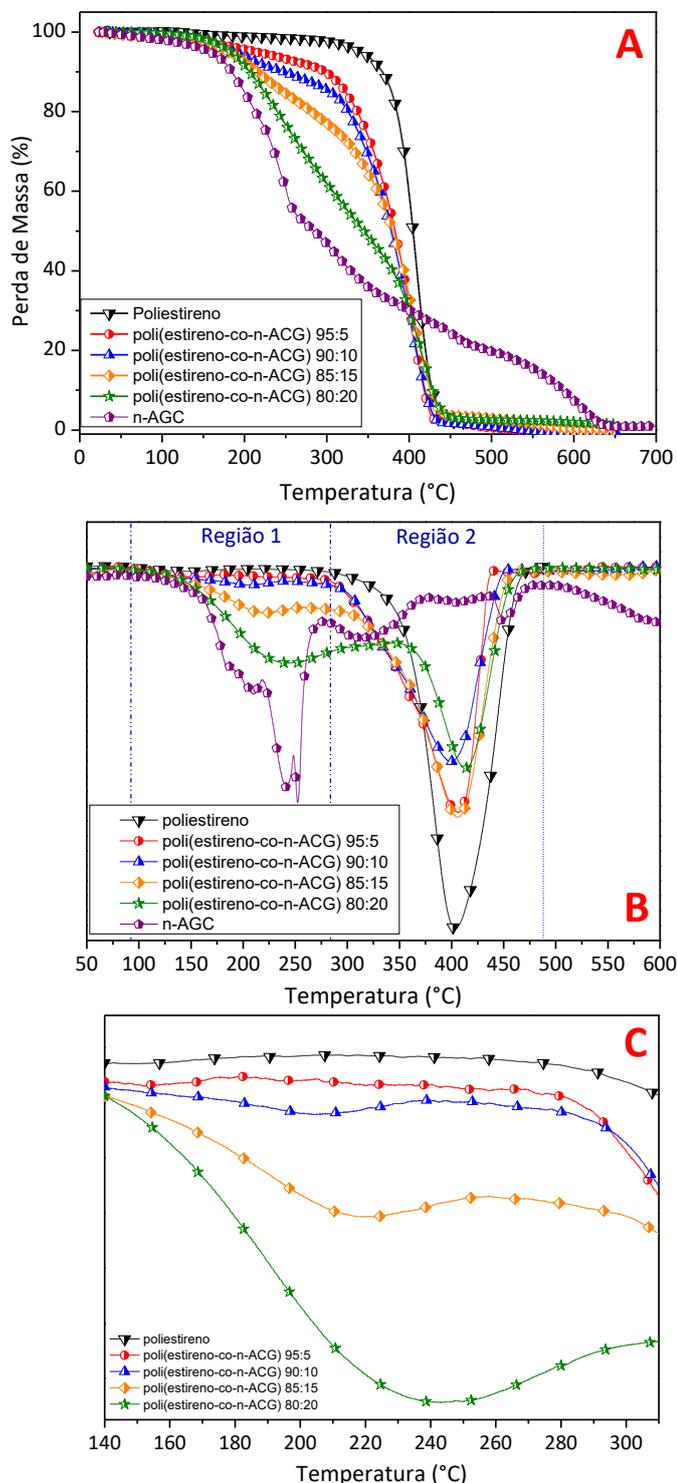


Figura 40 – (A) Análises de termogravimetria (TG) dos materiais obtidos via polimerização em suspensão (poliestireno, macromonômero n-ACG e dos copolímeros, poli(estireno-co-n-ACG), com fração mássica inibial de 5% a 20% de n-ACG). (B) Gráfico da derivada 1ª evidenciando as principais regiões e eventos de transição térmica dos materiais analisados na Figura 40A. (C) Expansão da região 1 da Figura 40B que evidencia o primeiro sinal de transição que começa a ser observado em amostras contendo 10% de fração alimentada de n-ACG.

A Figura 40A mostra que ocorre uma redução da estabilidade térmica a medida em que há um aumento da fração de n-ACG. Além disso, ambos TG e DTG indicam a formação de um material heterogêneo devido à presença de duas regiões distintas que apresentam diferentes taxas de degradação térmica (Figura 40B) e que podem ser nitidamente observadas a partir das amostras que foram sintetizadas com frações mássicas $\geq 10\%$ de n-ACG. (Figura 40C)

No entanto, o principal pico de degradação (mais intenso) se mantém em torno de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, o que permite inferir a presença do poliestireno. Observa-se ainda uma grande redução na temperatura inicial de degradação de térmica, de $\sim 140\text{ }^{\circ}\text{C}$, que varia de $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ no poliestireno para $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ em poli(estireno-co-n-ACG) – 75:25, indicando que o aumento da concentração de n-ACG nas cadeias poliméricas acarreta em uma redução da estabilidade térmica que vem acompanhada de uma grande redução nos valores T_g (ver Tabela 9). As temperaturas de degradação dos copolímeros são indicadas na Tabela 10.

Tabela 10 – Temperatura iniciais e finais de degradação térmica, obtidas a partir dos gráficos de DTG, dos copolímeros poli(estireno-co-n-ACG)

Amostras	Temperatura de degradação térmica ($^{\circ}\text{C}$)			
	Região 1		Região 2	
	T_{ini}	T_{fin}	T_{ini}	T_{fin}
poliestireno	---	---	280	490
poli(estireno-co-n-ACG) 95:5	---	---	200	445
poli(estireno-co-n-ACG) 90:10	140	240	245	445
poli(estireno-co-n-ACG) 85:15	140	260	265	470
poli(estireno-co-n-ACG) 80:20	140	350	355	480
n-ACG			280	380
	140	280	380	440
			440	480

As curvas de DSC (Figura 41) mostram que os valores de T_g variam de $\sim 93\text{ }^{\circ}\text{C}$ para o poliestireno, $\sim 72\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a amostra poli(estireno-co-n-ACG) 95:5, $\sim 58\text{ }^{\circ}\text{C}$ para o poli(n- estireno-co-n-ACG) 90:10 e $\sim 14\text{ }^{\circ}\text{C}$ para o poli(estireno-co-n-ACG) 85:15, enquanto a T_g observada para o n-ACG é de aproximadamente $-27\text{ }^{\circ}\text{C}$. A redução nos valores da T_g em relação ao valor para o poliestireno pode ser explicada pela incorporação de um monômero volumoso que acarreta na formação de

estruturas ramificadas que quando presente nas estruturas poliméricas levam a um aumento na mobilidade das cadeias e em uma consequente redução dos valores de T_g .^[102, 103]

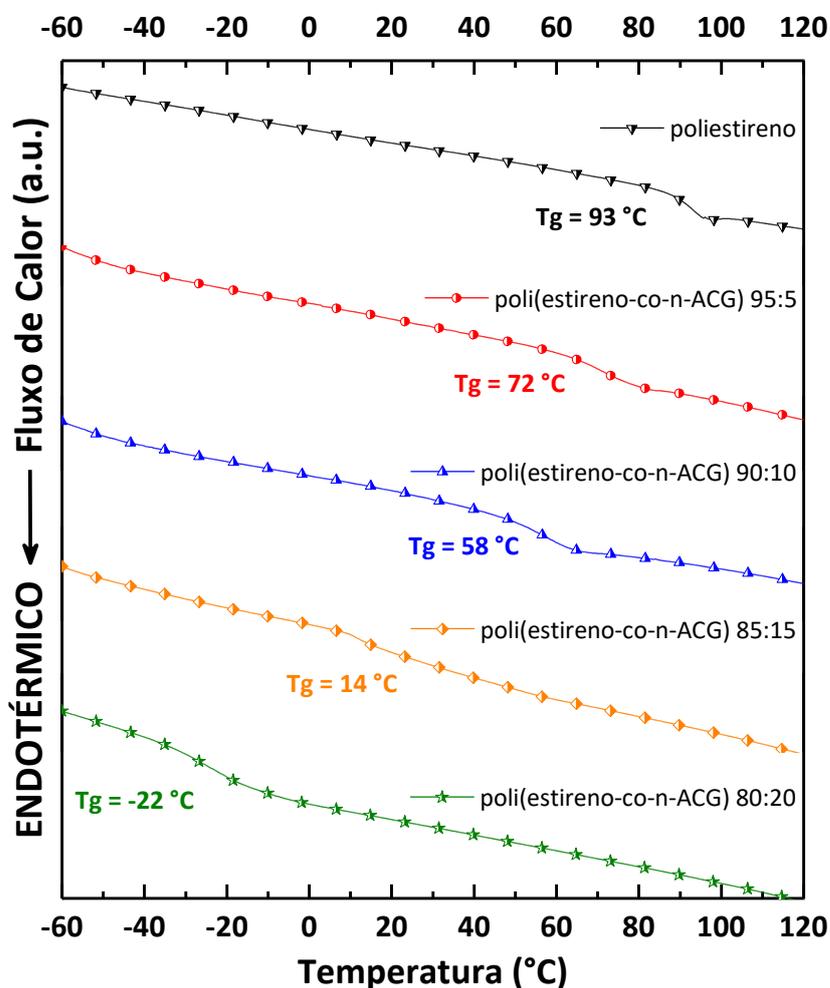


Figura 41 – Curvas de DSC apresentando as transições de linha de base e o valores de T_g para o poliestireno e para os copolímeros poli(estireno-co-n-acilglicerol).

Os dados indicam o forte efeito que a incorporação de n-ACG produz na T_g dos copolímeros, apresentando drásticas reduções, quando comparadas a T_g do poliestireno (~ 93 °C), apresentando diferenças de temperatura em torno de 115 °C nos copolímeros, como por exemplo a amostra poli(estireno-co-n-ACG) 80:20 com $T_g = -22$ °C) e que são muito próximos aos valores de T_g observados para o n-ACG (~ -27 °C). Nesse sentido a incorporação de n-ACG surge como excelente opção para o aumento da mobilidade das cadeias poliméricas de homopolímeros com elevada organização estrutural e que é necessário na produção de materiais adesivos ou elastoméricos.

Obtenção de materiais adesivos

Os copolímeros poli(estireno-co-n-ACG), obtidos sob as mesmas condições de reação (80 °C, 600 rpm de agitação mecânica, 6 – 8 h de reação, e com fração inicial de PBO igual a 6% em relação a massa inicial de monômeros) e que utilizam valores superiores a 15% de fração inicial de macromonômero, apresentam macroscopicamente, características de materiais adesivos, pois possuem a capacidade de adesão a diferentes superfícies fazendo com que esse materiais sejam distintos dos outros copolímeros obtidos nesse trabalho e da maioria dos copolímeros baseados em estireno como por exemplo: PSA de copolímeros em bloco de estireno-isopreno-estireno (SIS) e borrachas de estireno-butadieno (SBR).

Para esses materiais, a medida em que há um aumento na fração mássica de n-ACG alimentada (frações de 25 %, 35 %, 45% e 50%) observa-se, macroscopicamente que ocorre uma redução nas propriedades adesivas, indicando que essas propriedades são obtidas a partir do uso de um conjunto restrito de substâncias com determinadas concentrações e a partir de condições específicas de reação.

Assim, percebe-se que o uso de novas condições de processo afeta fortemente as propriedades finais dos materiais obtidos. Nesse sentido, reações realizadas para obtenção de copolímeros (amostra poli(estireno-co-n-ACG)(85:15)), em temperaturas de 90 °C, a 600 rpm, durante um período de 6 h e com fração de PBO igual a 9% em relação aos monômeros fornecem produtos que também apresentam características de materiais adesivos por estarem altamente aderidos as paredes do reator e ao frasco de armazenamento e por permitirem a união de peças plásticas e metálicas sem a necessidade de processos de cura e sem o uso de solventes.

A obtenção de materiais adesivos a base de estireno e n-ACG segue o disposto para a obtenção de PSA acrílicos uma vez que o n-ACG é um material de estrutura química complexa, constituído por uma mistura de diversas substâncias acriladas. Para caracterizar os materiais, análises de DSC foram realizadas nos materiais aderentes. As curvas apresentadas na Figura 42 mostram que os materiais possuem baixos valores de T_g (-19 °C e -22°C). Esse resultado é semelhante aos encontrados para os outros copolímeros que contem frações de n-ACG \geq 15%. Além disso, percebe-se que o valor de T_g é adequado para um material que será utilizado a temperatura ambiente.

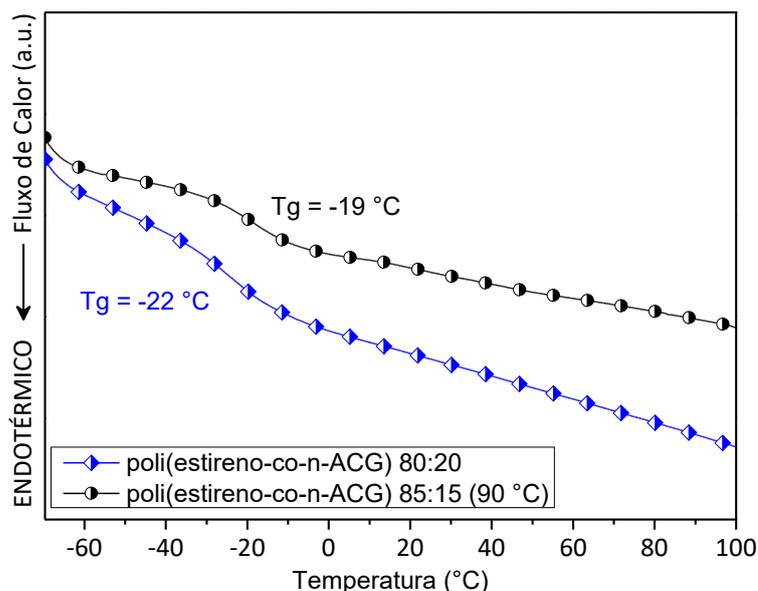


Figura 42 – Curvas de DSC dos copolímeros, poli(estireno-co-n-ACG), que possuem características de materiais adesivos.

Com o intuito de verificar as propriedades adesivas e inferir sobre o tipo do material adesivo, foi realizado o teste conhecido por “Tack of Pressure-Sensitive Adhesives by Rolling Ball”, padronizado segundo norma ASTM D3121 - 06, e que consiste em uma medida do “tack” dos materiais poliméricos. Mais especificamente o “tack” (aderência) é uma propriedade que está relacionada a capacidade que o material possui em se aderir a outra superfície a partir de um rápido contato, sem o uso de grandes pressões.

Os resultados obtidos para o teste de rolagem são apresentados na Tabela 11 e permitem inferir sobre a boa aderência dos copolímeros, uma vez que menores deslocamentos sobre a película estão relacionados a uma maior aderência. Análises das amostras 1, 2 e 3, realizadas com filmes de copolímero da amostra poli(estireno-co-n-ACG) 85:15 formados em diferentes espessuras, mostram que ocorre um aumento na distância percorrida a medida em que há uma redução da espessura do filme. Esses resultados são atribuídos as principais variáveis de controle do teste de rolagem e que estão relacionadas, nesse caso, a espessura da película adesiva uma vez que a ligação do adesivo ao suporte e a rigidez do suporte foram padronizadas.^[104]

Tabela 11 – Resultados obtidos para as medidas de aderências pelo método da rolagem de bola para os copolímeros poli(estireno-co-n-acilglicerol).

Amostras	Copolímeros	Espessura do filme (μm)	Deslocamento sobre o filme (mm)
1	poli(estireno-co-n-ACG) (85:15)	~ 200	18 \pm 3
2	poli(estireno-co-n-ACG) (85:15)	~ 100	43 \pm 6
3	poli(estireno-co-n-ACG) (85:15)	< 100	51 \pm 14
4	poli(estireno-co-n-ACG) (80:20)	~200	44 \pm 11

Com os resultados obtidos é possível inferir que os copolímeros obtidos apresentam boa capacidade de aderência, uma vez que são observados deslocamentos de aproximadamente 1,8 cm para um filme com espessura de ~200 μm ; 4,3 cm para um filme com espessura de ~100 μm ; ~5,1 cm para um filme com espessura < 100 μm e comprimento total igual a 300 mm.

Nesse sentido, ao comparar esses resultados com os obtidos por Kong et al.^[105] e por Park et al.^[106] na caracterização de Hot Melt PSA (HMPSA) obtidos a partir da reação entre de resinas hidrocarbônicas de dicitopentadieno hidrogenado enxertado com polipropileno (HCR), com copolímero em bloco de estireno–isopreno–estireno (SIS) e óleo de processo, com proporção em massa de (57% / 25% / 18%) de HCR/SIS/Oléo de Processo. As análises de aderência foram realizadas em filmes de ~20 μm de espessura e apresenta valores de deslocamento da bola de ~10 cm. Nesse sentido os copolímeros poli(estireno-co-n-ACG) possuem potencial para serem utilizados como adesivos sensíveis a pressão (PSA), uma vez que se deslocam por uma menor distância (~5,1 cm) sobre a superfície de um filme polimérico com espessura < 100 μm .

As análises mecânicas de tensão-deformação, utilizando uma máquina universal, foram realizadas com o intuito de avaliar o comportamento da junta adesiva de 312,5 mm² entre duas placas de aço, em relação a aplicação de uma força de cisalhamento de acordo com a Figura 43.

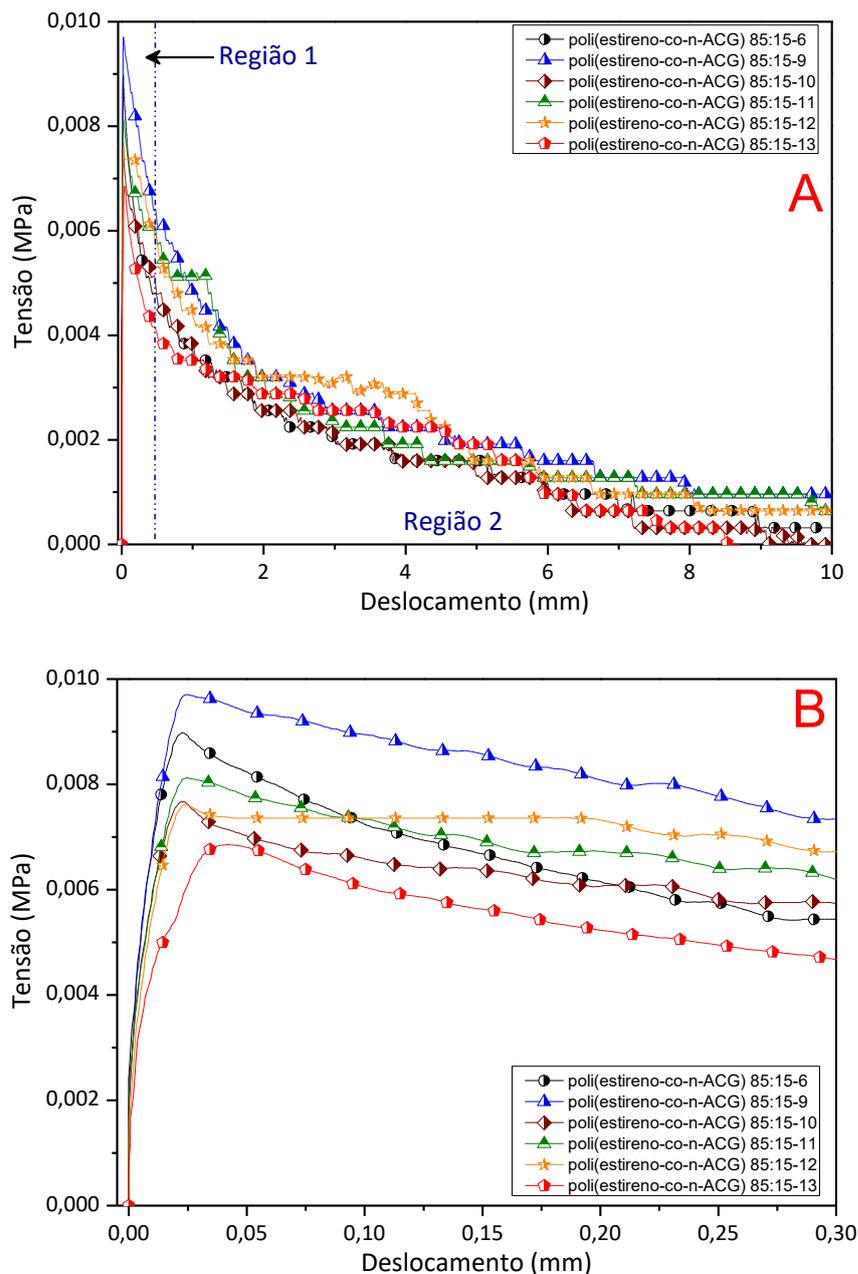


Figura 43 – (A) Curvas de tensão X deformação, do poli(estireno-co-n-ACG) 85:15, obtido a 90 °C e utilizando 9% de iniciador em relação a massa inicial de monômeros em placas de aço com superfície lisa, com programa de análise de fratura regulado para 1% em relação a força máxima aplicada. **(B)** Expansão da Região 1 para evidenciar a presença do pico de tensão atribuído a falha coesiva que ocorre durante o teste de resistência ao cisalhamento.

As Figuras 43 mostram os resultados do teste de resistência ao cisalhamento para a amostra poli(estireno-co-n-ACG) 85:15, que foram realizados com junções formadas por filmes poliméricos de ~ 0,1 mm de espessura após um período de 10 min sobre efeito da pressão exercida pelo grampo. Os perfis gerados pelas curvas de tensão vs deslocamento apresentam duas regiões de diferentes comportamentos que

se caracterizam por um ponto máximo de tensão (Região 1) e uma lenta redução da tensão até o momento de falha coesiva que ocorre no limite da junção (12,5 mm) entre as placas de aço. Esse comportamento, segundo Zozel^[107], é típico de PSA que apresentam valores intermediários de viscosidade e de reticulações em suas cadeias poliméricas.

Comportamento semelhante é apresentado nos testes com a amostra poli(estireno-co-n-ACG) 80:20, (Figura 44) que foram realizados com junções formadas por filmes poliméricos de ~ 10 mm de espessura após um período de 10 min sobre efeito da pressão exercida pelo grampo. No entanto, para esse material, a falha de coesão ocorre com valores de deslocamento que não se estendem até o limite da junção formada (12,5 mm) o que indica que esse copolímero possui viscosidade ou índice de reticulação superior ao poli(estireno-co-n-ACG) 85:15.^[107]

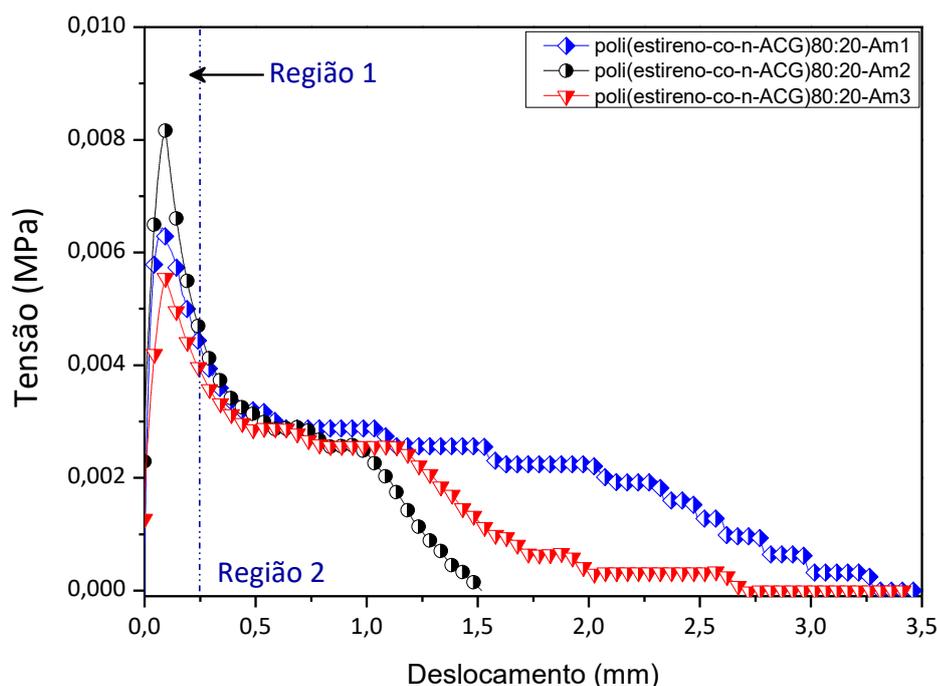


Figura 44 - Curvas de tensão X deformação, do poli(estireno-co-n-ACG) 80:20, obtido a 80 °C e utilizando 6% de iniciador em relação a massa inicial de monômeros em placas de aço com superfície lisa, com programa de análise de fratura regulado para 1% em relação a força máxima aplicada.

Após o pico de tensão, observa-se que não ocorre a ruptura da junta adesiva e que a força aplicada reduz de forma exponencial a medida em que o deslocamento das placas gera uma redução na área de contato na junta. Dessa forma, após a análise dos perfis, percebe-se que a separação ocorre com um pico máximo de

cisalhamento e posteriormente ocorre a partir de pequenos alongamentos.^[107]

Com o intuito de corroborar os resultados dos testes cisalhamento foram obtidas as seqüências de imagens apresentadas na Figura 45, utilizando uma câmara digital NIKON D90, equipada com uma lente 18-105 mm, flash NIKON SB 700, com as imagens sendo obtidas em uma velocidade de 5 fps. As imagens exemplificam o processo de falha coesiva que ocorre no momento da descolagem de uma junta formada pela ação adesiva da amostra poli(estireno-co-n-ACG) 85:15 em placas de aço.

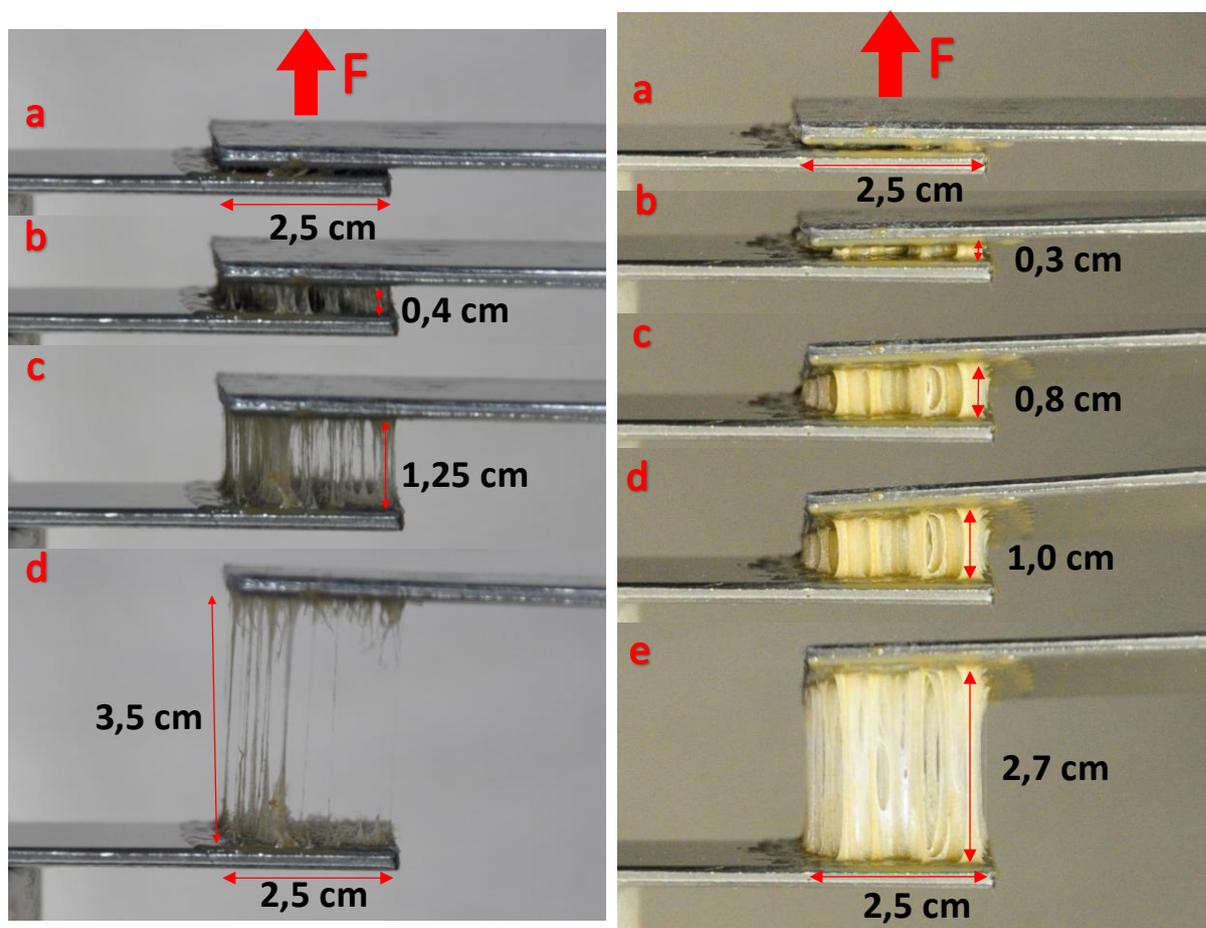


Figura 45 – Imagens do processo de descolagem com formação de fibrilas da junta adesiva formada pelo poli(estireno-co-n-ACG) e duas placas de aço de superfície lisa. A esquerda foi formado um filme de ~100 mm e a direita foi formado um filme de ~200 mm

O processo de descolagem foi realizado com a fixação da placa inferior e a partir da imposição de uma força tração na placa superior de forma similar ao que é realizado no teste de aderência conhecido por teste de aderência por sonda.^[93] A partir das imagens é possível perceber a formação das fibrilas^[66, 92] de polímero no

que acarretam em uma falha coesiva em um filme com espessura de ~ 100 μm (esquerda) e em um filme de ~ 200 μm (direita). A falha coesiva a partir da fibrilação é característica de PSA que se descolam a partir do fenômeno de cavitação, que é altamente dependente do módulo de elasticidade do copolímero e ocorre de forma geral quando a superfície do material (placa de aço) é altamente aderente ao material polimérico.^[92, 108]

Por terem sido realizadas em replicatas esperava-se que as curvas apresentassem uma melhor reprodutibilidade, no entanto, os testes mecânicos para avaliação de forças de descolagem e de propriedades adesivas são altamente dependentes da velocidade do movimento, tipo de substrato e de superfície de colagem, da espessura do adesivo, do ângulo remoção da junta, o que acarreta na existência de uma relação fundamental entre propriedades mecânicas e a geometria. Dessa forma, as discrepâncias observadas nos testes de cisalhamento mecânico são resultado de um conjunto de propriedades relacionadas ao copolímero e em sua interação com a superfície das placas de aço.^[92, 93, 109-111]

Nesse sentido, as Figuras 46 A-B exibem os resultados obtidos para os testes de cisalhamento de juntas formadas pela amostra poli(estireno-co-n-ACG) 85:15 utilizando respectivamente, placas de aço lisas e altamente rugosas. As análises foram realizadas seguindo o procedimento descrito para um tempo de colagem de 10 min. Não foram realizadas medidas satisfatórias de espessura do filme, o que acarretou em menor repetibilidade dos testes mecânicos. Além disso para essas medidas a máquina universal foi regulada para realizar a avaliação de fratura utilizando um valor de 50% em relação a força máxima utilizada.

Dessa forma, a discrepâncias observadas na reprodutibilidade são associadas principalmente aos problemas relacionados a espessura da película. No entanto, as curvas de tensão-deformação possuem formas similares que apresentam duas regiões de diferentes comportamentos. A primeira região apresenta uma variação muito rápida e quase linear da força aplicada, o que indica que o filme polimérico conserva um comportamento elástico^[112] característico de adesivos PSA. Enquanto isso a Região 2 tem início após o ponto máximo, pode estar relacionado a falha coesiva, e é referente a um comportamento de fluxo viscoso característico de um material que contém viscosidade e teor de reticulação mais elevado.^[107, 108]

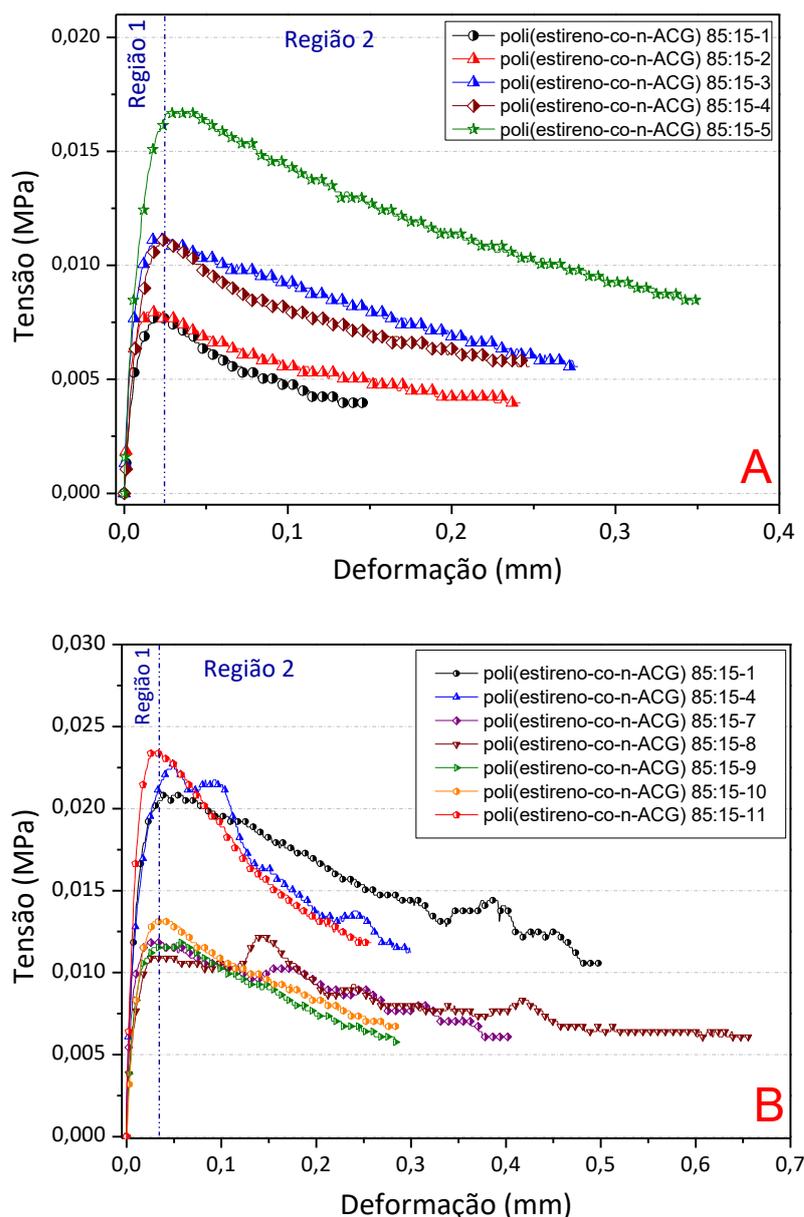


Figura 46 – (A) Curvas de Tensão X Deformação, do poli(estireno-co-n-ACG) 85:15, obtido a 90 °C e utilizando 9% de iniciador em relação a massa inicial de monômeros utilizando placas de aço com superfície lisa. **(B)** Curvas de Tensão X Deformação, do poli(estireno-co-n-ACG) 85:15, obtido a 90 °C e utilizando 9% de iniciador em relação a massa inicial de monômeros utilizando placas de aço com superfície rugosa. Ambos os testes foram realizados com programa de análise de fratura regulado para 50% em relação a tensão máxima aplicada.

Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Figuras 47 e 48) dos filmes do copolímero das amostras poli(estireno-co-n-ACG) 85:15 e poli(estireno-co-n-ACG) 80:20 foram realizadas com o intuito de analisar a morfologia de uma película polimérica utilizada no processo de união de duas superfícies metálicas de acordo com o que foi realizado nos testes de resistência ao cisalhamento.

As imagens de MEV mostram a formação de filme polimérico heterogêneo com pequenas orifícios dispersos (Figuras 47A-B). A superfície do filme apresenta características de um material macio, com baixo valor de T_g (-19°C) e com presença de regiões rugosas que se espalham por toda extensão da película (Figura 47C e 47D). Esse resultado, está de acordo com as micrografias (MEV) apresentadas por Fujii et al.^[113] relativos ao uso de um adesivo PSA de poli(acrilato de n-butila).

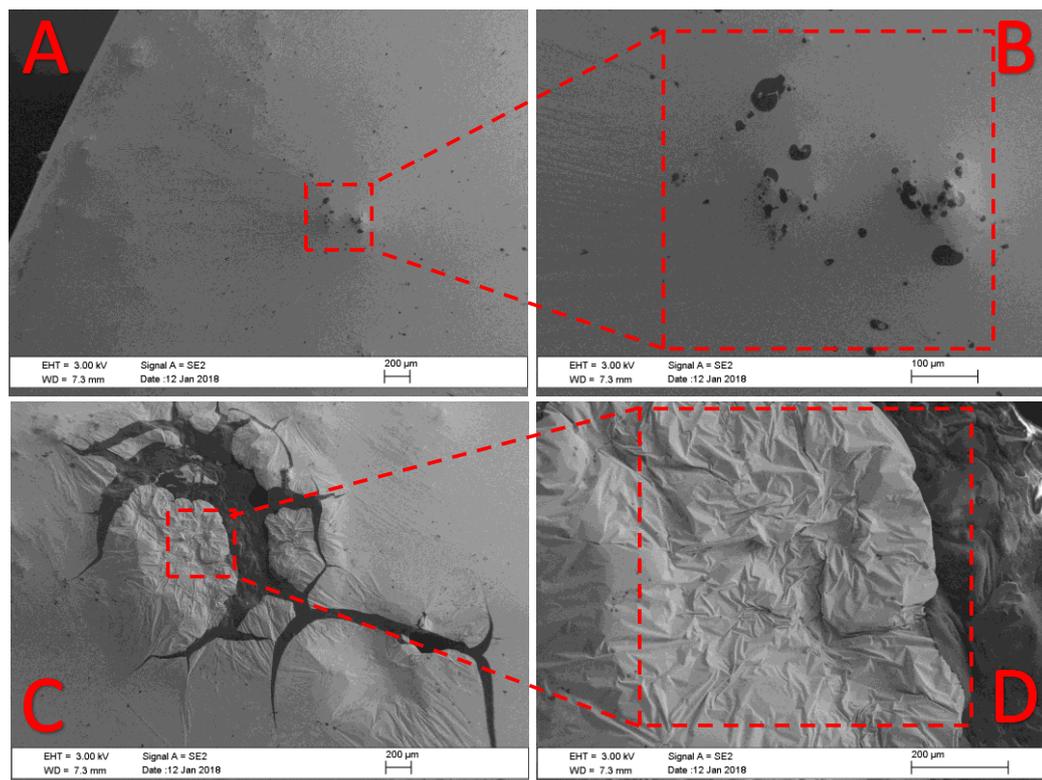


Figura 47 – Imagens de MEV do filme polimérico de poli(estireno-co-n-ACG) 85:15 antes do processo de colagem a outra superfície metálica. Em (A) superfície do filme polimérico; em (B) expansão da área marcada em (A); em (C) deformações presentes na estrutura do filme polimérico; em (D) expansão da área marcada em (C) e que evidencia a formação de estruturas rugosas

De forma similar, as imagens de MEV da Figura 48 mostram a presença de filme polimérico heterogêneo com macrocavidades. A superfície do filme apresenta características de um material macio, com baixo valor de T_g (-22°C) e com a presença de regiões rugosas que se espalham por toda extensão da película.

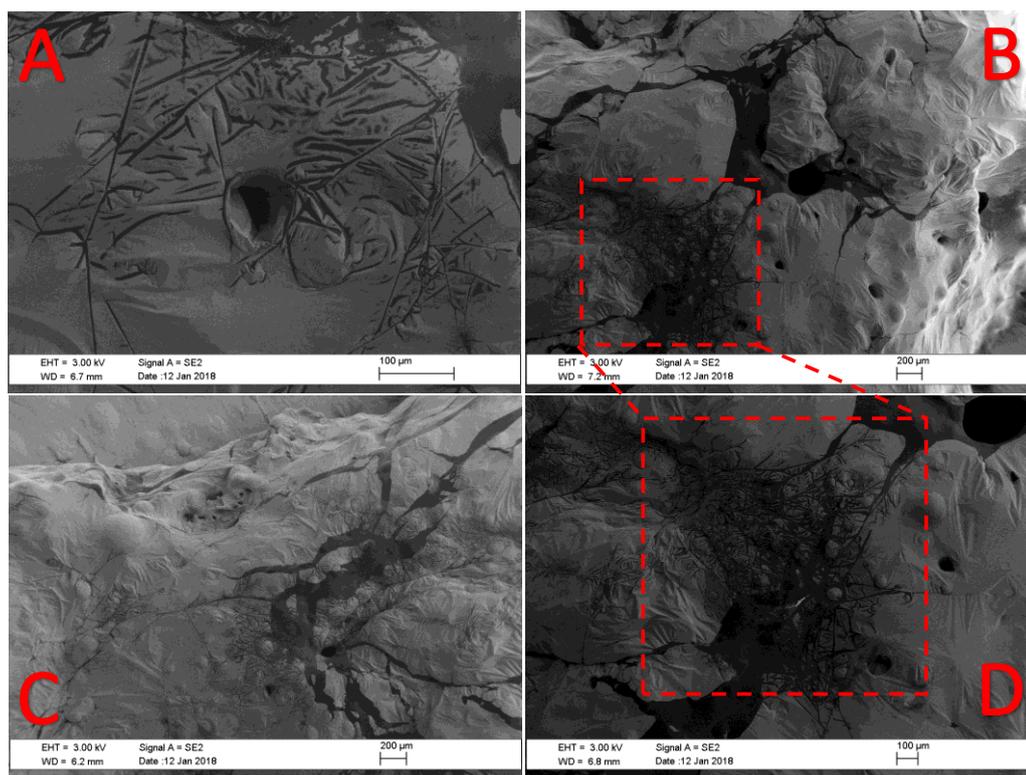


Figura 48 - Imagens de MEV do filme polimérico de poli(estireno-co-n-ACG) 80:20 antes do processo de colagem a outra superfície metálica. Em (A) superfície do filme polimérico; em (B) expansão da área marcada em (A); em (C) deformações presentes na estrutura do filme polimérico; em (D) expansão da área marcada em (B) evidenciando a formação de estruturas rugosas

5.1.4 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Um macromonômero (n-ACG) de complexa estrutura molecular foi sintetizado e é formado a partir de reações químicas que ocorrem entre as diferentes substâncias que são formadas no decorrer de reações entre o glicerol e o ácido acrílico. Esse material é obtido por meio de reações de condensação que podem ocorrer entre os grupos hidroxila com as ligações duplas conjugadas dos ésteres que são formados a partir da reação em meio ácido do glicerol com o ácido acrílico na presença de hidroquinona como inibidor do processo de polimerização via radicais livres.

Reações de polimerização em suspensão de estireno com o n-ACG foram realizadas com intuito de obter novos materiais poliméricos a partir da incorporação de um comonômero oriundo de uma matriz renovável. Análises preliminares mostram conversões que variam de 60 a 90%, e uma redução nos valores de T_g e da estabilidade térmica a medida em que ocorre o acréscimo na fração inicial de n-ACG.

Os processos de polimerização em suspensão do par monomérico (estireno e n-ACG) apresentam uma série de dificuldades, principalmente em relação a solubilização do n-ACG em estireno, uma vez que os iniciadores utilizados nesse processo são organosolúveis. Além de dificuldades com o processo percebe-se ainda a necessidade do uso de grandes quantidades de iniciador uma vez que uma fração dos radicais de iniciador reage com a hidroquinona residual que é utilizada em grandes concentrações na síntese do n-ACG.

Apesar de dificuldades na solubilização e de baixas conversões, foram obtidos diversos materiais copoliméricos, em diferentes composições, que apresentam redução nos valores de T_g à medida que a concentração de n-ACG aumenta. Foram obtidos desde materiais rígidos e com estrutura porosa até materiais em filmes macios com estrutura rugosa e pegajosa, indicando a possibilidade de uso em diversos setores da indústria como: adesivos, tintas, catalisadores, revestimentos entre outros.

Propriedades morfológicas, estruturais e mecânicas dos materiais adesivos foram avaliadas e indicam seu potencial para uso como adesivos sensíveis a pressão (PSA). Estudos mecânicos e reológicos mais específicos sobre propriedades relacionadas a resistência a tensão e a adesividade precisam ser realizados para avaliação de propriedades como coesão, adesão e são necessários para otimizar sua função de PSA e propor uma melhor área de utilização.

Com o intuito de melhorar o processo de dispersão da mistura de monômeros e de obter conversões mais elevadas, estão sendo realizados estudos relacionados a polimerização de n-ACG e estireno via processos em miniemulsão, que por apresentarem características semelhantes as polimerizações em suspensão e emulsão, e possuir caráter compartimentalizado pode conduzir a altas taxas de reação e na possibilidade de obtenção de materiais com maior teor de sólidos.

Os estudos preliminares utilizando dispersores que imprimem altas taxas de cisalhamento mecânico apresentam resultados promissores em relação ao processo de dispersão e mistura do n-ACG ao estireno e permitem a obtenção de materiais em reações que apresentam altos valores de conversão global. Por este motivo, o processo de polimerização em miniemulsão desponta como uma técnica promissora para obtenção dos novos materiais poliméricos baseados em estireno e n-ACG.

6. REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO UTILIZANDO CATALISADORES SULFÔNICOS

6.1 INTRODUÇÃO

O aumento da quantidade de processos que propõe o uso de óleos vegetais e a sua conversão em produtos com maior valor agregado, acarretam no aumento de pesquisas que visam aumentar a eficiência desses processos. Nesse sentido, estudos sobre o uso de catalisadores heterogêneos surgem com alto potencial e vem sendo realizados constantemente. Eles se justificam devido a algumas vantagens que os processos em meio heterogêneo possuem sobre os homogêneos, destacando-se: *i)* possibilidade de reuso do catalisador; *ii)* facilidade de separação e armazenamento; *iii)* redução de processos corrosivos relacionados ao uso de ácidos e bases fortes; e *iv)* redução na geração de resíduos tóxicos.^[114, 115]

Pensando, principalmente, em caráter nacional, a redução de custos e de poluentes relacionadas ao processo de obtenção do biodiesel surgem como grande atrativo uma vez que são produzidas em larga escala, prioritariamente, via processo de catálise homogênea. Ainda em relação ao uso na produção do biodiesel, os catalisadores heterogêneos, também podem contribuir para a solução do problema relacionado a presença de ácido graxos livres que, durante processo de esterificação e transesterificação via catálise homogênea básica, levam a reações de saponificação que acarretam na elevação dos custos globais devido a necessidade de uso de mais processos de separação e purificação do produto.^[116, 117]

Diversos materiais inorgânicos e orgânicos vêm sendo utilizados como suportes catalíticos. Dessa forma, o estudo e a utilização de materiais poliméricos como suporte para síntese de catalisadores heterogêneos para reações de esterificação vem sendo amplamente discutido e possuem foco no uso de resinas sulfonadas baseadas em poliestireno.^[118-124]

Nesse sentido, novos materiais com diferentes propriedades como tamanho de partícula, porosidade, capacidade de troca iônica, composição, massa molar média, vem sendo desenvolvidos, avaliados e aprimorados, tendo como referencial os resultados obtidos em reações de esterificação realizadas com resinas sulfonadas comerciais a base de estireno e divinilbenzeno, como a Amberlyst®. Além das propriedades relacionadas ao material polimérico, variáveis do processo de esterificação como temperatura, razão molar dos reagentes, concentração do catalisador, área superficial, tempo de reação, entre outros, também são avaliadas e são fundamentais para a caracterização da atividade do catalisador bem como da obtenção das condições ótimas de reação.^[119, 124-130]

Rezende et al.^[123] estudaram o uso de copolímeros de estireno e divinilbenzeno (DVB) sulfonados na esterificação do óleo de babaçu. Os estudos mostraram os efeitos gerados pela composição dos copolímeros que apresentam melhores resultados à medida em que há um aumento do teor de DVB nas cadeias poliméricas. O aumento do teor de DVB acarreta em aumento da rigidez das partículas que leva a uma redução das conversões, no entanto, uma maior fração de DVB leva a um aumento da área superficial que ocorre com o surgimento de uma estrutura porosa permanente que favorece a difusão dos reagentes e permite a obtenção de melhores resultados. Com esses estudos percebe-se o forte efeito morfológico que existe em processos realizados via catálise heterogênea.

Nesse trabalho, foram sintetizados catalisadores (CATS 5%, CATS 10% e CATS 15%) obtidos a partir dos copolímeros, poli(estireno-co-n-acilglicerol) e que foram obtidos, respectivamente, a partir de materiais contendo frações de 5%, 10% e 15% de macromonômero n-ACG. Após o processo de sulfonação e lavagem, o material sulfonado foi utilizado como catalisador ácido em reações de esterificação do ácido oleico (AO) e metanol, que visaram a obtenção do oleato de metila (OM).

6.2 EXPERIMENTAL

Reagentes utilizados

Copolímeros, poli(estireno-co-n-acilglicerol); álcool metílico anidro P.A. ACS, (CH₃OH) e ácido sulfúrico P.A. (H₂SO₄), fornecidos pela VETEC; sulfato de sódio anidro P.A. (Na₂SO₄) fornecido pela Dinâmica Reagentes Analíticos; ácido oleico P.A.

(C₁₈H₃₂O₂), fornecido pela Synth; dietil éter P.A. (C₂H₆O), fornecido pela Ecibra Analytical Reagents. Todos os produtos químicos foram utilizados como recebidos, sem purificação adicional.

Síntese do copolímero sulfonado de estireno/n-acilglicerol

O processo funcionalização das partículas de copolímero consiste em reações de sulfonação realizadas em um balão de fundo arredondado de 50 mL e que ocorreram na proporção de 1 g de material polimérico para 15 mL de ácido sulfúrico, a 90 °C, 500 rpm de agitação em tempo de reação de 60 e 120 min. Após o término das reações as partículas foram recuperadas a partir de um processo de filtração que utiliza uma peneira com abertura de malha de 74 µm e então foram lavadas com etanol e água destilada até atingir pH neutro. Ao final das reações foram obtidas partículas poliméricas sulfonadas que foram caracterizadas por infravermelho (IV) em pastilha de KBr em uma concentração de 1% e passaram a ser denominadas de (CATS 5%, CATS 10% e CATS 15%), em referência a composição de n-ACG presente no início da reação de copolimerização.

Reações de esterificação do ácido oleico

Os copolímeros sulfonados (CATS) foram utilizados como catalisadores heterogêneos em reações de esterificação do ácido oleico (AO) com metanol. Os processos de esterificação foram realizados em um balão, de 50 mL, monotubulado de fundo redondo, a 90 °C, razão molar de Metanol/AO = 60, razão mássica (CATS/AO = 1%), em um tempo de 12 h, em refluxo e com agitação magnética de 500 rpm. Após o término das reações foi realizado um processo de filtração para recuperação de CATS e a mistura contendo o produto da reação foi levada ao rotaevaporador para remoção do metanol. Quando houve necessidade, devido a presença de água no produto, foi realizado um processo de separação líquido/líquido utilizando éter etílico com posterior remoção de água residual com sulfato de sódio anidro. A conversão de ácido oleico em oleato de metila foi medida pelo teste do índice de acidez segundo norma AOCS Cd 3d-63 e via RMN de ¹H operando a 600 MHz de acordo com o exposto nas discussões dos resultados.

6.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Síntese e caracterização dos catalisadores

Os copolímeros que foram obtidos em forma de partículas micrométricas não apresentando características de materiais adesivos foram utilizados em reações de sulfonação com o intuito de obter catalisadores heterogêneos para utilização em reações de esterificação do ácido oleico. Foram utilizados copolímeros com diferentes composições e, após a reação de sulfonação, as partículas foram caracterizadas por infravermelho em pastilha de KBr (Figura 49) com o intuito de verificar a incorporação dos grupos sulfônicos no anel aromático dos grupos fenila provenientes do estireno.

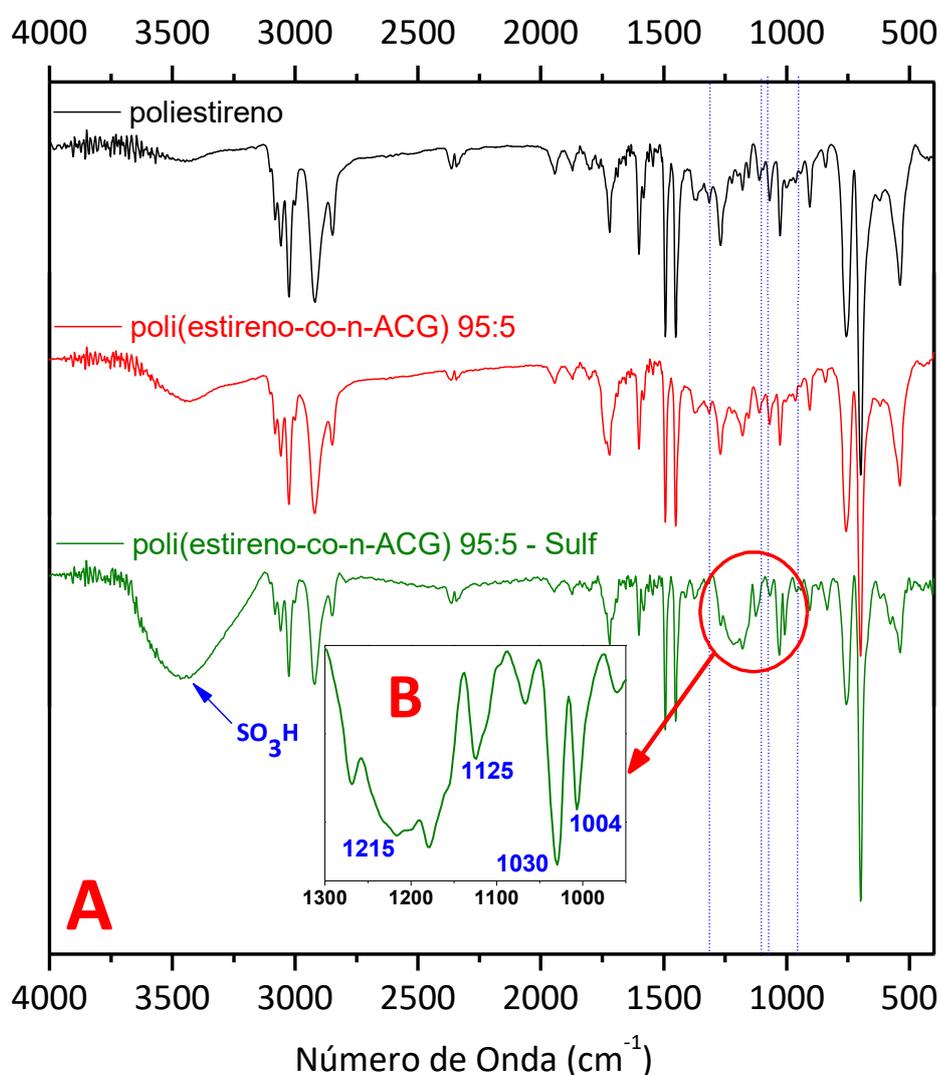


Figura 49 – (A) Espectros de infravermelho (IV) que indicam a modificação da estrutura molecular das partículas de copolímero que foram submetidas ao processo de sulfonação. (B) Área do espectro de IV do produto obtido e os respectivos números de onda que indicam a presença dos grupos sulfônicos na estrutura das partículas.

As mudanças observadas nos espectros apresentados na Figura 49A, indicam o sucesso da reação de sulfonação, pois foi possível observar o surgimento de picos (Figura 49B) em: *i*) 1215 e 1161 cm^{-1} , que correspondem às vibrações de estiramento assimétricas e simétricas do grupo S=O. *ii*) 1125 cm^{-1} , que correspondem ao alongamento C-S e *iii*) 1030 e 1004 cm^{-1} , relativos ao alongamento simétrico do grupos sulfônicos (SO_3^-) em deformações angulares no plano do anel.^[123, 128]

Aplicação dos catalisadores em reações de esterificação do ácido oleico

Após caracterização por IV, os polímeros funcionalizados foram utilizados em reações de esterificação que foram realizadas em um período de 12 h, a 90 °C, sob refluxo e utilizando 1% (m/m) de catalisador em relação ao ácido oleico. O grau de esterificação foi medido pelo teste do índice de acidez (AOCS Cd 3d-63) e via RMN de ^1H . Ambos os métodos apresentam resultados semelhantes em relação a quantidade de oleato de metila que foi produzido durante a esterificação.

Para o cálculo da conversão de AO em OM, via RMN, foram utilizados os deslocamentos químicos referentes aos tripletos situados em $\delta = 2,32$ ppm e $\delta = 2,37$ ppm que são referentes aos hidrogênios metilênicos do carbono α a carbonila, respectivamente, do éster e do ácido carboxílico, de acordo com a Figura 50A. Dessa forma, em reações que apresentam baixa produção de OM, há o surgimento do tripleto em $\delta = 2,32$ ppm (Figura 50D) enquanto em reações com maior produção de OM percebe-se o aumento de sua concentração de acordo com o que é apresentado no espectro da Figura 50C.

Dessa forma, a quantificação foi possível pois o aumento da concentração do tripleto centrado em $\delta = 2,32$ ppm, acarreta no decréscimo do tripleto centrado em $\delta = 2,37$ ppm permitindo que o teor de OM seja obtido a partir da Equação 10.

$$\chi_{\text{OM}} = \frac{2I_{\text{H}(2.32\text{ppm})}}{2I_{\text{H}(2.32\text{ppm})} + 2I_{\text{H}(2.37\text{ppm})}} \quad (10)$$

Com análise da Figura 50 foi possível perceber que os copolímeros funcionalizados apresentam atividade catalítica e que os catalisadores CATS 10%

(Figura 50D e 50E) apresentam melhor conversão uma vez que, nas mesmas condições de reação, CATS 5% produziu 52% de oleato de metila (Figura 50B), enquanto CATS 10 % produziu ~ 93% de oleato de metila (Figura 50E).

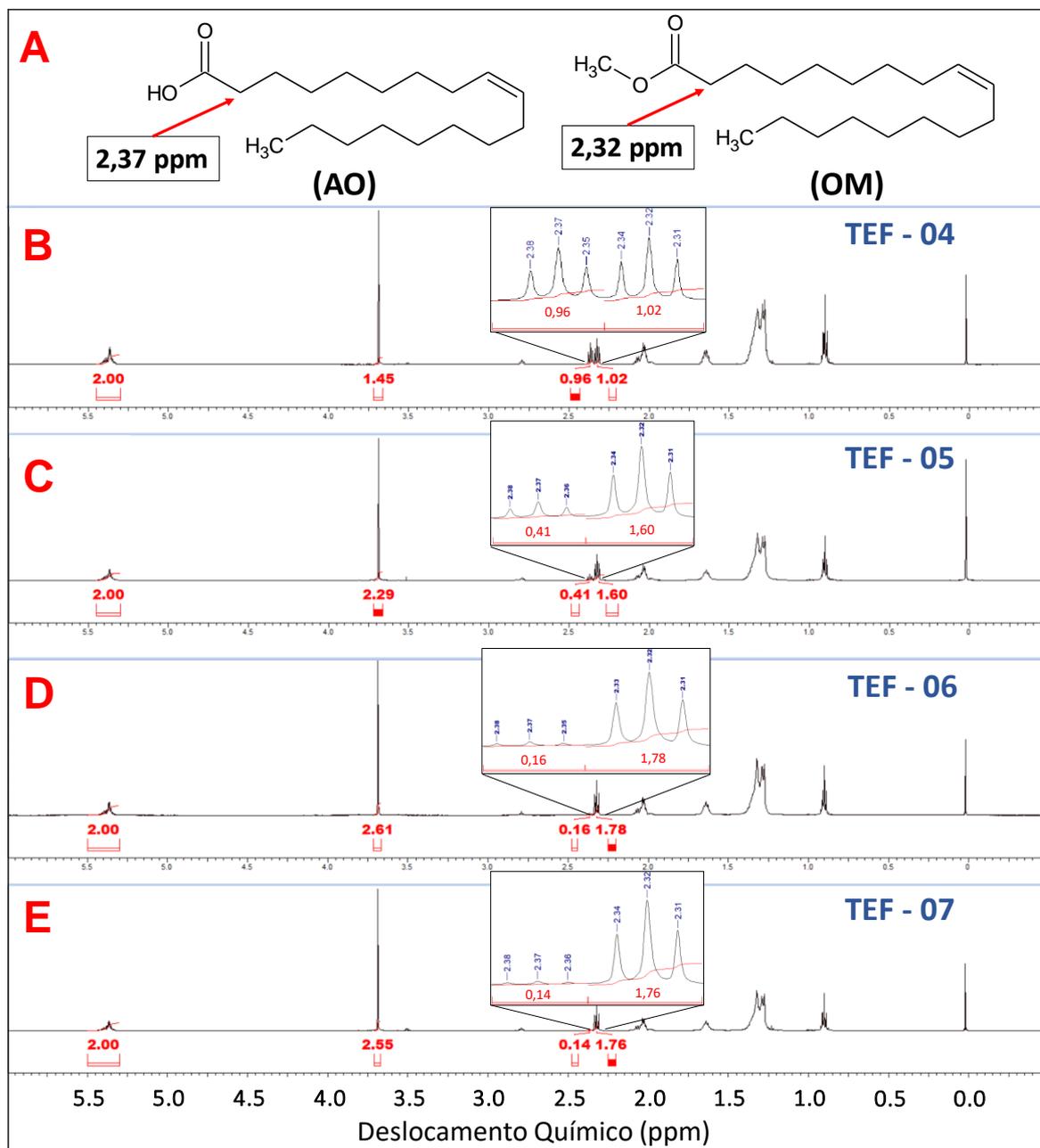


Figura 50 – (A) Estrutura molecular do AO e do OM e o deslocamento químico relacionado aos carbonos metilênicos utilizados para análise da composição. (B) Espectro de RMN de ¹H do produto obtido em reação com CATS 5% em um tempo de reação de 60 min. (C) Espectro de RMN de ¹H do produto obtido em reação com CATS 5% em um tempo de reação de 120 min (D) Espectro de RMN de ¹H do produto obtido em reação com CATS 10% em um tempo de reação de 60 min e com copolímero separado em peneira com abertura de malha de 500 μm (E) Espectro de RMN de ¹H do produto obtido em reação com CATS 10% em um tempo de reação de 60 min e separado em peneira com abertura de malha de 250 μm.

Foram avaliados o efeito do tempo de sulfonação, da composição dos copolímeros e do tamanho de partícula e os resultados são mostrados na Tabela 12. Para tanto, foram utilizados copolímeros separados em peneiras com abertura de malha de 500 μm e 250 μm , copolímeros contendo diferentes frações mássicas alimentadas de n-ACG (5%, 10% e 15%) que deram origem aos catalisadores (CATS 5%, CATS 10% e CATS 15%) e diferentes tempos de sulfonação (60 min e 120 min).

As reações de esterificação apresentam rendimentos, que variam de 51% utilizando CATS 5% obtido em 60 min de sulfonação, para 93% em reações que utilizaram CATS 10% obtidos durante 60min de sulfonação. Os melhores rendimentos (92% e 93%) foram obtidos com os catalisadores produzidos a partir de copolímeros com 10% de fração mássica alimentada de n-ACG, em um tempo de sulfonação de 60 min obtidos respectivamente de copolímeros retidos em malhas de 500 μm e 250 μm . Esse resultado é o primeiro indicativo que o tamanho de partícula apresenta um pequeno efeito em relação a conversão global obtida nas reações de esterificação do ácido oleico.

A análise do efeito relacionado ao tamanho de partícula é corroborada pelo resultado apresentado nas reações que utilizaram catalisadores contendo 5% de fração mássica de n-ACG e que foram sulfonados durante um período de 60 min (Reações 2 e 3). Ambas as reações, realizadas com catalisadores sintetizados a partir de copolímeros retidos em peneiras com abertura de malha de 500 μm e 250 μm , apresentaram cerca de 51% de rendimento.

A diminuição do tamanho de partícula é associado ao processo de quebra das partículas que ocorre ao longo do processo de sulfonação e durante o processo de lavagem do material. Além disso, também é considerado o papel do ácido sulfúrico em possíveis reações químicas, principalmente nos grupos funcionais presentes na estrutura de n-ACG, e que podem acarretar em um processo de despolimerização dos copolímeros poli(estireno-co-n-acilglicerol)^[131]. A destruição da estrutura esférica das partículas de copolímeros pode ser visualizada por meio das análise de microscopia eletrônica de varredura (Figura 51, 52 e 53) dos copolímeros sulfonados. (CATS 5%, CATS 10% E CATS 15%). Dessa forma é possível inferir que as reações de sulfonação produzem partículas de tamanho heterogêneo em todas as reações de funcionalização.

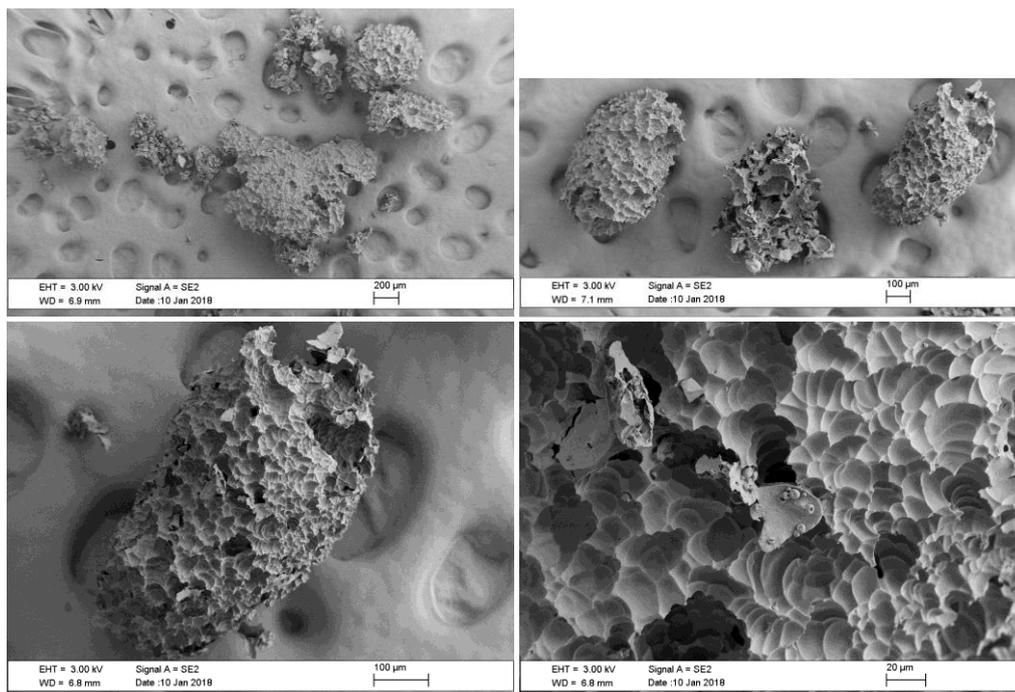


Figura 51 – Micrografias (MEV) dos copolímeros sulfonados (CATS 5%). As micrografias evidenciam que as estruturas esféricas visualizadas nas Figuras 35 são destruídas após as reações de sulfonação. No entanto, a estrutura porosa se mantém após a sulfonação.

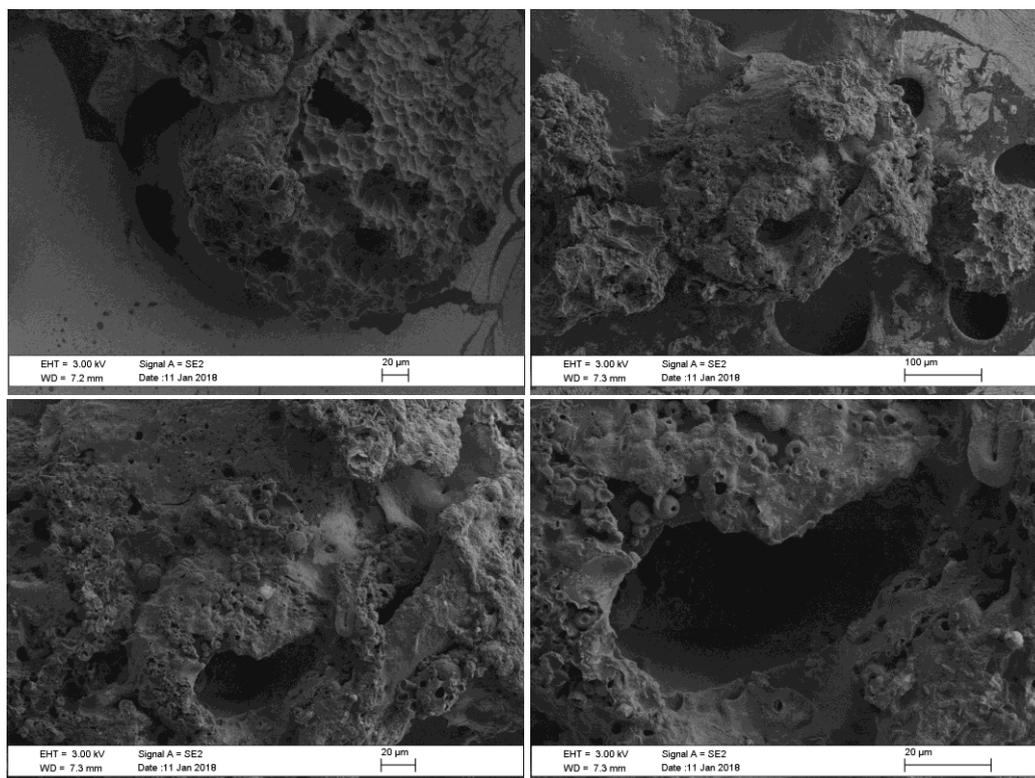


Figura 52 – Micrografias (MEV) dos copolímeros sulfonados (CATS 10%). As micrografias evidenciam que as estruturas esféricas visualizadas nas Figuras 36 são destruídas após as reações de sulfonação. No entanto, a estrutura porosa se mantém após a sulfonação.

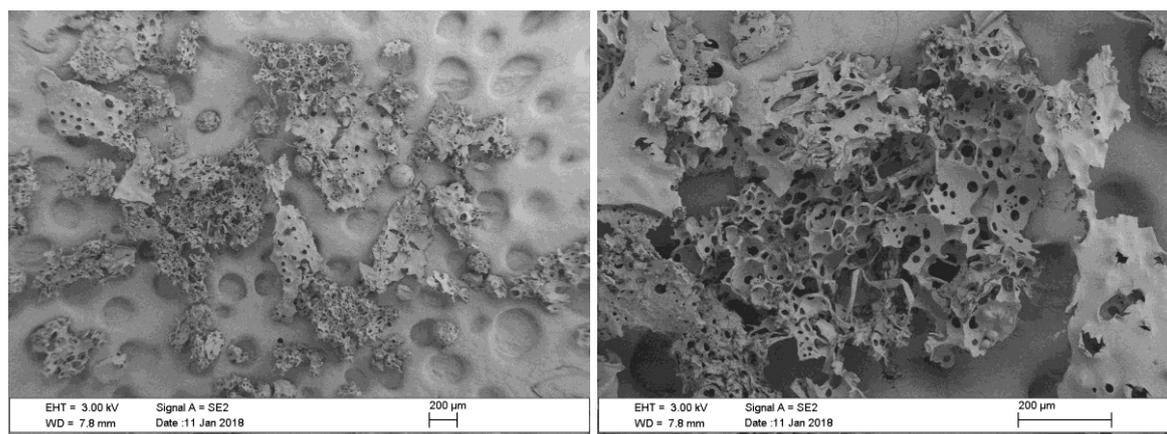


Figura 53 – Micrografias (MEV) dos copolímeros sulfonados (CATS 15%). As micrografias evidenciam que as estruturas esféricas visualizadas nas Figuras 37 são destruídas após as reações de sulfonação. No entanto, a estrutura porosa se mantém após a sulfonação.

A análise do rendimento em função da área superficial permite inferir sobre as propriedades relacionadas a difusão dos reagentes para os sítios ativos presentes nos catalisadores utilizados. Nessas condições de reação, por apresentarem resultados similares de conversão, pode-se dizer que os materiais não apresentam impedimentos físicos que impossibilitem a efetiva transferência de massa do reagente AO da parte externa para a parte interna das partículas, bem como do produto OM que se movimenta do interior para o exterior da estrutura catalítica.^[132]

Tabela 12 – Conversões, obtidas via RMN de ^1H , das reações de esterificação que foram realizadas para obtenção do oleato de metila (OM), utilizando diferentes tipos de catalisadores sulfonados (CATS). As reações foram realizadas durante um período de 12 h, a $90\text{ }^\circ\text{C}$, 450 rpm, razão mássica de CATS/AO = 0.01 e razão molar de Metanol/AO = 60.

Reação	Composição (fração de n-ACG)	Granulometria Malha (μm)	Temp de sulf ($^\circ\text{C}$)	Tempo de sulf (min)	Conversão em OM Via RMN	Conversão em OM Via AOCS Cd 3d-63
1	5	500	70	210	20	18
2	5	500	90	60	51	49
3	5	250	90	60	49	51
4	5	500	90	120	80	83
5	5	250	90	120	67	69 [†]
6	10	500	90	60	92	95
7	10	250	90	60	93	96
8	10	500	90	120	80	82 [†]
9	10	850	90	120	88	91
10	15	500	90	60	79	81

[†] - Problemas relacionados a agitação magnética. Catalisadores não participaram efetivamente da reação pois foram retidas no vidro do balão.

O efeito da composição pode ser avaliado a partir dos resultados obtidos nas reações 2 e 3 (CATS 5%), reações 6 e 7 (CATS 10%) e reação 10 (CATS15%) que foram realizadas na mesmas condições e que apresentam diferentes rendimentos, respectivamente de ~50%, ~90% e ~80%. Dessa forma, percebe-se o forte efeito da composição sendo que os melhores resultados estão associados aos catalisadores obtidos de copolímeros que utilizam 10% de fração inicial de n-ACG.

O efeito do tempo de sulfonação é avaliado em relação as amostras contendo 5% de n-ACG (Reações 3 e 4) e revela a existência de um grande efeito dessa variável a medida em que ocorre um aumento de aproximadamente 30% (de 51% para 80%) no rendimento quando o tempo de sulfonação passa de 60 para 120 min. Assim, é possível inferir que um maior tempo de sulfonação acarreta em um acréscimo na quantidade de sítios ácidos disponíveis para reação de esterificação.

Para as partículas com fração alimentada de 10% de n-ACG, o aumento do tempo de sulfonação acarretou (observar reações 6, 7 e 9) em uma pequena redução na conversão global do processo de esterificação. Segundo Caetano et al.^[121] esse resultado pode ser um indicativo do aumento da quantidade de grupos sulfônicos na estrutura da partícula. A presença de uma maior quantidade de grupos volumosos, pode conduzir a um aumento da restrição de movimento dos reagentes e produtos em sua matriz, ou seja, ocorre uma redução na taxas de difusão que impedem que o reagentes alcancem de forma efetiva os sítios de reação.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

O presente trabalho apresenta diversos resultados experimentais provenientes de reações de polimerização que visam incorporar e agregar valor a substâncias e materiais provenientes de fontes renováveis. Tais sínteses foram realizadas a partir da reação entre os monômeros modificados provenientes de fontes renováveis (MAMO e n-ACG) e os monômeros provenientes de combustíveis fósseis (PVi e estireno) via processos de polimerização em suspensão e emulsão

Dentre os principais resultados destacamos o potencial uso dos materiais (PVPiMAMO) na indústria de adesivos e revestimentos uma vez que os processos apresentam altos percentuais de conversão e incorporação e que o aumento na concentração de oleato de metila metacrilado (MAMO) nas cadeias poliméricas leva a uma grande redução nos valores das temperaturas de transição vítrea (T_g).

Em relação ao uso do macromonomero n-acilglicerol, n-ACG, um macromonomero derivado do glicerol, em sua reação com o estireno, também observou-se a obtenção de materiais com propriedades adesivas bem como a redução nos valores das temperaturas de transição vítrea a medida em que se aumentou a concentração de n-ACG. Com base nessas propriedades destaca-se o potencial de materiais baseados em estireno para aplicação da indústria de adesivos.

Além dos materiais adesivos destaca-se a obtenção de partículas poliméricas porosas sem o uso de agentes porogênicos e que possuem um elevado potencial para aplicação e uso como catalisadores heterogêneos em processos de esterificação ácida de óleos vegetais. Os estudos preliminares mostraram que o rendimento das reações de esterificação foi formentemente afetado pela composição dos copolímeros e pelo tempo da reação de sulfonação utilizada na síntese do catalisador.

Como sugestão para continuidade dos estudos, temos: *i)* estudo relacionado as variáveis do processo (composição, temperatura, velocidade de agitação, tempo de contato entre as fases) que permitam a obtenção de uma estrutura porosa com maiores valores de área superficial; *ii)* estudo da capacidade de troca iônica em relação a diferentes composições monoméricas; *iii)* estudo da eficiência do catalisador após sucessivas utilizações; *iv)* avaliação da eficiencia de esterificação em oleos vegetais que possuem elevado teor de ácidos graxos livres.

O n-ACG, bem como os copolímeros, poli(estireno-co-n-ACG) obtidos via polimerização em suspensão ainda necessitam de etapas adicionais de caracterização, que visam os seguintes pontos: *i)* determinar com maior clareza a estrutura molecular dos constituintes de n-ACG por meio de análises combinadas como RMN e espectrometria de massa; *ii)* influência da estrutura molecular de n-ACG e de suas frações nas propriedades dos copolímeros (Ex: área superficial e volume dos poros, grau de reticulação); *iii)* realização de testes reológicos adicionais para caracterização das propriedades mecânicas que indicarão o melhor uso para essas matérias

Melhorias no processo de dispersão da mistura de monômeros podem ser obtidos por meio de processos que imprimam altas taxas de cisalhamento mecânico. Tais mecanismos são amplamente utilizados em processo de polimerização em miniemulsão que são ideais para a incorporação de substâncias com grande massa molar. Alguns testes vem sendo realizados e os primeiros resultados apresentam melhorias na obtenção da mistura de monômeros e processos de polimerização com altas conversões. Além disso os produtos obtidos apresentam propriedades macroscópicas que são inerentes ao seu uso na área de adesivos.

Em conjunto aos testes via polimerização em miniemulsão, podem ser realizadas etapas de modelagem molecular das reações de polimerização (MAMO e PVi) e (n-ACG e estireno), uma vez que a obtenção das razões de reatividade dos monômeros tem apresentado diversas dificuldades.

Em relação a modelagem molecular, a literatura^[77, 84, 133] apresenta resultados interessantes a partir do uso dos métodos quânticos na obtenção de dados de difícil acesso em caráter experimental. Assim, as razões de reatividade poderão ser estimadas e então utilizadas para a implementação de um modelo fenomenológico, penúltimo explícito, utilizado na modelagem de sistemas que utilizam monômeros acrílicos, que se ajuste de forma adequada a cinética de polimerização e aos dados de composição monomérica que são obtidos experimentalmente.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Miao, S., Wang, P., Su, Z., Zhang, S., Vegetable-oil-based polymers as future polymeric biomaterials, *Acta Biomaterialia* **2014**, 10, 1692.
- [2] Zhang, C., Garrison, T. F., Madbouly, S. A., Kessler, M. R., Recent advances in vegetable oil-based polymers and their composites, *Progress in Polymer Science* **2017**, 71, 91.
- [3] Lligadas, G., Ronda, J. C., Galià, M., Cádiz, V., Renewable polymeric materials from vegetable oils: a perspective, *Materials Today* **2013**, 16, 337.
- [4] Favaro, S. P., Miranda, C. H. B., Machado, F., Soares, I. P., Jensen, A. T., Medeiros, A. M. M. S., Oleaginous Biomass for Biofuels, Biomaterials, and Chemicals, in *Biomass and Green Chemistry: Building a Renewable Pathway*, Vaz Jr, S., Editor. **2018**, Springer International Publishing: Cham. p. 31.
- [5] Wool, R., Sun, X. S., *Bio-Based Polymers and Composites*, Academic Press, London. **2005** Vol.
- [6] Pham, P. D., Monge, S., Lapinte, V., Raoul, Y., Robin, J. J., Various radical polymerizations of glycerol-based monomers, *European Journal of Lipid Science and Technology* **2013**, 115, 28.
- [7] Montero De Espinosa, L., Meier, M. a. R., Plant oils: The perfect renewable resource for polymer science?!, *European Polymer Journal* **2011**, 47, 837.
- [8] Pagliaro, M., Rossi, M., Glycerol: Properties and Production, in *The Future of Glycerol*. **2010**, The Royal Society of Chemistry. p. 28.
- [9] Bondioli, P., From Oilseeds to Industrial Products: Present and Near Future of Oleochemistry, *Italian Journal of Agronomy* **2003**, 7, 129.
- [10] Pagliaro, M., Ciriminna, R., Kimura, H., Rossi, M., Pina, C. D., From Glycerol to Value-Added Products, *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, 46, 4434.
- [11] Roice, M., Pillai, V. N. R., Poly(styrene-co-glycerol dimethacrylate): Synthesis, characterization, and application as a resin for gel-phase peptide synthesis, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2005**, 43, 4382.
- [12] Glossary of Basic Terms in Polymer Science (1996), in *Compendium of Polymer Terminology and Nomenclature: IUPAC Recommendations 2008*, Jones, R.G., Kahovec, J., Stepto, R., Wilks, E.S., Hess, M., Kitayama, T., Metanowski, W.V., Editors. **2009**, The Royal Society of Chemistry. p. 3.
- [13] Odian, G., *Principles of Polymerization*. Fourth Edition ed, John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey. **2004** Vol.
- [14] Reyes, A. P., Martínez Torres, A., Carreón Castro, M. D. P., Rodríguez Talavera, J. R., Muñoz, S. V., Aguilar, V. M. V., Torres, M. G., Novel Poly(3-hydroxybutyrate-g-vinyl alcohol) Polyurethane Scaffold for Tissue Engineering, *Scientific Reports* **2016**, 6, 31140.
- [15] Gilbert, R. G., *Emulsion Polymerization – A Mechanistic Approach*, Academic Press Limited San Diego. **1995** Vol. 362.

- [16] Machado, F., Lima, E. L., Pinto, J. C., Uma revisão sobre os processos de polimerização em suspensão, *Polímeros* **2007**, 17, 166.
- [17] Kumar, A., Gupta, R. K., *Fundamentals of Polymer Engineering*, Marcel Dekker, Inc. New York, Basel. **2003** Vol.
- [18] Kotoulas, C., Kiparissides, C., Suspension Polymerization, in *Polymer Reaction Engineering*. **2008**, Blackwell Publishing Ltd. p. 209.
- [19] Lenzi, M. K., Silva, F. M., Lima, E. L., Pinto, J. C., Semibatch styrene suspension polymerization processes, *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, 89, 3021.
- [20] Neto, W. S., Jensen, A. T., Ferreira, G. R., Valadares, L. F., Gambetta, R., Gonçalves, S. B., Machado, F., A Survey on Synthesis Processes of Structured Materials for Biomedical Applications: Iron-based Magnetic Nanoparticles, *Polymeric Materials and Polymerization Processes*, *Current Pharmaceutical Design* **2015**, 21, 5336.
- [21] Lyoo, A. S., Park, C. S., Choi, K. H., Kwak, J. W., Yoon, W. S., Noh, S. K., Effect of Suspension Polymerization Conditions of Vinyl Pivalate on the Size and Its Distribution of Poly(Vinyl Pivalate) Microspheres, *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **2005**, 44, 475.
- [22] Brooks, B. W., *Suspension Polymerization Processes*, *Chemical Engineering & Technology* **2010**, 33, 7.
- [23] Peixoto, L. S., Cordeiro, F. B., Melo, P. A., Nele, M., Pinto, J. C., Synthesis of Spherical Core-Shell PVAc-co-PMMA/PVA Particles for Use in Vascular Embolization, *Macromolecular Symposia* **2011**, 299-300, 132.
- [24] Peixoto, L. S., Silva, F. M., Niemeyer, M. a. L., Espinosa, G., Melo, P. A., Nele, M., Pinto, J. C., Synthesis of Poly(Vinyl Alcohol) and/or Poly(Vinyl Acetate) Particles with Spherical Morphology and Core-Shell Structure and its Use in Vascular Embolization, *Macromolecular Symposia* **2006**, 243, 190.
- [25] Ferreira, G. R., Segura, T., De Souza Jr, F. G., Umpierre, A. P., Machado, F., Synthesis of poly(vinyl acetate)-based magnetic polymer microparticles, *European Polymer Journal* **2012**, 48, 2050.
- [26] Joshi, A., Keerthiprasad, R., Jayant, R. D., Srivastava, R., Nano-in-micro alginate based hybrid particles, *Carbohydrate Polymers* **2010**, 81, 790.
- [27] Joshi, A., Solanki, S., Chaudhari, R., Bahadur, D., Aslam, M., Srivastava, R., Multifunctional alginate microspheres for biosensing, drug delivery and magnetic resonance imaging, *Acta Biomaterialia* **2011**, 7, 3955.
- [28] Najer, A., Wu, D., Vasquez, D., Palivan, C. G., Meier, W., Polymer nanocompartments in broad-spectrum medical applications, *Nanomedicine* **2013**, 8, 425.
- [29] Chern, C. S., *Principles and applications of emulsion polymerization*, Published by John Wiley & Sons, Inc Hoboken, New Jersey and Canadá. **2008** Vol.
- [30] Lovell, A. P., El-Aaser, M. S., *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, John Wiley & Sons Ltda England. **1997** Vol.
- [31] Jensen, A. T., Neto, W. S., Ferreira, G. R., Glenn, A. F., Gambetta, R., Gonçalves, S. B., Valadares, L. F., Machado, F., Synthesis of polymer/inorganic hybrids through

heterophase polymerizations, in *Recent Developments in Polymer Macro, Micro and Nano Blends*, Visakh, P.M., Markovic, G., Pasquini, D., Editors. **2016**, Woodhead Publishing.

[32] 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* **2014**, 116, 37.

[33] Besteti, M. D., Cunha, A. G., Freire, D. M. G., Pinto, J. C., Core/Shell Polymer Particles by Semibatch Combined Suspension/Emulsion Polymerizations for Enzyme Immobilization, *Macromolecular Materials and Engineering* **2014**, 299, 135.

[34] Tanner, P., Onaca, O., Balasubramanian, V., Meier, W., Palivan, C. G., Enzymatic Cascade Reactions inside Polymeric Nanocontainers: A Means to Combat Oxidative Stress, *Chemistry – A European Journal* **2011**, 17, 4552.

[35] Antonietti, M., Landfester, K., Polyreactions in miniemulsions, *Progress in Polymer Science* **2002**, 27, 689.

[36] Asua, J. M., Miniemulsion polymerization, *Progress in Polymer Science* **2002**, 27, 1283.

[37] Schork, F. J., Luo, Y., Smulders, W., Russum, J., Butté, A., Fontenot, K., Miniemulsion Polymerization, in *Polymer Particles*, Okubo, M., Editor. **2005**, Springer Berlin Heidelberg. p. 129.

[38] Steinmacher, F. R., Bernardy, N., Moretto, J. B., Barcelos, E. I., Araújo, P. H. H., Sayer, C., Kinetics of MMA and VAc Miniemulsion Polymerizations Using Miglyol and Castor Oil as Hydrophobe and Liquid Core, *Chemical Engineering & Technology* **2010**, 33, 1877.

[39] Ouzineb, K., Lord, C., Lesauze, N., Graillat, C., Tanguy, P. A., Mckenna, T., Homogenisation devices for the production of miniemulsions, *Chemical Engineering Science* **2006**, 61, 2994.

[40] Samer, C. J., Schork, F. J., The Role of High Shear in Continuous Miniemulsion Polymerization, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1999**, 38, 1801.

[41] Mason .T.J, L. J. P., *Sonometry: theory, applications and uses of ultrasound in chemistry*, Ellis Horwood. Chichester. **1988** Vol.

[42] Mason, T. J., *Current trends in sonochemistry: Edited by G.J. Price Special Publication No. 116*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1992, 183 pp, ISBN 0 85186 365 5, £39.50, *Ultrasonics Sonochemistry* **1994**, 1, S133.

[43] Lauterborn, W., Ohl, C.-D., Cavitation bubble dynamics, *Ultrasonics Sonochemistry* **1997**, 4, 65.

[44] Landfester, K., Bechthold, N., Tiarks, F., Antonietti, M., Formulation and Stability Mechanisms of Polymerizable Miniemulsions, *Macromolecules* **1999**, 32, 5222.

[45] Araujo, O., Giudici, R., Saldívar, E., Ray, W. H., Modeling and experimental studies of emulsion copolymerization systems. I. Experimental results, *Journal of Applied Polymer Science* **2001**, 79, 2360.

[46] Cardoso, P. B., Araújo, P. H. H., Sayer, C., Encapsulation of Jojoba and Andiroba Oils by Miniemulsion Polymerization. Effect on Molar Mass Distribution, *Macromolecular Symposia* **2013**, 324, 114.

- [47] Zhou, Y., Niu, S., Li, J., Activity of the carbon-based heterogeneous acid catalyst derived from bamboo in esterification of oleic acid with ethanol, *Energy Conversion and Management* **2016**, 114, 188.
- [48] Chirowodza, H., Zou, M., Sanderson, R. D., Effect of vinyl pivalate/vinyl acetate comonomer composition on the self-assembled morphology of poly(vinyl alcohol) prepared by in situ fibrillation: Preparation of PVA with a spherical morphology, *Journal of Applied Polymer Science* **2010**, 117, 3460.
- [49] Lee, S. G., Kim, J. P., Lyoo, W. S., Kwak, J. W., Noh, S. K., Park, C. S., Kim, J. H., Preparation of novel syndiotactic poly(vinyl alcohol) microspheres through the low-temperature suspension copolymerization of vinyl pivalate and vinyl acetate and heterogeneous saponification, *Journal of Applied Polymer Science* **2005**, 95, 1539.
- [50] Lyoo, W., Park, C., Yeum, J., Ji, B., Lee, C., Lee, S., Lee, J., Low-temperature suspension polymerization of vinyl pivalate for the preparation of syndiotacticity-rich ultrahigh molecular weight poly(vinyl alcohol) microfibrils with high yield, *Colloid and Polymer Science* **2002**, 280, 1075.
- [51] Lyoo, W. S., Cha, J. W., Kwak, K. Y., Lee, Y. J., Jeon, H. Y., Chung, Y. S., Noh, S. K., Preparation of Syndiotactic Poly(vinyl alcohol)/Poly(vinyl pivalate/vinyl acetate) Microspheres with Radiopacity Using Suspension Copolymerization and Saponification, in *5th International Conference on Times of Polymers Top and Composites*, Damore, A., Acierno, D., Grassia, L., Editors. **2010**. p. 389.
- [52] Nguyen, T. L. U., Farrugia, B., Davis, T. P., Barner-Kowollik, C., Stenzel, M. H., Core-shell microspheres with surface grafted poly(vinyl alcohol) as drug carriers for the treatment of hepatocellular carcinoma, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2007**, 45, 3256.
- [53] Lyoo, W. S., Kwak, J. W., Yeum, J. H., Ji, B. C., Lee, C. J., Noh, S. K., Preparation of ultrahigh-molecular-weight syndiotactic poly(vinyl pivalate) monodisperse microspheres by low-temperature suspension polymerization of vinyl pivalate, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2005**, 43, 789.
- [54] Araujo, R. T., Ferreira, G. R., Segura, T., Souza Jr, F. G., Machado, F., An experimental study on the synthesis of poly(vinyl pivalate)-based magnetic nanocomposites through suspension polymerization process, *European Polymer Journal* **2015**, 68, 441.
- [55] Lyoo, W. S., Han, S. S., Kim, J. H., Yoon, W. S., Lee, C. J., Kwon, I. C., Lee, J., Ji, B. C., Han, M. H., Bulk polymerization of vinyl pivalate using low-temperature azoinitiator and saponification for the preparation of poly(vinyl alcohol) microfibrils, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1999**, 271, 46.
- [56] Lyoo, W. S., Kim, B. C., Ha, W. S., Spontaneous Orientation of Molecules during Saponification of Poly(vinyl pivalate), *Polymer Journal* **1998**, 30, 424.
- [57] Song, D. H., Lyoo, W. S., Preparation of high molecular weight poly(vinyl pivalate) with high yield and high molecular weight poly(vinyl alcohol) by emulsion polymerization of vinyl pivalate and saponification, *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, 104, 410.
- [58] Kikuchi, K., Kitawaki, M., Suzuki, A., Oku, T., Role of electrolytes in the preparation of nanoparticles via the emulsion polymerization of vinyl pivalate, *Journal of Colloid and Interface Science* **2009**, 338, 480.

- [59] Kwark, Y. J., Lyoo, W. S., Ha, W. S., Kinetics of emulsion copolymerization of vinyl acetate and vinyl pivalate, *Polymer Journal* **1996**, 28, 851.
- [60] Suzuki, S., Kikuchi, K., Suzuki, A., Okaya, T., Nomura, M., Effect of chain transfer agents on the kinetics and mechanism of particle nucleation in the emulsion polymerization of vinyl pivalate, *Colloid and Polymer Science* **2007**, 285, 523.
- [61] Ferreira, G. R., Braquehais, J. R., Da Silva, W. N., Machado, F., Synthesis of soybean oil-based polymer lattices via emulsion polymerization process, *Industrial Crops and Products* **2015**, 65, 14.
- [62] Lligadas, G., Ronda, J. C., Galià, M., Cádiz, V., Monomers and polymers from plant oils via click chemistry reactions, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2013**, 51, 2111.
- [63] Meier, M. a. R., Metzger, J. O., Schubert, U. S., Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science, *Chemical Society Reviews* **2007**, 36, 1788.
- [64] Medeiros, A. M. M. S., Machado, F., Rubim, J. C., Synthesis and characterization of a magnetic bio-nanocomposite based on magnetic nanoparticles modified by acrylated fatty acids derived from castor oil, *European Polymer Journal* **2015**, 71, 152.
- [65] Gooch, J. W., *Emulsification and Polymerization of Alkyd Resins. Topics in Applied Chemistry*, Springer US New York. **2002** Vol.
- [66] Maassen, W., Meier, M. a. R., Willenbacher, N., Unique adhesive properties of pressure sensitive adhesives from plant oils, *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2016**, 64, 65.
- [67] Galià, M., De Espinosa, L. M., Ronda, J. C., Lligadas, G., Cádiz, V., Vegetable oil-based thermosetting polymers, *European Journal of Lipid Science and Technology* **2010**, 112, 87.
- [68] Ronda, J. C., Lligadas, G., Galià, M., Cádiz, V., A renewable approach to thermosetting resins, *Reactive and Functional Polymers* **2013**, 73, 381.
- [69] Moreno, M., Goikoetxea, M., Barandiaran, M. J., Biobased-waterborne homopolymers from oleic acid derivatives, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2012**, 50, 4628.
- [70] Li, F., Hanson, M. V., Larock, R. C., Soybean oil–divinylbenzene thermosetting polymers: synthesis, structure, properties and their relationships, *Polymer* **2001**, 42, 1567.
- [71] 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* **2002**, 40, 451.
- [72] De 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* **2009**, 47, 1159.
- [73] Eren, T., Küsefoğlu, S. H., Synthesis and characterization of copolymers of bromoacrylated methyl oleate, *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, 94, 2475.
- [74] Gratia, A., Merlet, D., Ducruet, V., Lyathaud, C., A comprehensive NMR methodology to assess the composition of biobased and biodegradable polymers in contact with food, *Analytica Chimica Acta* **2015**, 853, 477.

- [75] Nguyen, V. H., Haldorai, Y., Pham, Q. L., Noh, S. K., Lyoo, W. S., Shim, J.-J., Preparation of poly(vinyl pivalate) microspheres by dispersion polymerization in an ionic liquid and saponification for the preparation of poly(vinyl alcohol) with high syndiotacticity, *European Polymer Journal* **2010**, 46, 2190.
- [76] Lyoo, W. S., Kim, J. H., Choi, J. H., Kim, B. C., Blackwell, J., Role of Degree of Saponification in the Shear-Induced Molecular Orientation of Syndiotacticity-Rich Ultrahigh Molecular Weight Poly(vinyl alcohol), *Macromolecules* **2001**, 34, 3982.
- [77] Dossi, M., Liang, K., Hutchinson, R. A., Moscatelli, D., Investigation of Free-Radical Copolymerization Propagation Kinetics of Vinyl Acetate and Methyl Methacrylate, *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, 114, 4213.
- [78] Clayden, J., Greeves, N., Warren, S., *Organic Chemistry*. Second Edition ed, Oxford University Press Inc. New York - US. **2012** Vol.
- [79] Carey, F. A., CAREY, F.A. *Organic Chemistry*, 4th Edition McGraw-Hill, Inc Washington. **2000** Vol.
- [80] Ma, Y. D., Won, Y. C., Kubo, K., Fukuda, T., Propagation and termination processes in the free-radical copolymerization of methyl methacrylate and vinyl acetate, *Macromolecules* **1993**, 26, 6766.
- [81] Dubé, M. A., Penlidis, A., A systematic approach to the study of multicomponent polymerization kinetics—the butyl acrylate/methyl methacrylate/vinyl acetate example: 1. Bulk copolymerization, *Polymer* **1995**, 36, 587.
- [82] Brar, A. S., Charan, S., Sequence determination of vinyl acetate–methyl acrylate copolymers by NMR spectroscopy, *Journal of Applied Polymer Science* **1994**, 53, 1813.
- [83] Kulkarni, N. G., Krishnamurti, N., Chatterjee, P. C., Sivasamban, M. A., Determination of reactivity ratios for the copolymerisation of vinyl acetate with methyl acrylate by proton magnetic resonance spectroscopy, *Die Makromolekulare Chemie* **1970**, 139, 165.
- [84] Dossi, M., Storti, G., Moscatelli, D., *Quantum Chemistry: A Powerful Tool in Polymer Reaction Engineering*, *Macromolecular Symposia* **2011**, 302, 16.
- [85] Plessis, C., Arzamendi, G., Leiza, J. R., Schoonbrood, H. a. S., Charmot, D., Asua, J. M., Seeded Semibatch Emulsion Polymerization of n-Butyl Acrylate. Kinetics and Structural Properties, *Macromolecules* **2000**, 33, 5041.
- [86] 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* **2000**, 38, 1100.
- [87] Schork, F. J., *Reactor Operation and Control*, in *Polymer Reactor Engineering*, McGreavy, C., Editor. **1994**, Springer Science: New Delhi.
- [88] Odian, G., in *Principles of Polymerization*. **2004**, John Wiley & Sons, Inc. p. 198.
- [89] PSTC Glossary Terms, Pressure Sensitive Tape Council **2018**.
- [90] Abbott, S., *Adhesion Science: Principles and Practice*, DEStech Publications, Incorporated. **2015** Vol.
- [91] Benedek, I., Feldstein, M. M., *Technology of Pressure-Sensitive Adhesives and Products*, CRC Press. **2008** Vol.

- [92] Creton, C., Pressure-Sensitive Adhesives: An Introductory Course, *MRS Bulletin* **2011**, 28, 434.
- [93] Creton, C., Deplace, F., HOW CAN TENSILE TESTS BE USEFUL TO DESIGN OPTIMIZED PSA? , *Pressure Sensitive Tape Council* **2007**, 7.
- [94] Suárez Palacios, O. Y., Narváez Rincón, P. C., Corriou, J.-P., Camargo Pardo, M., Fonteix, C., Low-molecular-weight glycerol esters as plasticizers for poly(vinyl chloride), *Journal of Vinyl and Additive Technology* **2014**, 20, 65.
- [95] Silva, F. M., Lima, E. L., Pinto, J. C., Acrylic Acid/Vinyl Acetate Suspension Copolymerizations. 2. Modeling and Experimental Results, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2004**, 43, 7324.
- [96] Wang, D. K., Rasoul, F., Hill, D. J. T., Hanson, G. R., Noble, C. J., Whittaker, A. K., The role of residual Cu(ii) from click-chemistry in the catalyzed hydrolysis of Boltorn polyester-based hydrogels, *Soft Matter* **2012**, 8, 435.
- [97] Gondaliya, N., Kanchan, D. K., Sharma, P., Joge, P., Structural and Conductivity Studies of Poly(Ethylene Oxide) ¹³C Silver Triflate Polymer Electrolyte System, *Materials Sciences and Applications* **2011**, Vol.02No.11, 5.
- [98] Nasr, G. M., El-Wahab, S. M. A., El-Athem, A. A., THE OPTICAL PROPERTIES OF POLY (VINYL CHLORIDE)/POLY (ETHYLENE OXIDE) BLENDS, in *Modern Trends in Physics Research*. **2013**, WORLD SCIENTIFIC. p. 160.
- [99] Teixeira, V. G., Coutinho, F. M. B., Gomes, A. S., Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno, *Química Nova* **2001**, 24, 808.
- [100] Gokmen, M. T., Du Prez, F. E., Porous polymer particles—A comprehensive guide to synthesis, characterization, functionalization and applications, *Progress in Polymer Science* **2012**, 37, 365.
- [101] Zhou, W.-Q., Gu, T.-Y., Su, Z.-G., Ma, G.-H., Synthesis of macroporous poly(styrene-divinyl benzene) microspheres by surfactant reverse micelles swelling method, *Polymer* **2007**, 48, 1981.
- [102] Luo, X., Xie, S., Liu, J., Hu, H., Jiang, J., Huang, W., Gao, H., Zhou, D., Lu, Z., Yan, D., The relationship between the degree of branching and glass transition temperature of branched polyethylene: experiment and simulation, *Polymer Chemistry* **2014**, 5, 1305.
- [103] Kritskaya, D. A., Kurmaz, S. V., Kochneva, I. S., Glass transition temperature and architecture of branched poly(methyl methacrylates), *Polymer Science Series A* **2007**, 49, 1120.
- [104] Khan, I., Poh, B. T., Badriah, C. M., Effect of Sodium Sulfate on the Viscosity, Tack, and Adhesion Properties of SMR 10-based Pressure-sensitive Adhesive, *Journal of Elastomers & Plastics* **2011**, 43, 85.
- [105] Kong, W.-S., Ju, T.-J., Park, J.-H., Joo, S.-R., Yoon, H.-G., Lee, J.-W., Synthesis and characterization of hydrogenated sorbic acid grafted dicyclopentadiene tackifier, *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2012**, 38, 38.

- [106] Park, J.-H., Kong, W.-S., Lee, S.-H., Lee, J. W., Yoon, H. G., Lee, B. Y., Characterization and application of propylene grafted hydrogenated dicyclopentadiene hydrocarbon resin, *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2016**, 68, 326.
- [107] Zosel, A., Shear Strength of Pressure Sensitive Adhesives and its Correlation to Mechanical Properties, *The Journal of Adhesion* **1994**, 44, 1.
- [108] Zosel, A., The effect of fibrillation on the tack of pressure sensitive adhesives, *International Journal of Adhesion and Adhesives* **1998**, 18, 265.
- [109] Kowalski, A., Czech, Z., The effects of substrate surface properties on tack performance of acrylic Pressure-Sensitive Adhesives (PSAs), *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2015**, 60, 9.
- [110] Derks, D., Lindner, A., Creton, C., Bonn, D., Cohesive failure of thin layers of soft model adhesives under tension, *Journal of Applied Physics* **2003**, 93, 1557.
- [111] Crosby, A. J., Shull, K. R., Lakrout, H., Creton, C., Deformation and failure modes of adhesively bonded elastic layers, *Journal of Applied Physics* **2000**, 88, 2956.
- [112] Van Berkel, J. G., Guigo, N., Kolstad, J. J., Sbirrazzuoli, N., Biaxial Orientation of Poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate): An Explorative Study, *Macromolecular Materials and Engineering*, n/a.
- [113] Fujii, S., Sawada, S., Nakayama, S., Kappl, M., Ueno, K., Shitajima, K., Butt, H. J., Nakamura, Y., Pressure-sensitive adhesive powder, *Materials Horizons* **2016**, 3, 47.
- [114] Liu, Y., Zhao, G., Wang, D., Li, Y., Heterogeneous catalysis for green chemistry based on nanocrystals, *National Science Review* **2015**, 2, 150.
- [115] Borges, M. E., Díaz, L., Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2012**, 16, 2839.
- [116] Liu, H., Chen, J., Chen, L., Xu, Y., Guo, X., Fang, D., Carbon Nanotube-Based Solid Sulfonic Acids as Catalysts for Production of Fatty Acid Methyl Ester via Transesterification and Esterification, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2016**, 4, 3140.
- [117] Pasiás, S., Barakos, N., Alexopoulos, C., Papayannakos, N., Heterogeneously Catalyzed Esterification of FFAs in Vegetable Oils, *Chemical Engineering & Technology* **2006**, 29, 1365.
- [118] Campos-Molina, M. J., Corral-Pérez, J. J., Mariscal, R., Granados, M. L., Silica-poly(styrenesulphonic acid) nanocomposites as promising acid catalysts, *Catalysis Today* **2017**, 279, 155.
- [119] Shah, K. A., Parikh, J. K., Maheria, K. C., Use of sulfonic acid-functionalized silica as catalyst for esterification of free fatty acids (FFA) in acid oil for biodiesel production: an optimization study, *Research on Chemical Intermediates* **2015**, 41, 1035.
- [120] Chang, Y., Lee, C., Bae, C., Polystyrene-based superacidic solid acid catalyst: synthesis and its application in biodiesel production, *RSC Advances* **2014**, 4, 47448.
- [121] Caetano, C. S., Caiado, M., Farinha, J., Fonseca, I. M., Ramos, A. M., Vital, J., Castanheiro, J. E., Esterification of free fatty acids over chitosan with sulfonic acid groups, *Chemical Engineering Journal* **2013**, 230, 567.

- [122] Andrijanto, E., Dawson, E. A., Brown, D. R., Hypercrosslinked polystyrene sulphonic acid catalysts for the esterification of free fatty acids in biodiesel synthesis, *Applied Catalysis B: Environmental* **2012**, 115-116, 261.
- [123] Rezende, S. M. D., Soares, B. G., Coutinho, F. M. B., Reis, S. C. M. D., Reid, M. G., Lachter, E. R., Nascimento, R. S. V., Aplicação de resinas sulfônicas como catalisadores em reações de transesterificação de óleos vegetais, *Polímeros* **2005**, 15, 186.
- [124] Siril, P., Griffiths, H., Brown, D., New polystyrene sulfonic acid resin catalyst with enhanced acidic and catalytic properties. **2008** Vol. 279, 63.
- [125] Malins, K., Brinks, J., Kampars, V., Malina, I., Esterification of rapeseed oil fatty acids using a carbon-based heterogeneous acid catalyst derived from cellulose, *Applied Catalysis A: General* **2016**, 519, 99.
- [126] Ngaosuwan, K., Goodwin, J. G., Prasertdham, P., A green sulfonated carbon-based catalyst derived from coffee residue for esterification, *Renewable Energy* **2016**, 86, 262.
- [127] Santos, E. M., Teixeira, A. P. D. C., Da Silva, F. G., Cibaka, T. E., Araújo, M. H., Oliveira, W. X. C., Medeiros, F., Brasil, A. N., De Oliveira, L. S., Lago, R. M., New heterogeneous catalyst for the esterification of fatty acid produced by surface aromatization/sulfonation of oilseed cake, *Fuel* **2015**, 150, 408.
- [128] Müller, F., Ferreira, C. A., Franco, L., Puiggali, J., Alemán, C., Armelin, E., New Sulfonated Polystyrene and Styrene–Ethylene/Butylene–Styrene Block Copolymers for Applications in Electrodialysis, *The Journal of Physical Chemistry B* **2012**, 116, 11767.
- [129] Caetano, C. S., Guerreiro, L., Fonseca, I. M., Ramos, A. M., Vital, J., Castanheiro, J. E., Esterification of fatty acids to biodiesel over polymers with sulfonic acid groups, *Applied Catalysis A: General* **2009**, 359, 41.
- [130] Coutinho, F. M. B., Rezende, S. M., Catalisadores Sulfônicos Imobilizados em Polímeros: Síntese, Caracterização e Avaliação, *Polímeros* **2001**, 11, 222.
- [131] Bartolome, L., Imran, M., Cho, H.-G., Al-Masry, W. A., Kim, D. H., Recent Developments in the Chemical Recycling of PET, in *Material Recycling - Trends and Perspectives*, Achilias, D., Editor. **2012**, InTech.
- [132] Klaewkla, R., Arend, M., Hölderich, W., A Review of Mass Transfer Controlling the Reaction Rate in Heterogeneous Catalytic Systems. **2011** Vol. 29.
- [133] Coote, M. L., Computational Quantum Chemistry for Free-Radical Polymerization, in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. **2002**, John Wiley & Sons, Inc.
- [134] Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., Vyvyan, J. R., Introdução à espectroscopia, CENGAGE. **2010** Vol.
- [135] Silverstein, R. M., Webster, F. X., Kiemle, D., Spectrometric Identification of Organic Compounds, 7th Edition, Wiley. **2005** Vol.

APÊNDICE 1

Para a atribuição dos picos obtidos nos espectros de RMN de hidrogênio e carbono foram utilizados os cálculos de deslocamento químico que são propostas em (PAVIA et al., 2010)^[134] e em (SILVERSTEIN, WEBSTER, KIEMLE, 2005)^[135]

Assim, os picos obtidos nos espectro de RMN de ^1H em relação aos deslocamentos químicos foram obtidos por meio da Equação 11, para hidrogênios metilênicos, considerando as constantes de acoplamento (Σ) em relação a estrutura molecular ($\text{Y} - \text{CH}_2 - \text{X}$).^[134, 135]

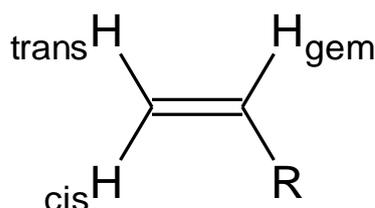
$$\delta_{ppm} = 0,23 + \Sigma_Y + \Sigma_X \quad (11)$$

Já para hidrogênios metínicos ligados a mais de um grupo de baixa polaridade foi utilizada a Equação 12, em que $\delta_{(\text{CH}_3)_2\text{CHZ ppm}}$ possui valores tabelados de acordo com o tipo de substituinte ligado ao hidrogênio de interesse e Δ_{XY} é o fator de correção dependente dos dois grupos de baixa polaridade que estão diretamente ligados ao carbono que contem o hidrogênio analisado.^[135]

$$\delta_{\text{CHXYZ ppm}} = \delta_{(\text{CH}_3)_2\text{CHZ ppm}} + \Delta_{XY} \quad (12)$$

As atribuições relativas ao hidrogênios ligados a alcenos substituídos foram realizados por meio da Equação 13, considerando a estrutura química apresentada na estrutura abaixo.^[134]

$$\delta_{ppm} = 5,25 + \delta_{gem} + \delta_{cis} + \delta_{trans} \quad (13)$$



Estrutura química utilizada para o cálculo do deslocamento químico em alcenos substituídos.

As atribuições relativas aos picos obtidos no espectros de RMN de ^{13}C foram, para os carbonos metilênicos ($-\text{CH}_2-$), realizadas de acordo com a Equação 14.

$$\delta_{ppm} = -2,3 + 9,1\alpha + 9,4\beta - 2,5\gamma + 0,3\delta + 0,1\varepsilon + \Sigma \quad (14)$$

Em que, os símbolos gregos, representam a posição dos átomos de carbono que são utilizados na soma dos valores de incremento para obtenção do deslocamento químico de acordo com uma estrutura química ($-\text{C}\varepsilon-\text{C}\delta-\text{C}\gamma-\text{C}\beta-\text{C}\alpha-\text{C}-\text{C}\alpha-\text{C}\beta-\text{C}\gamma-\text{C}\delta-\text{C}\varepsilon-$) com (Σ) sendo utilizado para as correções estéricas que são realizadas de acordo com o tipo de substituinte que está ligado ao átomo de carbono de interesse (primário, secundário, terciário e quaternário).^[135]

As atribuições para carbonos presentes em alcenos ($\text{C}=\text{C}$) foram realizadas a partir da Equação 15

$$\delta_{ppm} = 123,3 + [10,6\alpha + 7,2\beta - 1,5\gamma] - [7,9\alpha' + 1,8\beta' - 1,5\gamma'] + \Sigma \quad (15)$$

Já os símbolos da equação 7 são utilizados para o cálculo de incremento em relação a uma estrutura ($\text{C}\gamma-\text{C}\beta-\text{C}\alpha-\text{C}_1=\text{C}_2-\text{C}\alpha'-\text{C}\beta'-\text{C}\gamma'$) com todos os substituintes sendo carbonos e com (Σ) sendo utilizado para as correções estéricas.^[135]

As atribuições realizadas para os carbonos presentes em carbonilas ($\text{C}=\text{O}$) foram realizadas a partir da Equação 16.

$$\delta_{ppm} = 166 + \sum_i z_i \quad (16)$$

Nessa equação o somatório é realizado utilizando os valores tabelados de incrementos, segundo a seguinte estrutura química ($\text{C}\gamma-\text{C}\beta-\text{C}\alpha-(\text{C}_1=\text{O})-\text{O}-\text{C}\alpha'$).

Abaixo se encontram as tabelas contendo os valores de incrementos incrementos que são utilizados nos cálculos de deslocamento químico.

- Constantes de (Σ) para cálculo de deslocamento químico em RMN de ^1H , ligado à alcano (equação 11)

Substituintes	Constantes
- R	0,47
Alceno	1,32
- NR_2	1,57
- NHCOR	2,27
- OH	2,56
- OR	2,36
- OCOR	3,13

- Valores de deslocamento em RMN de ^1H , para os grupos adjacentes a alcenos substituídos (equação 13)

Substituintes (- R)	δ_{gem}	δ_{cis}	δ_{trans}
- $\text{CH}_2\text{-O-}$	0,67	-0,02	-0,07
- COR	1,10	1,13	0,81
- COOH	1,00	1,35	0,74
- COOR	0,84	1,15	0,56
- OR	1,18	-1,06	-1,28
- OCOR	2,09	-0,40	-0,67
- NR_2	0,80	-1,26	-1,21

- Valores de (Σ) em RMN de ^{13}C , relativos as correções estéricas dos substituintes presentes nas cadeias de alcanos. (Equação 14)

Átomo de carbono em estudo	Tipo de carbono ligado			
	Primário	Secundário	Terciário	Quaternário
Primário	0	0	-1,1	-3,4
Secundário	0	0	-2,5	-7,5
Terciário	0	-3,7	-8,5	-10,0
Quaternário	-1,5	-8,4	-10,0	-12,5

- Incrementos de substituinte em RMN de ^{13}C , para o cálculo de deslocamento química em alcanos. (Equação 14)

Substituinte Y	Terminal: Y-C $_{\alpha}$ -C $_{\beta}$ -C $_{\gamma}$			Interno: C $_{\gamma}$ -C $_{\beta}$ -C $_{\alpha}$ -C $_{\beta}$ -C $_{\gamma}$ <div style="text-align: center; margin: 0 auto;"> $\begin{array}{c} \text{Y} \\ \\ \text{C}_{\alpha} \end{array}$ </div>		
	A	β	γ	α	β	γ
-CH=CH ₂	19,5	6,9	-2,1	-	-	-0,5
-COOH	20,1	2	-2,8	16	2	-2
-COOR	22,6	2	-2,8	17	2	-2
-OH	48	10	-6,2	41	8	-5
-OR	58	8	-4	51	5	-4
-OCOR	56,5	6,5	-6	45	5	-3

- Valores de (Σ) em RMN de ^{13}C , relativos as correções estéricas dos substituintes presentes nas cadeias em alcenos. (Equação 15)

Substituintes (- R)	Σ
C $_{\alpha}$ e C $_{\alpha}'$ são <i>trans</i>	0
C $_{\alpha}$ e C $_{\alpha}'$ são <i>cis</i>	-1,10
Dois substituintes alquila em C ₁ (dois C $_{\alpha}$)	-4,80
Dois substituintes alquila em C ₂ (dois C $_{\alpha}'$)	+2,5
Dois ou três substituintes alquila em C $_{\beta}$	+2,3

- Incrementos dos substituintes em RMN de ^{13}C , para o cálculo de deslocamento química em alcenos. (Equação 15)

Substituinte	α	β	γ	α'	β'	γ'
Carbono	10,6	7,2	-1,5	-7,9	-1,8	-1,5
-OR	29	2		-39	-1	
-OCOR	18			-27		
-COR	15			6		
-COOH	4			9		