



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**FOTOPOLIMERIZAÇÃO DE MONÔMEROS DERIVADOS DE ÓLEO DE SOJA E
ÁCIDO OLEICO PARA CONTROLE FÍSICO DA DEISCÊNCIA**

LAURA GUIMARÃES CICILIANO

BRASÍLIA – DF
2026



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LAURA GUIMARÃES CICILIANO

**FOTOPOLIMERIZAÇÃO DE MONÔMEROS DERIVADOS DE ÓLEO DE SOJA E
ÁCIDO OLEICO PARA CONTROLE FÍSICO DA DEISCÊNCIA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química, da Universidade de Brasília como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos

Orientador: Prof. Fabricio Machado Silva

Brasília
2026

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho só foi possível graças ao apoio, incentivo e compreensão de pessoas que estiveram presentes ao longo dessa trajetória, especialmente nos momentos mais intensos e desafiadores do mestrado.

Agradeço, primeiramente, à minha família, pelo suporte, confiança e incentivo incondicional, apesar de todo cansaço e das incertezas que acompanharam esse período. O apoio familiar foi fundamental para que eu pudesse seguir em frente, mesmo quando o caminho parecia difícil. Ao meu namorado, Bruno. Agradeço pela paciência, pelo companheirismo e por compreender as demandas e os desafios impostos por essa trajetória, sempre me oferecendo apoio, escuta e incentivo para que eu não desistisse dos meus objetivos.

Às minhas amigas Kamilla, Ana Beatriz e Stella, deixo meu agradecimento pelo carinho, pelas palavras de incentivo e pela presença, mesmo que nem sempre tão próxima fisicamente. O apoio de vocês, ainda que à distância, foi essencial para me lembrar de que era possível sonhar grande e seguir em busca de conquistas maiores. Aos meus amigos do LDPQ, Thainá, Gabriel e Giovanna, agradeço por acompanharem de perto cada etapa desse trabalho. Vocês estiveram presentes nos momentos de dúvida, nos erros, nos acertos, nas pequenas vitórias e nas dificuldades do dia a dia do laboratório. A troca de experiências, o apoio mútuo e nossos cafés com bolo tornaram essa caminhada mais leve e significativa.

Ao meu orientador, Prof. Fabricio Machado, agradeço profundamente pela orientação, pela confiança e principalmente, por me apresentar ferramentas e formas de pensar que me permitiram ser capaz de realizar tudo o que foi desenvolvido neste trabalho e em outros projetos. Sua orientação foi essencial para o meu crescimento científico e profissional ao longo do mestrado.

Ao Prof. Marcelo Rodrigues, deixo um agradecimento por ampliar minha visão sobre o papel da ciência, mostrando que o conhecimento não precisa permanecer restrito à bancada ou ao ambiente acadêmico, mas deve buscar aplicações práticas e retornar à sociedade o investimento feito na formação científica. Essa perspectiva foi determinante para a forma como este trabalho foi conduzido.

Por fim, agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos.

SUMÁRIO

RESUMO.....	x
ABSTRACT	xi
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
1.1 Etapas e objetivos específicos	3
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. Deiscência como desafio agrônômico nas culturas de soja, feijão e canola	4
2.1.1. Contextualização da deiscência como problema agrônômico.....	4
2.1.2. Importância e impactos das culturas afetadas	4
2.1.3. Impactos diretos sobre produtividade e rentabilidade	6
2.2. Aspectos gerais da deiscência nas principais culturas	8
2.2.1. Mecanismos anatômicos, fisiológicos e genéticos	8
2.2.2. Fatores climáticos e mecânicos que intensificam o problema	9
2.3. Polímeros derivados de óleo de soja e ácido oleico: química, síntese e propriedades.....	10
2.3.1. Composição química, estrutura molecular e potencial tecnológico de óleos vegetais e ácidos graxos livres na síntese de polímeros.....	10
2.3.2. Modificação química do óleo de soja e do ácido oleico.....	11
2.4. Fotopolimerização: fundamentos e aplicações	14
2.4.1. Princípios da fotopolimerização	14
2.4.2. Vantagens sobre outros tipos de polimerização	19
2.5. Mecanismos de adesão e formação de filmes sobre superfícies vegetais	20
2.5.1. Fatores anatômicos das superfícies vegetais que influenciam a adesão.....	20
2.5.2. Requisitos físico-químicos para polímeros utilizados em revestimentos agrícolas	22
2.5.3. Fatores ambientais que afetam a formação e permanência dos filmes.....	23
2.6 Considerações	24
CAPÍTULO 3 - MATERIAL E MÉTODOS.....	26
3.1. MATERIAL	26

3.1.1. Matérias-primas e reagentes utilizados	26
3.2. Obtenção dos monômeros vegetais	26
3.2.1. Epoxidação do óleo vegetal e do ácido oleico	27
3.2.2. Acrilação e metacrilção dos epóxidos	27
3.3. Formulação do sistema fotopolimerizável	27
3.3.1. Escolha e preparação do fotoiniciador	27
3.3.2. Preparo das formulações e proporção entre monômero, fotoiniciador e solvente.....	28
3.4. Processo de fotopolimerização.....	29
3.4.1. Parâmetros de exposição à luz.....	29
3.5. Caracterização dos materiais obtidos	30
3.5.1. Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	30
3.5.2. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	30
3.5.3. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	31
3.5.4 Termogravimetria (TG/DTG).....	31
3.5.5 Grau de reticulação (GR)	31
3.5.6 Adesividade	31
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	32
4.1. Síntese e caracterização dos monômeros	32
4.1.1. Sistemas derivados do óleo de soja	32
4.1.2. Sistemas derivados do ácido oleico.....	40
4.2 Avaliação funcional dos monômeros.....	48
4.3. Polimerização e caracterização dos filmes.....	49
4.3.1. Polímero de óleo de soja acrilado (POSA).....	49
4.3.2. Polímero de óleo de soja metacrilado (POSMA)	54
4.3.3. Polímero de ácido oleico acrilado (PAOA).....	58
4.3.4. Polímero de ácido oleico metacrilado (PAOMA)	62

4.4 Seleção do sistema mais promissor para a aplicação proposta	66
4.5 Influência do fotoiniciador na formação do filme.....	69
4.5.1 Fotopolimerização do POSA 2.....	69
4.5.2 Discussão comparativa entre fotoiniciadores	73
4.6 Prova de conceito	74
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS	77
REFERÊNCIAS	79

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Principais estados produtores de soja, feijão e canola no Brasil.....	5
Figura 2. (A) Vagem de soja secas em campo. (B) Vagem de feijão seca e aberta.	7
Figura 3. Estrutura básica de um triacilglicerol poli-insaturado.	10
Figura 4. Estrutura química do ácido oleico.....	11
Figura 5. (A) Mecanismo de formação do ácido per fórmico; (B) mecanismo de formação do ácido graxo epoxidado. (1) Ácido fórmico; (2) Ácido per fórmico; (3) Epóxido.....	12
Figura 6. (C) Mecanismo de acrilção do ácido graxo epoxidado. (3) Epóxido; (4) Ácido graxo acrilado.	13
Figura 7. Caminhos fotoquímicos de excitação e geração de espécies ativas.....	14
Figura 8. Mecanismo geral da fotopolimerização: iniciação, propagação e terminação.....	16
Figura 9. Clivagem homolítica do fotoiniciador Irgacure2959.	17
Figura 10. Clivagem homolítica do fotoiniciador BAPO.....	18
Figura 11. Modelo anatômico simplificado da cutícula vegetal com foco em barreiras físicas para adesão.	20
Figura 12. Fluxograma da rota sintética utilizada para obtenção dos monômeros fotopolimerizáveis derivados de óleo de soja e ácido oleico.....	26
Figura 13. Fluxograma de preparo para fotopolimerização.	29
Figura 14. Representação esquemática do ensaio de adesividade.....	32
Figura 15. Espectros de FTIR do óleo de soja (OS), óleo de soja epoxidado (OSE), óleo de soja acrilado (OSA) e óleo de soja metacrilado (OSMA).....	33
Figura 16. RMN ¹ H óleo de soja (OS), óleo de soja epoxidado (OSE), óleo de soja acrilado (OSA), óleo de soja metacrilado (OSMA).	35
Figura 17. RMN ¹³ C óleo de soja (OS), óleo de soja epoxidado (OSE), óleo de soja acrilado (OSA), óleo de soja metacrilado (OSMA).	38
Figura 18. FTIR ácido oleico (AO), ácido oleico epoxidado (AOE), ácido oleico acrilado (AOA), ácido oleico metacrilado (AOMA).....	41
Figura 19. RMN ¹ H ácido oleico (AO), ácido oleico epoxidado (AOE), ácido oleico acrilado (AOA), ácido oleico metacrilado (AOMA).....	43
Figura 20. RMN ¹³ C ácido oleico (AO), ácido oleico epoxidado (AOE), ácido oleico acrilado (AOA), ácido oleico metacrilado (AOMA).....	46
Figura 21. Polímero do óleo de soja acrilado – POSA.....	50
Figura 22. Espectros de FTIR do OSA e do POSA.....	51

Figura 23. Calorimetria diferencial exploratória do POSA.....	52
Figura 24. Análise termogravimétrica do POSA.....	53
Figura 25. Polímero do óleo de soja metacrilado – POSMA	54
Figura 26. Espectros de FTIR do OSMA e do POSMA.	55
Figura 27. Calorimetria diferencial exploratória – POSMA.	56
Figura 28. Análise termogravimétrica do POSMA.	57
Figura 29. Polímero do ácido oleico acrilado – PAOA.....	58
Figura 30. Espectros de FTIR do AOA e do PAOA.	59
Figura 31. Calorimetria diferencial exploratória - PAOA.....	60
Figura 32. Análise termogravimétrica do PAOA	61
Figura 33. Polímero do ácido oleico metacrilado – PAOMA.	62
Figura 34. Espectros de FTIR do AOMA e do PAOMA.	63
Figura 35. Calorimetria diferencial exploratória - PAOMA.	64
Figura 36. Análise termogravimétrica do PAOMA	65
Figura 37. Espectros de FTIR do OSA e do POSA 2.....	70
Figura 38. Calorimetria diferencial exploratória – POSA 2.....	71
Figura 39. Análise termogravimétrica do POSA 2.....	72
Figura 40. Vagem de feijão seca com cobertura polimérica.	75
Figura 41. Ensaio qualitativo de resistência à abertura.	76

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

OS	Óleo de soja
AO	Ácido oleico
OSE	Óleo de soja epoxidado
AOE	Ácido oleico epoxidado
OSA	Óleo de soja acrilado
AOA	Ácido oleico acrilado
OSMA	Óleo de soja metacrilado
AOMA	Ácido oleico metacrilado
POSA	Polímero acrilado de óleo de soja
POSA 2	Polímero acrilado de óleo de soja fotoiniciado com BAPO
POSMA	Polímero metacrilado de óleo de soja
PAOA	Polímero acrilado de ácido oleico
PAOMA	Polímero metacrilado de ácido oleico
RMN	Ressonância magnética nuclear
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
UV	Ultravioleta
THF	Tetraidrofurano
PTFE	Politetrafluoretileno

RESUMO

A deiscência dos frutos ainda representa um dos grandes desafios para a agricultura em culturas como soja, feijão e canola, podendo causar perdas de até 55% em campo, especialmente sob condições climáticas severas. Nesse contexto, cresce o interesse por soluções físicas aplicadas diretamente às estruturas reprodutivas das plantas, capazes de atuar como barreiras temporárias e retardar a abertura precoce dos frutos. Neste trabalho foram desenvolvidos sistemas fotopolimerizáveis baseados em óleo de soja e ácido oleico, ambos comercialmente disponíveis e com alto potencial de funcionalização. A rota sintética envolveu epoxidação seguida de acrilção ou metacrilção, resultando na obtenção de quatro monômeros: óleo de soja acrilado (OSA), óleo de soja metacrilado (OSMA), ácido oleico acrilado (AOA) e ácido oleico metacrilado (AOMA). Os monômeros foram caracterizados por RMN (^1H e ^{13}C) e FTIR, confirmando a inserção de grupos vinílicos polimerizáveis. A fotopolimerização foi conduzida na presença dos fotoiniciadores Irgacure 2959 e BAPO sob radiação UV, levando à formação de redes poliméricas estáveis. Os polímeros obtidos (POSA, POSMA, PAOA e PAOMA) apresentaram temperaturas de transição vítrea entre 4,5 e 36 °C e graus de reticulação entre 61 e 71 %, além de estabilidade térmica compatível com a formação de filmes contínuos. O monômero derivado do óleo de soja acrilado foi selecionado para um estudo comparativo entre fotoiniciadores, originando os materiais POSA (Irgacure 2959) e POSA 2 (BAPO). Embora o POSA tenha apresentado maior grau de reticulação, a análise térmica indicou uma rede mais heterogênea, enquanto o POSA 2 exibiu comportamento térmico mais uniforme e maior homogeneidade estrutural. Como prova de conceito, o material foi aplicado em vagens e submetido a ensaios comparativos de resistência à abertura. As vagens recobertas apresentaram maior resistência à aplicação de pressão mecânica em relação ao grupo controle, indicando que o revestimento polimérico contribui para o aumento da resistência à deiscência. Os resultados demonstram a viabilidade da síntese e fotopolimerização de monômeros derivados de fontes renováveis, bem como o potencial desses materiais como revestimentos funcionais aplicados à mitigação da deiscência em culturas agrícolas.

Palavras-chave: deiscência, fotopolimerização, óleo de soja, ácido oleico, revestimento vegetal, polímero sustentável.

ABSTRACT

Fruit dehiscence still represents one of the major challenges in agriculture for crops such as soybean, bean, and canola, potentially causing field losses of up to 55%, especially under severe climatic conditions. In this context, there is growing interest in physical solutions applied directly to the reproductive structures of plants, capable of acting as temporary barriers that redistribute mechanical stresses and delay premature fruit opening. In this work, photopolymerizable systems based on soybean oil and oleic acid, both commercially available and with high functionalization potential, were developed. The synthetic route involved epoxidation followed by acrylation or methacrylation, resulting in four monomers: acrylated soybean oil (OSA), methacrylated soybean oil (OSMA), acrylated oleic acid (AOA), and methacrylated oleic acid (AOMA). The monomers were characterized by NMR (^1H and ^{13}C) and FTIR, confirming the incorporation of polymerizable vinyl groups. Photopolymerization was carried out in the presence of the photoinitiators Irgacure 2959 and BAPO under UV radiation, leading to the formation of stable polymer networks. The obtained polymers (POSA, POSMA, PAOA, and PAOMA) exhibited glass transition temperatures ranging from 4.5 to 36 °C and degrees of crosslinking between 61 and 71%, as well as thermal stability compatible with the formation of continuous films. The monomer derived from acrylated soybean oil was selected for a comparative study of photoinitiators, generating the materials POSA (Irgacure 2959) and POSA 2 (BAPO). Although POSA presented a higher degree of crosslinking, thermal analysis indicated a more heterogeneous network, whereas POSA 2 exhibited more uniform thermal behavior and greater structural homogeneity. As a proof of concept, the material was applied to pods and subjected to comparative resistance-to-opening tests. Coated pods showed greater resistance to applied mechanical pressure compared to the control group, indicating that the polymer coating contributes to increased resistance to dehiscence. These results demonstrate the feasibility of synthesizing and photopolymerizing monomers derived from renewable sources, as well as the potential of these materials as functional coatings for mitigating dehiscence in agricultural crops.

Keywords: dehiscence, photopolymerization, soybean oil, oleic acid, plant coatings, bio-based polymers

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

No Brasil, grãos como a soja (*Glycine max*), canola (*Brassica napus*) e feijão (*Phaseolus vulgaris*) ocupam papel de extrema relevância no cenário agrícola, sendo utilizados tanto para o consumo direto, como no caso do feijão, quanto na indústria de transformação, especialmente voltada para a produção de óleo, biodiesel e outros derivados de alto valor agregado, como ocorre com a soja e a canola.^{1, 2} Apesar das diferenças botânicas entre essas espécies, elas compartilham um traço fisiológico que para agricultores pode ser desafiador: a deiscência dos frutos durante a fase de maturação. Trata-se de um processo que biologicamente, é vantajoso para a perpetuação da espécie, mas que sob a ótica da agricultura intensiva, se torna um problema relevante.

Dessa forma, no contexto agrícola a deiscência caminha na contramão dos interesses produtivos, já que as perdas expressivas de grãos impactam de forma direta a rentabilidade dos sistemas de cultivo.³ Diante disso, os produtores precisam adotar estratégias rigorosas nas etapas de pré-colheita e colheita para mitigar os prejuízos econômicos causados pela abertura precoce dos frutos.⁴

Embora os avanços genéticos tenham permitido o desenvolvimento de cultivares com maior resistência à deiscência, o mercado agrícola ainda busca soluções físicas, que sejam robustas, eficientes e capazes de atuar diretamente na proteção de vagens e síliquas. Esse cenário se agrava, sobretudo em situações de estresse ambiental, como altas temperaturas e baixa umidade, em que a deiscência tende a ser intensificada.³ Em paralelo a isso, materiais poliméricos já ocupam papel consolidado na agricultura moderna, sendo empregados como adjuvantes, espalhantes, surfactantes, formadores de filme, agentes antideriva e encapsulantes, todos com a função de otimizar a aplicação de defensivos agrícolas e bioinsumos.

Contudo, a grande maioria desses materiais ainda tem origem predominantemente petroquímica, o que levanta uma série de preocupações ambientais relacionadas ao seu ciclo de vida, desde a produção até o descarte.⁵ Esse panorama reforça a busca por alternativas mais sustentáveis, como a síntese de polímeros derivados de óleos vegetais, que se torna uma estratégia alinhada não só aos princípios da química verde, mas também às diretrizes da bioeconomia.

Assim, o desenvolvimento de polímeros a partir de óleos vegetais tem avançado de forma expressiva nas últimas décadas, impulsionado, principalmente, pela versatilidade química dos triglicerídeos e dos ácidos graxos livres. Essas moléculas oferecem uma ampla gama de possibilidades de funcionalização, como epoxidação, acrilação e metacrilacão,

permitindo a obtenção de materiais com propriedades físico-químicas ajustáveis a diferentes demandas industriais.⁵

Dentre os óleos vegetais, o óleo de soja se destaca, não apenas por sua ampla disponibilidade e baixo custo, mas também por sua composição química extremamente favorável à funcionalização. É um óleo rico em ácidos graxos insaturados, especialmente ácido linoleico (C18:2), o que lhe confere elevado potencial de reatividade na obtenção de monômeros fotopolimerizáveis.⁵

Além dos triglicerídeos, os ácidos graxos livres, como o ácido oleico, também se figuram como uma fonte extremamente versátil para a síntese de materiais poliméricos. Isso se deve à presença da insaturação na cadeia alifática, que permite a inserção de diferentes grupos funcionais, possibilitando a obtenção de uma ampla gama de derivados. Atualmente, suas aplicações estão bem consolidadas nos setores químico, cosmético, alimentício e de materiais, atuando como blocos construtores na formulação de polímeros de origem renovável, surfactantes e sistemas avançados de revestimento e adesão, além de materiais aplicados na conservação de patrimônio, entre outros nichos tecnológicos.⁶

Apesar do alto potencial de reatividade, os monômeros acrilados e metacrilados derivados de óleos vegetais não possuem absorção eficiente na faixa do ultravioleta,⁷ o que os impede de iniciar sozinhos o processo de fotopolimerização. Por isso, é necessário incorporar fotoiniciadores, que são compostos capazes de absorver luz UV ou visível e gerar espécies reativas responsáveis por iniciar a polimerização.^{8,9}

A utilização da radiação solar como fonte de energia para induzir a fotopolimerização surge nesse contexto como uma estratégia extremamente atrativa. Além de reduzir significativamente o consumo energético, essa abordagem torna o processo mais acessível, sustentável e economicamente viável para aplicações em campo, especialmente quando são empregados fotoiniciadores sensíveis à luz visível capazes de operar sob condições de radiação natural.^{10, 11}

O objetivo geral deste trabalho foi desenvolver sistemas fotopolimerizáveis derivados do óleo de soja e do ácido oleico, com potencial aplicação como revestimentos protetores em frutos suscetíveis à deiscência. Para isso, o estudo foi estruturado em etapas experimentais que envolvem a síntese, caracterização e avaliação das propriedades dos materiais obtidos, de modo a investigar sua viabilidade como soluções físicas complementares ao manejo agrônomo.

1.1 Etapas e objetivos específicos

O trabalho busca a síntese de um filme polimérico contínuo e aderente, capaz de acomodar deformações do tecido vegetal, redistribuindo tensões mecânicas e retardando a abertura precoce das vagens. Para alcançar esse objetivo o trabalho foi dividido em três etapas:

A etapa 1 teve como objetivo a síntese de quatro sistemas derivados do óleo de soja e do ácido oleico, visando obtenção de monômeros com caráter adesivo e capacidade de formação de filmes, adequados à fotopolimerização *in situ* sobre superfícies vegetais.

A etapa 2 teve como objetivo promover a fotopolimerização dos monômeros obtidos na etapa 1, além de caracterizar e avaliar comparativamente os polímeros formados para selecionar do material que apresentasse o conjunto de características mais adequadas à aplicação proposta (boa adesividade do monômero, capacidade de formação de filme polimérico contínuo, e temperatura de transição vítrea abaixo da temperatura ambiente).

A etapa 3 teve como objetivo realizar um estudo comparativo entre fotoiniciadores, visando compreender sua influência na eficiência do processo de fotopolimerização dos sistemas desenvolvidos.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Deiscência como desafio agrônômico nas culturas de soja, feijão e canola

2.1.1. Contextualização da deiscência como problema agrônômico

A deiscência dos frutos é um mecanismo fisiológico evolutivamente selecionado que promove a dispersão natural das sementes por meio da abertura dos frutos quando estes atingem sua maturação fisiológica. Esse processo é mediado por alterações anatômicas e bioquímicas nas zonas do fruto responsáveis pela separação controlada das estruturas reprodutivas.^{12, 13}

Com isso, embora seja ecologicamente vantajosa já que permite a dispersão eficiente das sementes no ambiente natural, a deiscência se torna um problema agrônômico significativo nas culturas de grãos, nas quais a retenção das sementes até o momento da colheita é essencial.

Esse fenômeno ocorre em diversas espécies vegetais. Entretanto, em culturas como soja (*Glycine max*), feijão (*Phaseolus vulgaris*) e canola (*Brassica napus*), que possuem elevada relevância econômica nos cenários nacional e internacional, a abertura espontânea ou induzida mecanicamente dos frutos durante as fases de pré-colheita e colheita representa um desafio significativo para a manutenção da produtividade e da qualidade dos grãos, especialmente em ambientes sujeitos a estresse hídrico, variações térmicas acentuadas e condições de colheita desfavoráveis.^{14, 15}

Diante desse cenário, compreender os fatores estruturais, fisiológicos e genéticos que governam a deiscência é fundamental para o desenvolvimento de estratégias de mitigação, seja por meio de melhoramento genético, ajustes no manejo ou aplicação de tecnologias inovadoras, como revestimentos protetores.

2.1.2. Importância e impactos das culturas afetadas

As culturas de soja, feijão e canola possuem elevada relevância econômica no cenário agrícola nacional (Figura 1) e internacional, estando entre as mais expressivas do mundo, seja pelo papel estratégico nas cadeias de *commodities* agrícolas como ocorre com a soja e a canola, seja pela contribuição direta à segurança alimentar como no caso do feijão.



Figura 1. Principais estados produtores de soja, feijão e canola no Brasil.^{16, 17,18}

A soja ocupa posição de destaque global, movimentando bilhões de dólares anualmente, tanto pelo comércio de grãos quanto por sua importância nas cadeias de óleo vegetal, biocombustíveis e de farelo proteico, representando um elo fundamental na indústria de proteína animal.¹⁴ No Brasil, a soja é consolidada como o principal produto agrícola, com uma produção estimada em 147,35 milhões de toneladas na safra 2024/2025,¹ embora adversidades climáticas tenham imposto redução de 4,7% em relação ao ciclo anterior.

O feijão, apesar de menor expressividade no mercado internacional, mantém papel central na segurança alimentar de populações da América Latina, da África e da Ásia. No Brasil, a produção estimada para 2025 deve atingir 1,17 milhão de toneladas, refletindo não só expansão da área cultivada, mas também avanços no manejo agrícola.¹⁹ Trata-se de uma cultura que, além do seu valor nutricional tem forte impacto socioeconômico, principalmente entre pequenos e médios produtores, que a renda depende diretamente da estabilidade produtiva dessa espécie.

A canola, embora em fase de expansão no Brasil, apresenta crescimento expressivo, sobretudo pela demanda crescente por óleo vegetal e biocombustíveis. Na safra 2023/2024, a produção nacional foi de 209,7 mil toneladas, um aumento de 43% em relação ao ciclo anterior.²⁰

No entanto, o fator comum e limitante às três culturas é a elevada suscetibilidade às perdas ocasionadas pela deiscência dos frutos. Esse fenômeno compromete não apenas o volume colhido, mas também a qualidade dos grãos e, conseqüentemente, toda a rentabilidade da cadeia produtiva. Dessa forma, as perdas resultantes da deiscência natural somada à deiscência induzida podem alcançar valores superiores a 30% na canola e até 55% na soja, sobretudo em situações de estresse hídrico, alta amplitude térmica e atraso na colheita.^{4, 21}

Dessa forma, a seleção dessas três culturas para análise neste trabalho se justifica tanto por sua relevância econômica quanto por sua elevada vulnerabilidade ao fenômeno da deiscência, que impõe sérios desafios agrônômicos, econômicos e fitossanitários aos sistemas produtivos.

2.1.3. Impactos diretos sobre produtividade e rentabilidade

As perdas associadas à deiscência representam um dos gargalos produtivos nas culturas de soja, feijão e canola. Esse fenômeno, quando não é adequadamente controlado pode acabar comprometendo diretamente a produtividade, a qualidade dos grãos e a sustentabilidade econômica das lavouras.

Na soja (Figura 2A), as perdas podem chegar a 55% em cenários críticos, sendo agravadas por fatores como estresse hídrico, ciclos alternados de umidade e seca e alta amplitude térmica durante a fase de maturação.^{4,22} Além da redução quantitativa, a deiscência também afeta a integridade física dos grãos, diminuindo seu valor comercial.

No feijão (Figura 2B), o problema também se manifesta, especialmente em sistemas de colheita mecanizada. A elevada variabilidade genética da espécie faz com que alguns genótipos sejam mais suscetíveis à abertura espontânea das vagens, aumentando o risco de perdas durante a maturação e a colheita. Diferentemente da soja, para a qual há estimativas quantitativas de perdas em cenários críticos, a literatura sobre feijão enfatiza principalmente a variabilidade genética associada à suscetibilidade à deiscência.²³

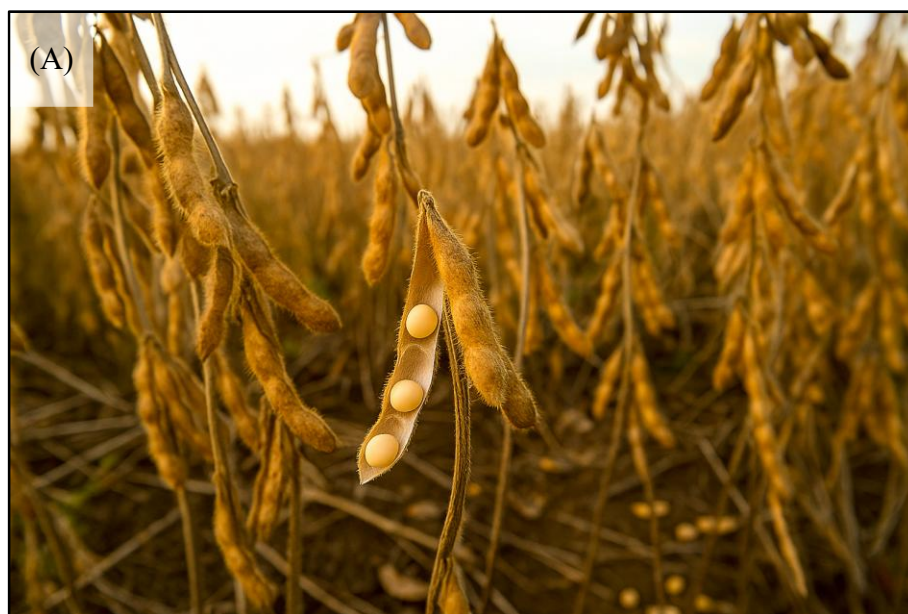


Figura 2. (A) Vagem de soja secas em campo. Imagem gerada por IA. (B) Vagem de feijão seca e aberta.

A canola, por sua vez, é reconhecida como uma das espécies agrícolas mais sensíveis ao problema da deiscência. As perdas em campo, podem ultrapassar 50% em condições adversas, estão diretamente relacionadas à estrutura frágil das síliquas que perdem umidade rapidamente e acumulam tensões internas que se rompem espontaneamente, dispersando as sementes antes da colheita.²¹

Além dos prejuízos diretos, a deiscência impõe aos produtores a necessidade de antecipar a colheita, muitas vezes antes do ponto ideal de maturação, o que implica em grãos com maior teor de umidade e conseqüentemente, maiores custos com secagem, armazenamento e risco de perda de qualidade.²⁴ Com isso, a adoção de práticas como o uso de dessecantes, adesivos ou operações de corte e enleiramento, acabam elevando os custos operacionais.¹⁵

Os impactos da deiscência vão além da esfera econômica, trata-se de um problema fitossanitário. A queda dos grãos no solo favorece o surgimento de plantas voluntárias, que

competem com a cultura subsequente por recursos e se tornam hospedeiras de pragas e patógenos, dificultando o cumprimento das normas de vazío sanitário, especialmente na cultura da soja.²⁵

Portanto, a deiscência deve ser encarada não apenas como um desafio produtivo, mas também como uma questão estratégica de manejo agrícola, exigindo o desenvolvimento de soluções tecnológicas, seja no âmbito genético, mecânico ou através da aplicação de materiais inovadores, como os revestimentos poliméricos, capazes de mitigar seus efeitos deletérios sobre os sistemas produtivos.

2.2. Aspectos gerais da deiscência nas principais culturas

2.2.1. Mecanismos anatômicos, fisiológicos e genéticos

A deiscência dos frutos é um processo biologicamente sofisticado, no qual a abertura controlada das estruturas ocorre por meio da interação precisa de modificações bioquímicas e mecânicas, que são geneticamente programadas para ocorrer durante o desenvolvimento do fruto.

Nas leguminosas, como a soja e o feijão, os frutos são do tipo vagem. As vagens são formadas por um único carpelo que desenvolve duas suturas longitudinais (dorsal e ventral), onde se localizam as zonas de deiscência. Nestas regiões, ocorre a deposição assimétrica de lignina nas fibras das suturas, conferindo rigidez estrutural diferencial. À medida que o fruto amadurece, a perda de umidade promove retração desigual dos tecidos, resultando no acúmulo de tensões internas. Quando esse limite estrutural é superado, ocorre a abertura espontânea da vagem.^{12, 22}

Em espécies da família *Brassicaceae*, como a canola, o fruto é classificado como síliqua, uma estrutura composta por dois carpelos que se conectam a um tecido central denominado replum. O mecanismo de abertura ocorre por meio da separação das válvulas laterais em relação ao replum, sendo mediado pela formação de duas camadas celulares especializadas: a *Lignified Layer (LL)*, que acumula tensão elástica devido à sua rigidez estrutural, e a *Separation Layer (SL)*, cujas células sofrem degradação enzimática facilitada por enzimas como celulasas e poligalacturonases.²⁶

O funcionamento eficiente desse sistema resulta de um delicado equilíbrio entre o endurecimento localizado, promovido pela lignificação das camadas estruturais, e a fragilização pontual nas zonas de separação (mediada pela atividade enzimática). Esse mecanismo

dependente diretamente da perda de umidade na fase de maturação, que gera retração volumétrica dos tecidos e acúmulo de tensões internas até o ponto crítico de ruptura.^{22, 26}

Do ponto de vista genético, a formação e ativação das zonas de deiscência são reguladas por uma rede gênica. Em *Brassicaceae*s, os genes: *IND* (*indehiscent*), responsável pela diferenciação da camada de separação, *FUL* (*fruitfull*), que regula a formação das válvulas, e *SHPI/2* (*shatterproof*), envolvidos na formação do replum, são fundamentais para a orquestração desse processo.^{7, 26} Por outro lado, na soja, os genes *PDHI*, que controla a torção helicoidal da vagem, e *SHAT1-5*, que é associado ao espessamento das fibras nas suturas, são determinantes na resistência ou suscetibilidade à deiscência.^{27, 28}

Em síntese, a deiscência dos frutos é um fenômeno que combina anatomia, processos fisiológicos e regulação genética, sendo sensível tanto às condições internas do desenvolvimento da planta quanto às pressões ambientais externas.

2.2.2. Fatores climáticos e mecânicos que intensificam o problema

Ainda que o processo de deiscência seja essencialmente programado do ponto de vista biológico, sua intensidade e severidade são profundamente moduladas pelas condições climáticas às quais a planta está submetida durante o ciclo produtivo. Entre os principais fatores ambientais, a baixa umidade relativa do ar, combinada com altas temperaturas e ventos fortes, exerce influência direta sobre a velocidade de desidratação dos frutos.^{12, 22}

Com isso, o estresse hídrico, principalmente durante a fase de enchimento dos grãos, é particularmente crítico. Nessas condições, os tecidos vegetais passam a acumular compostos lignificados de forma acelerada, enquanto os gradientes de potencial hídrico entre os tecidos internos e externos se acentuam. Essa diferença intensifica as forças tensionais nas fibras, tornando a estrutura do fruto mais propensa à ruptura.^{26, 29}

Dessa forma, não se pode ignorar que as mudanças climáticas vêm agravando ainda mais esse cenário e o aumento na frequência e na severidade de eventos climáticos extremos, como ondas de calor, secas prolongadas e tempestades acompanhadas de ventos intensos, atuam como catalisadores do problema da deiscência, antecipando a abertura dos frutos e ampliando significativamente as perdas produtivas.^{3, 21}

Além dos fatores ambientais, a mecanização agrícola também exerce influência sobre a ocorrência de deiscência. Em culturas comuns da agricultura intensiva e extensiva, a colheita mecanizada é amplamente adotada, e pode atuar como fator desencadeante da ruptura prematura das vagens e síliquas quando não ajustada de forma adequada às características

fisiológicas da cultura. A vibração excessiva, o impacto mecânico direto e a velocidade de avanço das colhedoras são exemplos de variáveis que quando mal calibradas, aumentam a incidência de perdas por deiscência induzida. Portanto, a regulação dos parâmetros operacionais das colhedoras, como a altura de corte, rotação do cilindro e abertura entre os sistemas de trilha é indispensável para mitigar perdas e preservar a integridade dos grãos durante a colheita. Esse cuidado técnico, embora muitas vezes negligenciado em larga escala, pode representar a diferença entre uma colheita eficiente e perdas econômicas expressivas, sobretudo em anos de maior suscetibilidade fisiológica ou sob condições ambientais extremas.^{28,4}

Diante desse contexto, fica evidente que a deiscência não é um fenômeno isolado do ponto de vista fisiológico, mas sim um reflexo direto da interação entre os mecanismos biológicos da planta as pressões ambientais e antropológicas às quais ela está submetida.

2.3. Polímeros derivados de óleo de soja e ácido oleico: química, síntese e propriedades

2.3.1. Composição química, estrutura molecular e potencial tecnológico de óleos vegetais e ácidos graxos livres na síntese de polímeros

A crescente demanda por materiais sustentáveis e de menor impacto ambiental tem impulsionado o desenvolvimento de alternativas à indústria petroquímica. Nesse cenário, os óleos vegetais despontam como uma matéria-prima renovável promissora, principalmente por sua ampla disponibilidade, baixo custo, elevada biodegradabilidade e notável versatilidade química.^{30,31}

Do ponto de vista estrutural, os óleos vegetais são compostos majoritariamente por triacilgliceróis (Figura 3), moléculas formadas por uma unidade de glicerol ligada a três cadeias de ácidos graxos. Essas cadeias, ricas em insaturações, representam sítios reativos altamente acessíveis, permitindo uma série de transformações químicas voltadas à síntese de monômeros e, conseqüentemente, de polímeros.^{30,32}

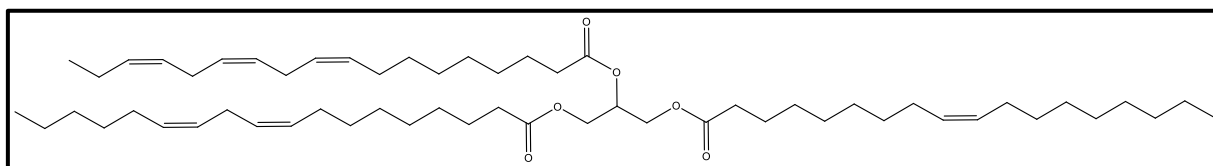


Figura 3. Estrutura básica de um triacilglicerol poli-insaturado.

Entre as oleaginosas de maior relevância, a soja (*Glycine max*) se destaca tanto pela sua expressiva produção global quanto pela sua composição lipídica favorável à síntese de materiais poliméricos. O óleo de soja contém, aproximadamente, 53% de ácido linoleico (18:2), 23% de ácido oleico (18:1) e 8% de ácido linolênico (18:3), além de menores frações de ácidos saturados, como o palmítico (11%) e o esteárico (4%).³³

De forma semelhante, o ácido oleico (Figura 4), principal ácido graxo monoinsaturado presente nos óleos vegetais, apresenta uma cadeia linear com 18 carbonos e uma insaturação na posição 9 (cis-9-octadecenoico). Essa configuração estrutural permite a inserção de diferentes grupos funcionais, tornando-o extremamente atrativo na síntese de materiais poliméricos.^{6, 32}

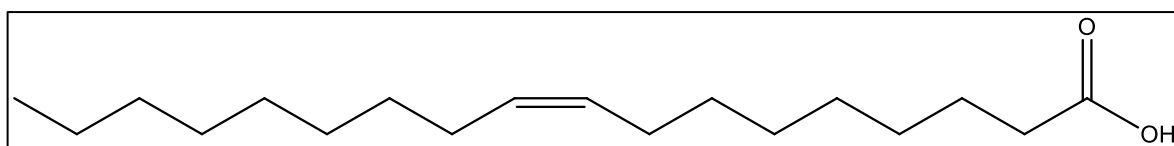


Figura 4. Estrutura química do ácido oleico.²⁸

A escolha da substância de partida, seja o óleo vegetal ou o ácido graxo, impacta na formação de polímeros com suas características particulares. Polímeros formados a partir de triacilgliceróis podem apresentar maior reticulação, maior rigidez e menor flexibilidade. Enquanto, polímeros formados a partir de precursores baseados em ácidos graxos monoinsaturados, como o ácido oleico, resultam em materiais mais flexíveis, com menor módulo elástico e maior resistência ao impacto.³⁴

Portanto, a combinação entre a composição lipídica e a alta reatividade das insaturações faz dos óleos vegetais uma plataforma química altamente versátil, consolidando seu papel estratégico no desenvolvimento de materiais poliméricos de base renovável

2.3.2. Modificação química do óleo de soja e do ácido oleico

A reatividade das duplas ligações presentes nas cadeias dos ácidos graxos é o ponto de partida fundamental para a modificação química de óleos vegetais, especialmente do óleo de soja e do ácido oleico. Essas insaturações funcionam como sítios nucleofílicos, possibilitando uma variedade de reações de funcionalização voltadas à introdução de grupos reativos estratégicos, indispensáveis para a obtenção de monômeros.^{30, 35}

Dentre as rotas mais consolidadas, destaca-se a epoxidação. Essa reação consiste na conversão das duplas ligações em epóxidos, estruturas altamente reativas e versáteis do ponto

de vista sintético. O processo ocorre, geralmente, na presença de ácido fórmico e peróxido de hidrogênio, que, ao reagirem, formam ácido perfórmico *in situ* que é o agente responsável pela adição do oxigênio à ligação π , conforme o mecanismo de reação descrita na Figura 5.^{32, 34}

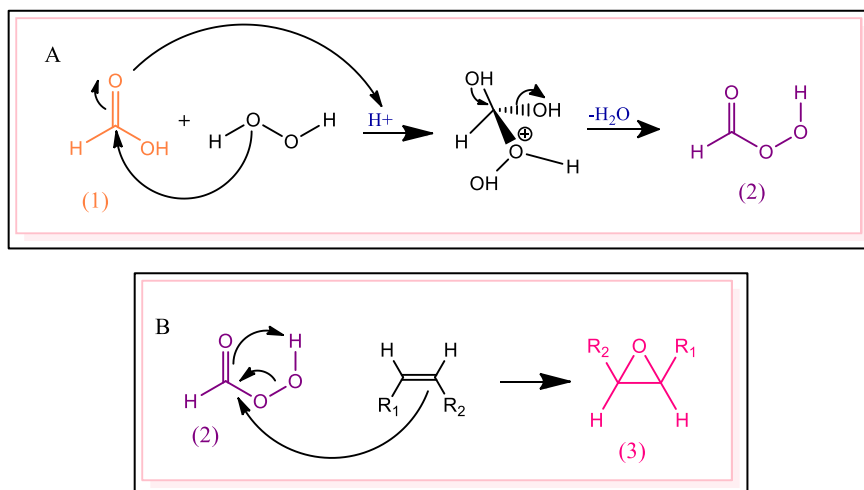


Figura 5. (A) Mecanismo de formação do ácido perfórmico; (B) mecanismo de formação do ácido graxo epoxidado. (1) Ácido fórmico; (2) Ácido perfórmico; (3) Epóxido.

No caso do óleo de soja, por possuir uma composição rica tanto em mono quanto em poli-insaturados, a reação de epoxidação ocorre de forma distribuída em todas as insaturações disponíveis. Por sua vez, o ácido oleico, que possui uma única insaturação, gera um único epóxido, impactando diretamente na densidade funcional e consequentemente nas características do polímero final.³²

Após a epoxidação, uma das rotas mais utilizadas é a acrilização. Esse processo ocorre por meio da abertura nucleofílica do anel oxirânico, que pode ser promovida pelo ácido acrílico, resultando na formação de ésteres acrilados e de uma hidroxila na posição β da cadeia, conforme o mecanismo de reação descrito na Figura 6.^{6, 32}

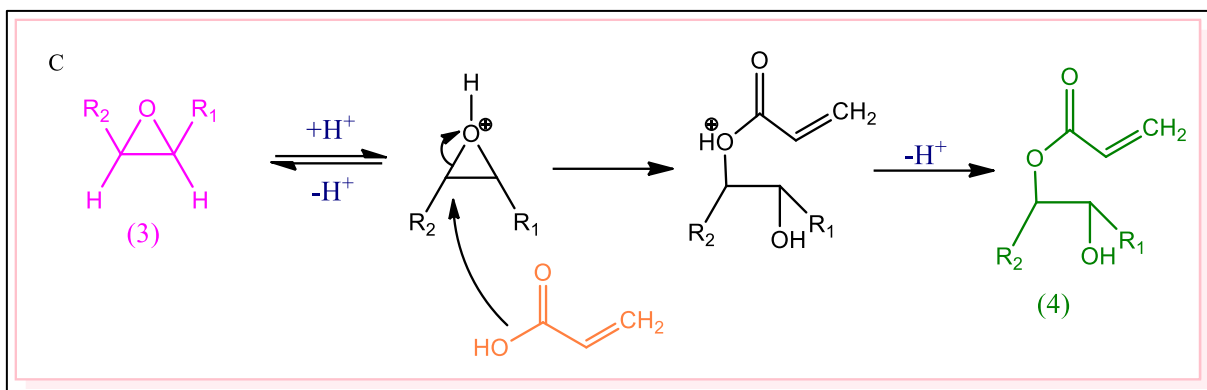


Figura 6. (C) Mecanismo de acrilção do ácido graxo epoxidado. (3) Epóxido; (4) Ácido graxo acrilado.

Do ponto de vista operacional, essa reação requer um controle de variáveis como temperatura e uso de inibidores como a hidroquinona para evitar polimerização prematura dos grupos acrilados. Além disso, é comum o uso de solventes orgânicos, como tolueno, que contribuem tanto para a solubilização dos reagentes quanto para o controle cinético da reação.³²

Além disso, vale destacar que o perfil de insaturação dos óleos influencia diretamente o grau de funcionalização possível durante a etapa de acrilção. Óleos ricos em ácidos graxos poli-insaturados, como o óleo de soja, permitem uma densidade maior de grupos acrilados por molécula, o que resulta, após a fotopolimerização, em redes poliméricas mais densamente reticuladas. Por outro lado, derivados de ácidos graxos monoinsaturados, como o ácido oleico, tendem a gerar polímeros com menor densidade de reticulação, favorecendo a obtenção de materiais mais flexíveis e com maior alongação.^{34, 36}

Portanto, a escolha do precursor seja óleo completo, ácido graxo isolado ou mesmo uma mistura, é determinante para as propriedades finais dos polímeros, impactando diretamente parâmetros como viscosidade, reatividade, módulo elástico e resistência térmica. Essa rota sintética, já amplamente consolidada na literatura, continua sendo uma das mais promissoras dentro da química de materiais de base renovável, especialmente pela sua versatilidade,^{30, 34, 35} permitindo a geração de materiais funcionais, sustentáveis e aplicáveis em diversas áreas, desde adesivos e revestimentos até biocompósitos e sistemas de encapsulamento.

2.4. Fotopolimerização: fundamentos e aplicações

2.4.1. Princípios da fotopolimerização

A fotopolimerização é um processo no qual a energia da luz é utilizada para induzir a formação de cadeias ou redes poliméricas tridimensionais, a partir de monômeros ou oligômeros funcionalizados com grupos vinílicos. Esse mecanismo tem início quando as moléculas do fotoiniciador absorvem fótons provenientes de uma fonte de radiação na faixa do ultravioleta ou da luz visível.^{8,37}

O fotoiniciador é o fator que conecta a etapa de absorção dos fótons à iniciação da reação química, viabilizando que a fotopolimerização ocorra de maneira eficiente e controlada.^{8,9} A energia absorvida pelo fotoiniciador promove sua transição do estado eletrônico fundamental (S_0) para um estado excitado de maior energia, que pode ser um estado singlete (S_1) ou, via conversão intersistema (ISC), um estado tripleto (T_1), dependendo das características eletrônicas da molécula, (Figura 7).⁹ Essa transição só ocorre quando a energia do fóton incidente ($E = h\nu$) é suficiente para superar a diferença entre os estados eletrônicos da molécula, permitindo que ela atinja um nível de instabilidade favorável à geração de espécies reativas.

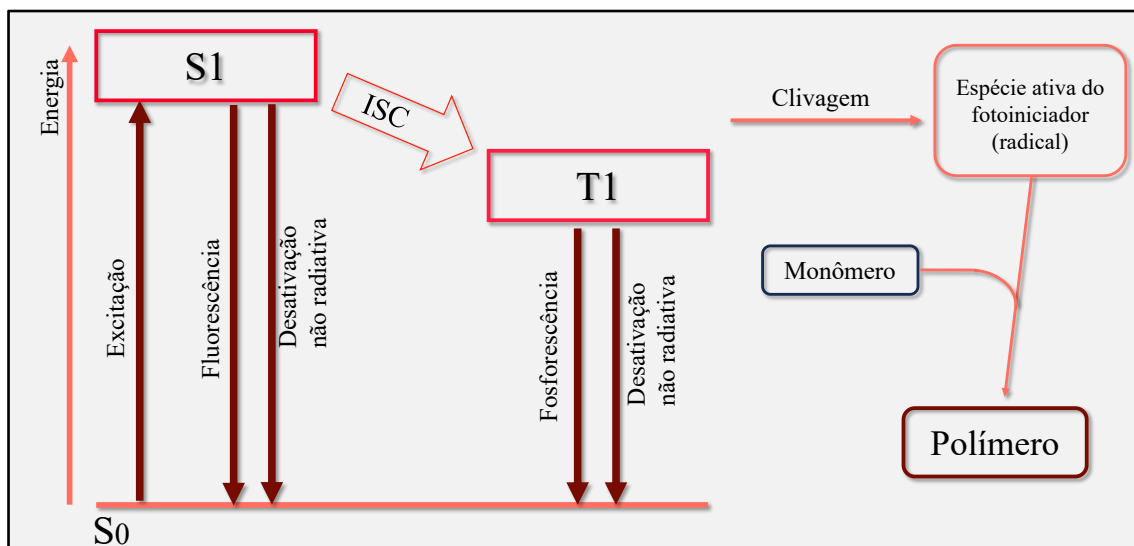


Figura 7. Caminhos fotoquímicos de excitação e geração de espécies ativas. Adaptada de He *et al.*³⁷.

Uma vez no estado excitado, o fotoiniciador torna-se energeticamente instável, tornando algumas de suas ligações quimicamente vulneráveis. Esse excesso de energia leva, então, à clivagem homolítica de ligações específicas, geralmente C–C ou C–O, que estão presentes na

estrutura do fotoiniciador.^{9, 38} Como resultado, são geradas duas espécies altamente reativas, os radicais livres, caracterizados por apresentarem elétrons desemparelhados.

Esses radicais são capazes de interagir diretamente com as duplas ligações C=C dos monômeros insaturados, promovendo a abertura da ligação π e dando início à propagação da cadeia polimérica. Este é um mecanismo consolidado e amplamente explorado tanto na indústria quanto na academia, especialmente no contexto da fotopolimerização radicalar.³⁷

Nos sistemas baseados em monômeros acrilados e metacrilados, a fotopolimerização ocorre através de um mecanismo clássico de polimerização radicalar por adição. Nesse processo, os radicais gerados a partir da fotodissociação atacam a dupla ligação carbono-carbono presente no grupo vinílico dos monômeros, promovendo a quebra da ligação π e gerando um novo radical localizado no carbono β da cadeia. Este novo centro ativo passa a ser o ponto de crescimento da cadeia polimérica.^{8, 9} A partir desse ponto, a reação progride por meio de adições sucessivas de unidades monoméricas, levando à formação de cadeias longas ou redes tridimensionais.

Assim como nos demais processos de polimerização radicalar, a fotopolimerização é dividida em três etapas fundamentais: iniciação, propagação e terminação. Na iniciação, o radical gerado pelo fotoiniciador reage com a dupla ligação do monômero, convertendo-a em uma ligação simples e um novo radical. A etapa de propagação ocorre pela adição sequencial de monômeros, sempre reagindo com as duplas C=C disponíveis, promovendo o crescimento contínuo da cadeia polimérica.^{37, 39} Por fim, a terminação (por combinação ou desproporcionamento) ocorre quando duas cadeias poliméricas vivas se encontram, encerrando assim a propagação da cadeia. O mecanismo geral da fotopolimerização radicalar, considerando a terminação de cadeia por combinação, pode ser observado de forma esquemática na Figura 8.

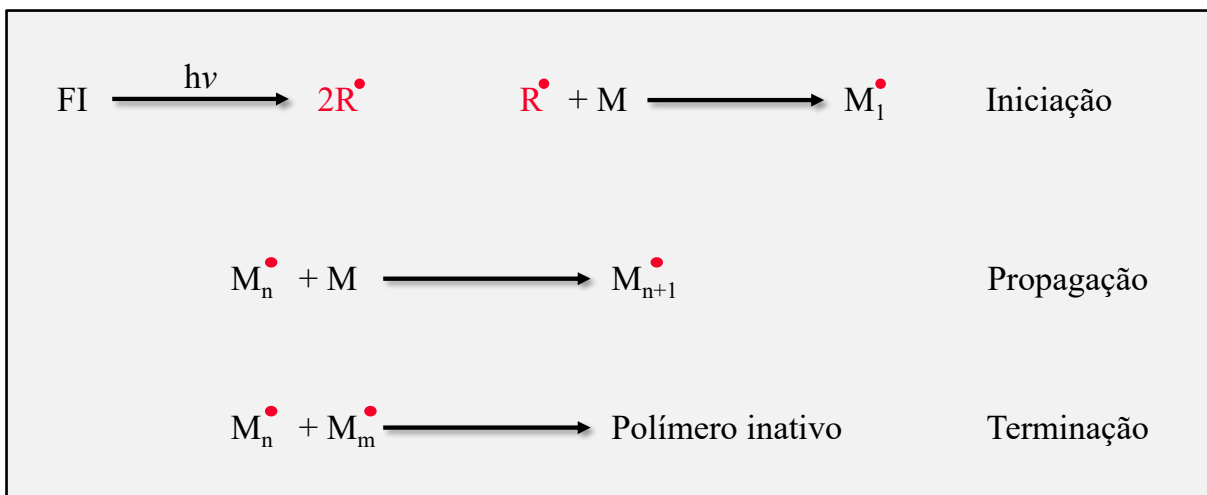


Figura 8. Mecanismo geral da fotopolimerização: iniciação, propagação e terminação. Imagem adaptada de He *et al.* ³⁷.

A eficiência da fotopolimerização está diretamente relacionada a diversos fatores intrínsecos e extrínsecos ao sistema. Dentre os principais, destacam-se a intensidade e o comprimento de onda da fonte luminosa, a eficiência do fotoiniciador na geração de radicais e, especialmente, a natureza química dos monômeros empregados. Características como a viscosidade do meio, a quantidade de grupos funcionais disponíveis e a presença de oxigênio atmosférico também exercem influência significativa sobre a cinética da reação e o grau de conversão.^{8, 9} O oxigênio por sua vez, é amplamente reconhecido como um dos principais inibidores da fotopolimerização, uma vez que reage preferencialmente com radicais livres, formando espécies de baixa reatividade, que comprometem a eficiência do processo, sobretudo nas etapas iniciais da formação da rede polimérica.^{9, 39}

Entre as principais vantagens associadas à fotopolimerização, destaca-se sua elevada eficiência energética, já que o processo, na maioria dos casos, ocorre à temperatura ambiente e com tempos de reação extremamente curtos. Além disso, o controle espacial e temporal proporcionado pela simples modulação da exposição à luz não apenas otimiza o processo reacional, como também permite aplicações que demandam alta precisão, como na fabricação de filmes, revestimentos e biomateriais.⁸

Nos últimos anos, observou-se uma crescente expansão do uso da fotopolimerização em sistemas baseados em monômeros de origem renovável, como óleos vegetais funcionalizados. A estrutura química desses monômeros, caracterizada por cadeias alifáticas longas e uma menor densidade de grupos reativos, impõe desafios adicionais ao processo fotoinduzido. Isso torna a seleção do fotoiniciador e das condições operacionais ainda mais crítica.^{39, 40}

De maneira geral, os fotoiniciadores utilizados em sistemas fotopolimerizáveis podem ser classificados em dois grandes grupos, de acordo com o mecanismo de geração das espécies reativas: fotoiniciadores do tipo Norrish I e do tipo Norrish II. Os do tipo Norrish I promovem a clivagem homolítica da molécula após absorção da radiação, gerando diretamente radicais livres capazes de iniciar a reação de polimerização (Figura 9). Enquanto, os fotoiniciadores do tipo Norrish II necessitam da presença de um coiniciador, normalmente uma amina, que atua na abstração de hidrogênio, possibilitando a formação das espécies iniciadoras.^{37, 41} Entre os fotoiniciadores do tipo I, destacam-se os derivados de acilfosfinas, como BAPO e o Irgacure2959, que são amplamente empregados devido à alta eficiência na geração de radicais, boa estabilidade térmica e fotoquímica, além de apresentarem ampla faixa de absorção, incluindo a região de luz visível, o que favorece sua utilização em sistemas ativados por LEDs e até luz solar.^{9, 37, 41}

Do ponto de vista estrutural, o Irgacure2959 (Figura 9) (*4-(2-hydroxyethoxy)phenyl-(2-hydroxy)-2-propyl)ketone*) pertence à classe das α -hidroxicetonas, compostos que atuam como iniciadores do tipo I, promovendo a geração direta de radicais livres a partir da clivagem fotoinduzida da ligação carbono-carbonila. Sua faixa ótima de absorção está compreendida entre 273 nm e 330 nm, o que viabiliza sua ativação eficiente por fontes de luz UV de média pressão, especialmente aquelas baseadas em lâmpadas de mercúrio, que possuem emissões compatíveis com esses comprimentos de onda.⁴²

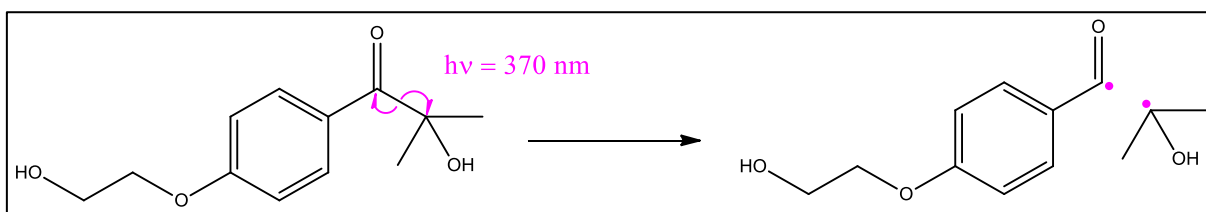


Figura 9. Clivagem homolítica do fotoiniciador Irgacure2959.

O Irgacure 2959 apresenta absorção característica na região do UV próximo, com máximo em torno de 270-280 nm, com uma banda de absorção até 370 nm. A clivagem fotoinduzida desse fotoiniciador ocorre por um mecanismo do tipo Norrish I, resultando na formação direta de radicais capazes de iniciar a polimerização de sistemas acrilados de maneira previsível e reprodutível.

Além disso, o Irgacure 2959 apresenta solubilidade moderada em meios polares, favorecendo sua dispersão homogênea em matrizes acriladas e reduzindo gradientes locais de

iniciação. Essa característica contribui para a formação de redes tridimensionais mais uniformes, refletindo-se diretamente em propriedades como adesividade, integridade mecânica e estabilidade dos filmes poliméricos formados.^{43, 44}

Do ponto de vista toxicológico, o Irgacure 2959 é amplamente descrito como um dos fotoiniciadores com melhor perfil de biocompatibilidade relativa entre os iniciadores do tipo I. Ensaios de citotoxicidade indicam que sua utilização em concentrações moderadas resulta em baixos impactos sobre a viabilidade celular, especialmente quando incorporado a matrizes poliméricas reticuladas, nas quais a mobilidade dos fragmentos de clivagem é limitada.^{43, 44} Esse perfil tem sustentado seu uso recorrente em hidrogéis fotopolimerizáveis, biomateriais e sistemas voltados à engenharia tecidual, reforçando sua adequação a aplicações em que o contato indireto com sistemas biológicos deve ser considerado.

O BAPO (*phenyl-bis(2,4,6-trimethylbenzoyl) phosphine oxide*) (Figura 10) é capaz de gerar radicais livres por meio da clivagem fotoinduzida da ligação fósforo-carbono, resultando na formação simultânea de espécies radicalares altamente reativas, sem a necessidade de co-iniciadores amínicos.^{45, 46}

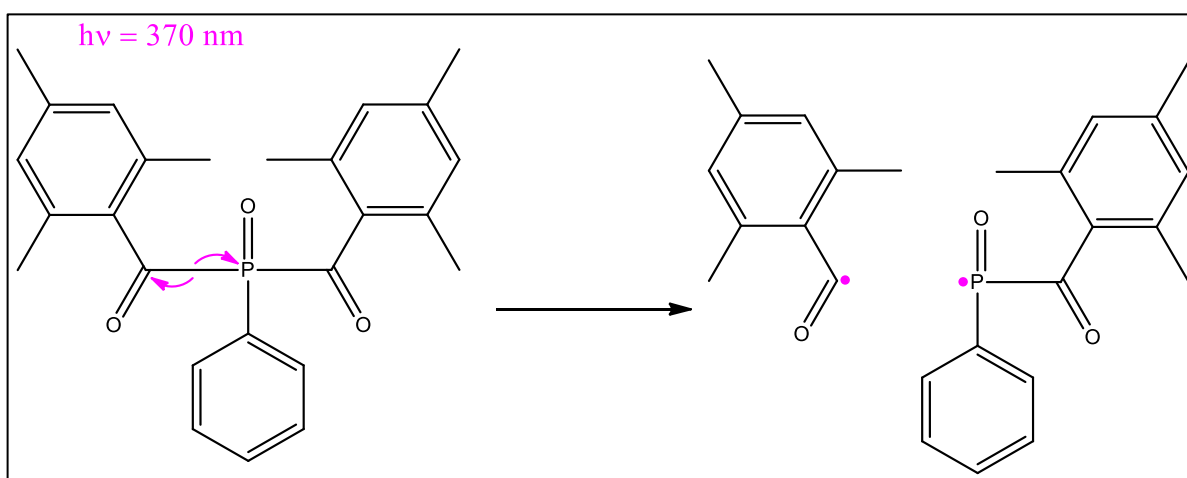


Figura 10. Clivagem homolítica do fotoiniciador BAPO.

O BAPO apresenta uma faixa de absorção localizada entre 365 e 416 nm, com máximo entorno de 371 nm, o que permite sua ativação de forma eficiente tanto por fontes de radiação UV quanto por luz visível de maior energia, essa característica torna o fotoiniciador particularmente versátil do ponto de vista experimental. Como consequência, observa-se elevada eficiência de iniciação, expressa por altas taxas iniciais de polimerização e elevados graus de conversão, favorecendo a formação de filmes poliméricos com maior densidade de

rede e comportamento menos elastomérico. Tais aspectos são especialmente desejáveis em aplicações que exigem cura rápida e adequada integridade mecânica do revestimento formado.

45

De modo geral, o fotoiniciador considerado ideal deve reunir alta eficiência quântica, compatibilidade espectral com a fonte de luz empregada, boa estabilidade durante o processamento, custo acessível e, sempre que possível, menor impacto ambiental, critérios que orientam sua seleção para sistemas fotopolimerizáveis.^{8,37}

2.4.2. Vantagens sobre outros tipos de polimerização

A fotopolimerização tem se consolidado como uma tecnologia altamente eficiente, versátil e alinhada às demandas contemporâneas por processos de menor impacto ambiental. Sua principal vantagem, quando comparada às rotas térmicas e redox tradicionais, reside na combinação entre elevada velocidade de reação, controle espacial e temporal e, sobretudo, uma significativa redução no consumo energético.⁸

Diferentemente dos processos térmicos que normalmente requerem longos períodos de aquecimento, altas temperaturas e elevado consumo de energia, a fotopolimerização permite a formação de redes poliméricas em questão de segundos ou poucos minutos. Além disso, o processo ocorre, na maioria dos casos, sob condições brandas, tipicamente à temperatura ambiente, eliminando etapas intensivas em energia e reduzindo as perdas térmicas associadas.⁸

Outro diferencial da fotopolimerização é a possibilidade de exercer controle total sobre quando e onde a reação ocorre. Isso se dá pelo fato de que a formação da rede polimérica está condicionada à exposição direta à luz, podendo ser interrompida instantaneamente com a simples retirada da fonte luminosa. Essa característica não apenas confere precisão ao processo, mas também permite a fabricação de sistemas multicamadas, materiais para impressão 3D e revestimentos funcionais que exigem alta definição e controle.⁴¹

Além disso, do ponto de vista ambiental a utilização de fontes de luz, como LEDs UV ou LEDs visíveis de baixo consumo, reforça o perfil sustentável do processo reduzindo a dependência de energia térmica e eliminando, em muitos casos, a necessidade de solventes e etapas subsequentes de purificação.^{8,41}

Esse conjunto de vantagens tem impulsionado a expansão da fotopolimerização, especialmente no desenvolvimento de materiais de base renovável, já que os monômeros derivados de óleos vegetais após processos de funcionalização, têm demonstrado excelente desempenho, não apenas em termos de propriedades mecânicas, como dureza e resistência

química, mas também na viabilidade de cura sob luz visível, chegando inclusive à possibilidade de fotopolimerização assistida por luz natural. Essa abordagem tem sido amplamente discutida na literatura recente, que ressalta tanto o potencial dos acrilados e metacrilados de óleos vegetais quanto os desafios relacionados à eficiência da reticulação em sistemas de origem renovável.^{39, 41}

Ao reunir atributos como alta eficiência, baixo consumo energético, controle preciso do processo, ausência de solventes e geração mínima de resíduos, a fotopolimerização se posiciona como uma estratégia tecnológica essencial na transição para uma economia mais limpa, eficiente.

2.5. Mecanismos de adesão e formação de filmes sobre superfícies vegetais

2.5.1. Fatores anatômicos das superfícies vegetais que influenciam a adesão

A adesão de revestimentos poliméricos sobre superfícies vegetais não é um processo simples, já que depende diretamente da interação entre as propriedades físico-químicas da formulação e a microestrutura da superfície-alvo. Em estruturas como vagens e síliquas, que ficam frequentemente expostas à radiação solar, variações de umidade e atrito mecânico, a estrutura da epiderme se torna um fator determinante para a eficácia e a estabilidade do filme formado.^{47, 48}

A cutícula vegetal atua como uma barreira extracelular lipofílica, recobrindo as células epidérmicas das plantas, sendo responsável por proteger contra a perda de água e outros estresses ambientais.^{48, 49} Sua composição é essencialmente baseada em uma matriz de cutina, um poliéster de ácidos graxos, embebida em ceras intracuticulares e recoberta por ceras epicuticulares, as quais conferem propriedades de hidrofobicidade e baixa molhabilidade à superfície, o modelo anatômico da cutícula vegetal pode ser observado na Figura 11.^{48, 50}

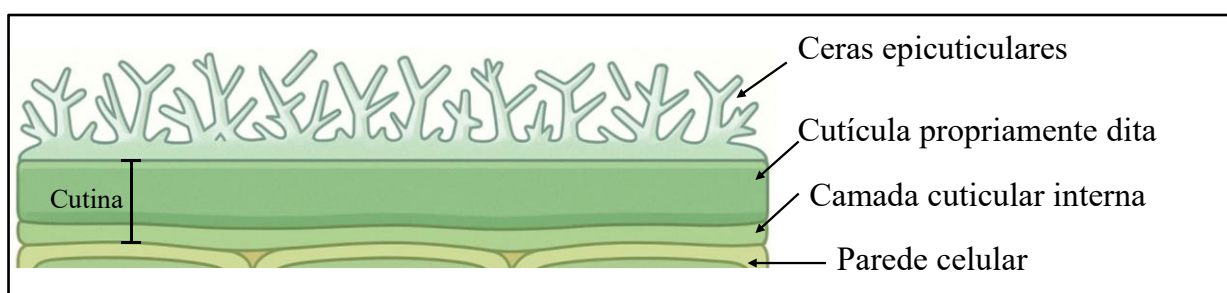


Figura 11. Modelo anatômico simplificado da cutícula vegetal com foco em barreiras físicas para adesão. Adaptado de Yeats e Rose⁵¹.

Com isso, a combinação de camadas lipofílicas cria uma barreira física natural que impacta diretamente os mecanismos de adesão de revestimentos líquidos, sobretudo aqueles formulados em meios aquosos ou de elevada polaridade.^{47,49} Assim, as estruturas especializadas presentes na superfície vegetal, como os tricomas não glandulares, desempenham papel significativo como barreiras físicas à formação de filmes contínuos. Esses tricomas são particularmente abundantes em espécies como a soja e contribuem para a criação de descontinuidades topográficas, favorecendo o aprisionamento de ar entre a formulação aplicada e a superfície, o que gera zonas de falha na cobertura.^{47, 52, 53}

A morfologia tridimensional das vagens também exerce influência direta sobre a uniformidade da cobertura, já que superfícies curvas, sulcadas ou torcidas favorecem o acúmulo desigual de gotas, o que acaba resultando em regiões com excesso de material e, ao mesmo tempo em zonas de falha de cobertura. Isso torna necessário o ajuste não só da formulação, mas também da estratégia de aplicação, considerando variáveis como ângulo, volume e pressão.^{47, 48}

Além dos aspectos físicos, a química superficial da cutícula também é determinante, já que a presença de grupos funcionais como hidroxilas, carboxilas e ésteres na matriz de cutina e nos polissacarídeos da parede celular possibilita a formação de interações específicas, como pontes de hidrogênio, desde que a camada de ceras não impeça o contato direto com a formulação.^{47, 48}

A espessura da cutícula e seu grau de lignificação variam ao longo do desenvolvimento da planta. Tecidos jovens favorecem maior adesividade e espalhamento de polímeros, enquanto tecidos mais maduros, além de apresentarem maior deposição de ceras, também acumulam lignina e compostos fenólicos, que contribuem para uma superfície ainda mais hidrofóbica e quimicamente inerte.^{47, 54}

Os estresses ambientais, como déficit hídrico, induzem modificações anatômicas e químicas relevantes na superfície da planta, promovendo o aumento da biossíntese de ceras, cutina e lignina, o que acentua as barreiras à adesão de filmes poliméricos.^{47, 50} Ademais, os estudos em biomimética demonstram que muitas plantas desenvolveram superfícies altamente repelentes, como observado no efeito lótus, onde a combinação de micro e nanomorfologias associadas a compostos cerosos impede efetivamente a retenção de líquidos.^{48, 49}

Esses desafios anatômicos e químicos reforçam a necessidade de um estudo das formulações, de modo que as propriedades físico-químicas dos polímeros sejam ajustadas não

só para superar as barreiras superficiais, mas também para garantir estabilidade, aderência e funcionalidade dos filmes formados sobre as superfícies vegetais.

2.5.2. Requisitos físico-químicos para polímeros utilizados em revestimentos agrícolas

O desempenho de um revestimento polimérico aplicado sobre estruturas vegetais, como vagens e síliquis, está diretamente condicionada às propriedades físico-químicas do material utilizado. Mais do que simplesmente formar uma película contínua, esse filme precisa apresentar compatibilidade com a superfície vegetal, resistir às condições ambientais e, claro, atender ao objetivo funcional desejado (vedar a deiscência, reduzir estresse hídrico ou até modular trocas gasosas).^{47, 48, 50}

Entre os parâmetros mais críticos para garantir esse desempenho, destaca-se a tensão superficial da formulação, uma propriedade que define diretamente a capacidade de espalhamento da solução sobre a superfície da planta. Soluções com alta tensão superficial tendem a formar gotas esféricas, mal distribuídas, com pouca adesão e, conseqüentemente, cobertura irregular. Por outro lado, formulações com tensão superficial reduzida apresentam melhor molhabilidade, o que favorece a formação de um filme mais homogêneo, algo especialmente relevante em superfícies naturalmente hidrofóbicas, como as síliquis de *Brassica napus*, que apresentam elevado teor de ceras epicuticulares.^{47, 55}

Nesse contexto, a viscosidade surge como outro fator determinante. Soluções muito pouco viscosas escorrem com facilidade, principalmente em vagens pendentes, resultando em falhas de cobertura e deposição desigual. Por outro lado, formulações com viscosidade excessiva dificultam a aplicação via pulverização, além de favorecerem a formação de filmes espessos, que são mais suscetíveis à ocorrência de fissuras ou até ao desprendimento, devido às tensões internas acumuladas durante o processo de secagem.^{50, 55}

A polaridade do polímero também exerce um papel central na interação com a superfície vegetal. Polímeros de natureza apolar tendem a apresentar melhor adesão sobre superfícies hidrofóbicas, como aquelas recobertas por ceras epicuticulares. Já polímeros mais polares demonstram maior afinidade com tecidos vegetais menos cerificados, ou com maior disponibilidade de grupos funcionais hidrofílicos, como hidroxilas e carboxilas presentes na matriz de cutina e nos polissacarídeos da parede celular.^{47, 48, 50} Formulações contendo polímeros funcionalizados com grupos hidroxila, carboxila ou ésteres livres, como determinados derivados de acrilados, poliésteres de origem vegetal ou amido modificado,

podem estabelecer interações via ligação de hidrogênio, favorecendo significativamente a adesão do filme à superfície vegetal.⁵⁰

Outro parâmetro crítico é a resistência à lavagem. Em ambientes agrícolas, especialmente sob condições de irrigação frequente ou chuvas eventuais, a capacidade do filme de permanecer aderido à superfície da planta se torna fundamental. Estudos demonstram que o uso de *pod sealants* adequadamente formulados contribui para a manutenção da integridade do revestimento durante o período crítico de susceptibilidade à deiscência, reduzindo significativamente as perdas de sementes, mesmo após exposição repetida à água.^{47, 55}

A permeabilidade seletiva ao vapor d'água e aos gases é outro atributo funcional extremamente relevante. No contexto da aplicação sobre vagens e síliquas, é desejável que o filme permita uma perda gradual de umidade, o que favorece o processo natural de maturação das sementes. Ao mesmo tempo, essa membrana precisa evitar o dessecamento abrupto, que poderia comprometer a integridade celular dos tecidos reprodutivos. Polímeros de origem renovável, como poliésteres derivados de ácido láctico, poliglutamato ou proteínas vegetais modificadas, têm mostrado excelente desempenho na formação de membranas semipermeáveis, oferecendo um equilíbrio eficaz entre proteção física, respirabilidade e manutenção da função fisiológica da planta.^{48, 50}

Por fim, é fundamental destacar que essas propriedades não atuam de forma isolada. A formulação ideal precisa ser concebida como um sistema integrado, onde tensão superficial, viscosidade, polaridade, elasticidade, resistência à lavagem e permeabilidade interagem sinergicamente para garantir não apenas adesão, mas também durabilidade, funcionalidade e eficácia agrônômica do filme aplicado.

2.5.3. Fatores ambientais que afetam a formação e permanência dos filmes

A eficiência dos filmes aplicados em estruturas vegetais, como vagens e síliquas, não depende apenas da formulação, mas também é fortemente condicionada às condições ambientais no momento da aplicação e nos períodos subsequentes. Temperatura, umidade relativa, radiação solar, velocidade do vento e até a presença de orvalho ou chuva desempenham papéis críticos na formação, adesão e durabilidade desses filmes.^{47, 48, 55}

A temperatura, por exemplo, exerce influência direta sobre a taxa de evaporação dos solventes presentes na formulação, interferindo conseqüentemente no tempo de secagem e na qualidade do filme formado. Dias muito quentes e secos favorecem uma evaporação rápida, o que pode levar à formação de filmes com tensões internas elevadas, resultando em

microfissuras, retração e até desprendimento parcial da película. Por outro lado, temperaturas muito baixas retardam excessivamente o processo de secagem, tornando o filme vulnerável à lavagem por orvalho ou chuvas leves antes que a adesão se consolide de fato.⁴⁸ Estudos indicam que a faixa ideal de aplicação para revestimentos à base de polímeros como estireno-butadieno, terpenos ou acrílicos está situada entre 18 °C e 25 °C, sempre associada a uma umidade relativa moderada, que favoreça tanto a adesão quanto a formação de filmes coesos e duráveis.⁴⁸

A umidade relativa é outro fator determinante, especialmente na fase inicial da formação do filme. Ambientes com umidade excessivamente alta dificultam a ancoragem do polímero, já que a presença de microfilmes de água sobre a superfície vegetal atua como uma barreira física, impedindo o contato direto entre a formulação e a cutícula. Por outro lado, quando o ambiente está muito seco, ocorre o fenômeno oposto: a evaporação é tão acelerada que não há tempo suficiente para que o filme se acomode e se espalhe adequadamente sobre a superfície, comprometendo sua uniformidade e aderência.^{47, 55} Um estudo conduzido por Serafin-Andrzejewska *et al*, 2021.⁵⁵ observou que selantes acrílicos aplicados sobre vagens de ervilha apresentaram melhor desempenho quando a aplicação foi realizada sob umidade relativa na faixa de 55% a 65%, o que favorece tanto o espalhamento quanto a adesão inicial da película.

O vento, muitas vezes subestimado, também exerce influência direta sobre a qualidade da aplicação. Ele pode arrastar as gotas durante a pulverização, levando a uma deposição desigual, além de acelerar a taxa de evaporação, dificultando a formação de filmes uniformes e contínuos.⁴⁷ Outro fator de risco bastante comum é a ocorrência de orvalho ou de chuva leve logo após a aplicação. Nesses casos, o revestimento pode ser diluído ou até removido antes de que ocorra sua secagem completa e, conseqüentemente, antes do estabelecimento definitivo da adesão sobre a superfície vegetal.

Por esse motivo, é recomendado que a aplicação seja realizada em condições ambientais estáveis, com previsão de no mínimo, de 4 a 6 horas sem qualquer ocorrência de precipitação após a pulverização. Esse intervalo é considerado crítico para garantir que o filme seque de forma adequada, formando uma película coesa, aderente e funcional ^{48, 55}.

2.6 Considerações

Os desafios relacionados ao controle da deiscência permanecem como um entrave significativo para a produtividade e a sustentabilidade agrícola, especialmente em culturas destinadas à produção de grãos e sementes, como a soja, o feijão e a canola. A busca por soluções eficazes e, ao mesmo tempo, ambientalmente responsáveis, tem direcionado esforços

para o desenvolvimento de tecnologias baseadas em materiais renováveis e processos mais sustentáveis.

Com isso, ainda que os avanços na síntese de monômeros de origem vegetal e nos processos de fotopolimerização sejam evidentes, é preciso entender que os desafios permanecem, já que complexidade anatômica das superfícies vegetais são limitações para a formação de filmes estáveis e funcionalmente eficientes. Assim é necessário o desenvolvimento de produtos que considerem cada uma dessas variáveis de forma integrada.

Dessa forma, fica evidente que o sucesso na adoção dessa tecnologia depende de uma compreensão aprofundada, não apenas dos materiais e dos processos envolvidos, mas também da interação dinâmica entre o revestimento e o ambiente em que será aplicado. Nesse sentido, a utilização de polímeros fotopolimerizáveis derivados de óleos vegetais se apresentam como uma ferramenta inovadora, com potencial real para contribuir com soluções mais sustentáveis no controle da deiscência.

A partir dessa revisão, entende-se que avançar nessa linha de pesquisa é uma oportunidade concreta para o desenvolvimento de tecnologias agrícolas mais eficientes, inteligentes e alinhadas às demandas ambientais e produtivas da atualidade.

CAPÍTULO 3 - MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Material

3.1.1. Matérias-primas e reagentes utilizados

Os materiais e reagentes utilizados na metodologia foram: Óleo de soja comercial; Ácido oleico (Dinâmica); Peróxido de Hidrogênio (Dinâmica, 35%); Ácido fórmico (Sigma-Aldrich, 96%); Tolueno (Exôdo Científica, 99,5%); Sulfato de magnésio (Dinâmica, 98%); Éter etílico (Dinâmica, 98%); Ácido acrílico (Sigma-Aldrich, 99%); Ácido metacrílico (Sigma-Aldrich, 99%); Hidroquinona (Vetec Quimica Fina); 2-Hydroxy-4'-(2-hydroxyethoxy)-2-methylpropiophenone (Sigma-Aldrich, 99%); Água destilada.

3.2. Obtenção dos monômeros vegetais

A obtenção dos monômeros funcionalizados seguiu a sequência reacional apresentada na Figura 12. Inicialmente, os insaturados presentes no óleo de soja e no ácido oleico foram submetidos à epoxidação. Em seguida, os epóxidos formados foram funcionalizados por reações de acrilação ou metacrilação, originando monômeros vinílicos capazes de sofrer fotopolimerização.

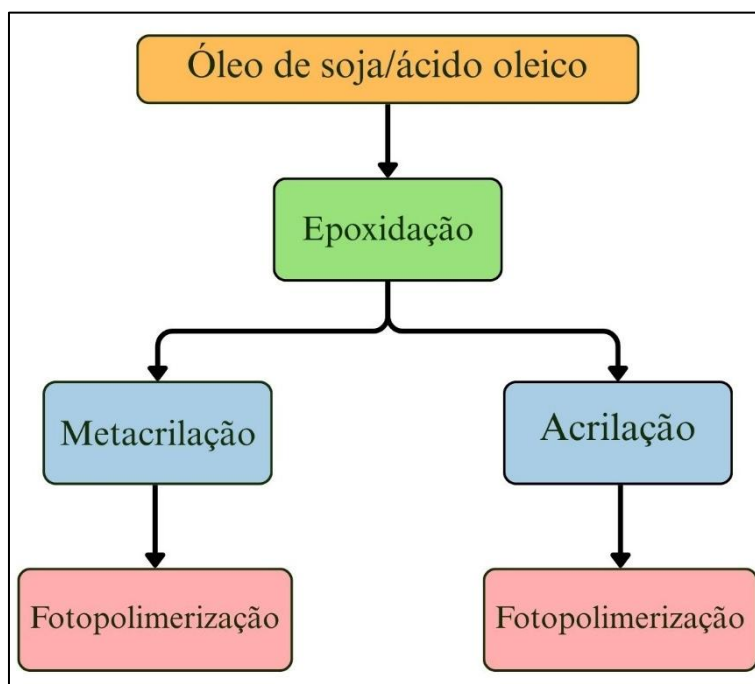


Figura 12. Fluxograma da rota sintética utilizada para obtenção dos monômeros fotopolimerizáveis derivados de óleo de soja e ácido oleico.

3.2.1. Epoxidação do óleo vegetal e do ácido oleico

Iniciando com a etapa de epoxidação, foram pesados 20 g do material de partida (óleo ou ácido oleico) e foi adicionado a 180 ml de Tolueno em um balão de três bocas. Em seguida, foram adicionados ácido fórmico e o peróxido de Hidrogênio seguindo a proporção molar 1:3:7 para o ácido oleico e 1:2:5 para o óleo de soja (material de partida: ácido fórmico: peróxido de hidrogênio). O sistema foi mantido sob refluxo e em agitação de 1200 rpm por 24 horas. Em seguida, iniciou-se a lavagem para a separação da fase orgânica utilizando um funil de separação. Foram adicionados 150 ml de uma solução saturada de bicarbonato de sódio dividida em três intervalos, e em seguida 150 mL de água deionizada também em três intervalos.

Na fase orgânica já separada, adicionou-se sulfato de magnésio e a solução ficou em repouso por 12 horas. Por fim, a solução foi filtrada e submetida à evaporação rotativa para a retirada do tolueno presente (Solução 1).

3.2.2. Acrilação e metacrilção dos epóxidos

A etapa de acrilção se iniciou com o produto da reação anterior sob agitação, na qual foram adicionados ácido acrílico em proporção de 2:1 (ácido acrílico: produto epoxidado) e hidroquinona. A solução então foi deixada sob agitação a 100 °C por 6 horas. Em seguida, foi feita a separação da fase orgânica com auxílio do funil de separação, adicionando-se 300 mL de dietil éter em três intervalos e 150 mL de uma solução saturada de bicarbonato de sódio também em três intervalos. Na fase orgânica separada foi adicionado o sulfato de magnésio e deixado em descanso por 12 horas antes de se iniciar a filtração. Em seguida, foi rota evaporada, para a remoção do dietil éter presente. Com o monômero obtido foi possível iniciar a polimerização.

3.3. Formulação do sistema fotopolimerizável

3.3.1. Escolha e preparação do fotoiniciador

Neste trabalho, foi selecionado o *2-hydroxy-4'-(2-hydroxyethoxy)-2-methylpropiophenone* (Irgacure 2959), fotoiniciador amplamente empregado em sistemas acrilados e metacrilados, inclusive em aplicações que demandam maior controle toxicológico.

^{43, 44} Devido seu conjunto de características, o desenvolvimento experimental foi iniciado

exclusivamente com o Irgacure 2959, priorizando critérios de segurança, previsibilidade fotoquímica e adequação ao caráter exploratório do estudo.

O emprego inicial de um fotoiniciador amplamente caracterizado permitiu estabelecer uma linha de base confiável para a avaliação da influência da estrutura dos monômeros sobre parâmetros como formação de filme, adesividade e grau de reticulação, minimizando incertezas associadas à etapa de iniciação radicalar.⁴³ Para a terceira etapa do trabalho foi escolhido o fenilbis(2,4,6-trimetilbenzóil) fosfina óxido (BAPO), sendo aplicado a apenas um dos sistemas monoméricos desenvolvidos e escolhido devido suas características.

3.3.2. Preparo das formulações e proporção entre monômero, fotoiniciador e solvente

Para a etapa de fotopolimerização, os monômeros acrilados previamente obtidos foram formulados com o fotoiniciador Irgacure2959 e BAPO e etanol como solvente. A proporção utilizada foi de 1:1 (m/m) entre monômero e etanol. O fotoiniciador foi incorporado à formulação na concentração de 5% no caso do Irgacure2959 e 0,5% no caso do BAPO, ambos com base na massa do monômero.

O preparo foi realizado em dois microtubos distintos. Inicialmente, o monômero foi pesado e reservado em um dos tubos. Em paralelo, o fotoiniciador foi pesado em outro microtubo, ao qual se adicionou a massa equivalente de etanol. Esta mistura foi submetida à agitação vigorosa em agitador tipo vórtex até completa dissolução do fotoiniciador no solvente. A seguir, a solução resultante foi transferida ao tubo contendo o monômero, e o sistema foi novamente homogeneizado por vórtex para garantir uniformidade da formulação (Figura 13).

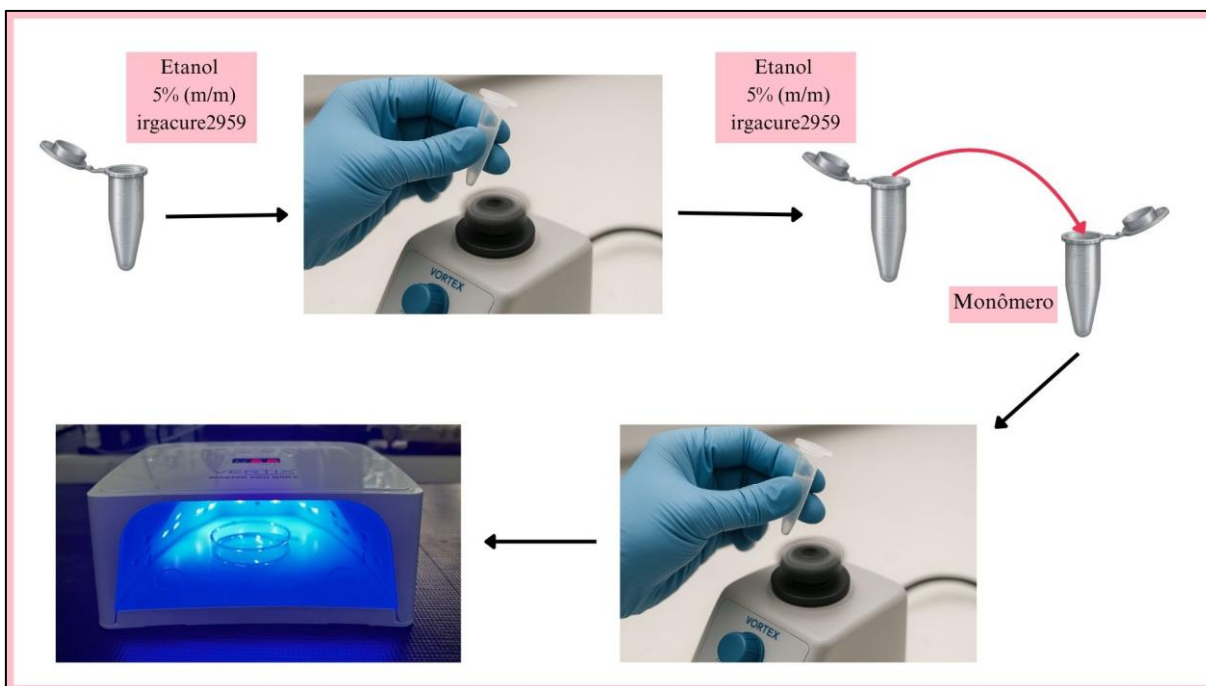


Figura 13. Fluxograma de preparo para fotopolimerização.

Após a preparação, a mistura reacional foi imediatamente transferida aos moldes de silicone flexível ou placa Petri e então levadas à cabine de luz UV e expostas à radiação por um período contínuo de 4 a 6 horas, conforme protocolo definido a partir de testes preliminares de formação de filme.

3.4. Processo de fotopolimerização

3.4.1. Parâmetros de exposição à luz

A exposição à radiação ultravioleta dos monômeros foi conduzida em uma cabine de cura fotopolimerizável comercial (Cabine Led Master Pro Nails, Vertix®, 60 W), equipada com 36 emissores LED dispostos em diferentes ângulos internos, com emissão centrada na faixa de 395 a 405 nm, característica comum a sistemas comerciais voltados à cura de géis fotossensíveis.

As amostras foram posicionadas a 6 cm das fontes emissoras, garantindo máxima incidência luminosa e distribuição uniforme da radiação sobre a superfície do filme polimérico. Embora a potência elétrica total da cabine seja de 60 W, tal valor representa o consumo energético do sistema, não correspondendo diretamente à irradiância efetiva na região de interesse espectral.

O molde de silicone flexível com cavidades hemisféricas permitiu a formação de películas uniformes com geometria padronizada, favorecendo a reprodução dos ensaios e a manipulação dos materiais após a cura.

Durante o processo, foi possível observar o enrijecimento progressivo da massa reacional, resultando em filmes com integridade mecânica suficiente para remoção sem deformação significativa. A formação do polímero foi considerada concluída com base na ausência de fluidez residual e na rigidez ao toque, com metodologia adaptada às condições operacionais do presente estudo.

3.5. Caracterização dos materiais obtidos

Para a caracterização dos materiais obtidos foram utilizadas técnicas de ressonância magnética nuclear e espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier, calorimetria diferencial de varredura, termogravimetria, foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de Brasília ⁵⁶.

3.5.1. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Foi utilizado o método de ressonância magnética nuclear RMN de ¹H e ¹³C para confirmação das etapas de modificação química. Os espectros foram obtidos através do uso de um espectrômetro Bruker Ascend 600 (14 T), que continha uma sonda de 5 mm operando a 600 MHz. Cerca de 10 mg das amostras foram dissolvidas em 0,5 mL de clorofórmio deuterado. Os deslocamentos químicos foram expressos em partes por milhão (ppm) e utilizou-se tetrametilsilano (TMS) como padrão interno durante a obtenção dos espectros.

3.5.2. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), foi realizada utilizando o modo de reflexão total atenuada.¹⁴ As análises foram realizadas com o objetivo de confirmar as modificações realizada e identificar os principais grupos funcionais presentes na estrutura dos materiais. Todas as análises foram executadas na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de Brasília.

3.5.3. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

O comportamento dos produtos obtidos a final das polimerizações, foram estudados pela técnica de calorimetria diferencial exploratória (DSC). As análises foram feitas pela Central Analítica do Instituto de Química. As curvas foram determinadas usando entre 5 e 7 mg de amostra, em uma faixa de temperatura de -60 °C a 150 °C. A rampa de aquecimento/resfriamento foi de 10 °C/minuto sob atmosfera de Hélio com vazão volumétrica de 30 mL/min em que a temperatura de transição vítrea foi obtida na segunda rampa de aquecimento.

3.5.4 Termogravimetria (TG/DTG)

A análise termogravimétrica foi realizada com os produtos obtidos ao final das polimerizações, utilizando cadinho de platina com cerca de 10 mg de amostra. O analisador termogravimétrico da marca Shimadzu e modelo DTG-60H situado na CAIQ operou em atmosfera inerte com vazão de 30 mL/min⁻¹ de nitrogênio, com temperatura de 30 °C a 800 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min⁻¹.

3.5.5 Grau de reticulação (GR)

Os polímeros foram imersos em Tetraidrofurano (THF) por 24h em temperatura ambiente e depois passados em filtro de seringa politetrafluoretileno (PTFE) (0,45 µm). A massa da amostra antes da imersão, massa inicial (Mi), e a massa da amostra retido no filtro após secagem, massa final (Mf), foram os parâmetros necessários para efetuar o cálculo do GR pela equação abaixo.

$$GR = 100 - \left[(M_i - M_f) * \frac{100}{M_i} \right] \quad (1)$$

3.5.6 Adesividade

Para avaliar o comportamento adesivo inicial dos monômeros obtidos, foi empregado o ensaio *Tack of Pressure-Sensitive Adhesives by Rolling Ball*, padronizado pela norma ASTM D3121-06. Esse método foi escolhido por permitir uma avaliação rápida e comparativa da adesividade superficial de filmes poliméricos finos, sem necessidade de aplicação de pressão externa elevada, condição que se aproxima da forma como o material seria depositado sobre a

superfície das vagens. No ensaio, filmes de cada monômero foram preparados com espessura padronizada de 130 μm . Uma esfera metálica é liberada sobre a superfície inclinada do filme, e o deslocamento percorrido é utilizado como parâmetro indireto de adesividade, sendo que menores distâncias indicam maior capacidade de aderência (Figura 14).



Figura 14. Representação esquemática do ensaio de adesividade. Imagem gerada por IA.

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Síntese e caracterização dos monômeros

4.1.1. Sistemas derivados do óleo de soja

A epoxidação do óleo de soja constitui a primeira etapa para a introdução de grupos funcionais reativos nas cadeias alifáticas originalmente insaturadas, promovendo a conversão seletiva das duplas ligações em anéis oxiranos, os quais viabilizam as etapas subsequentes de acrilção ou metacrilção e, posteriormente, a polimerização dos monômeros obtidos. A confirmação das modificações estruturais foi realizada por meio da análise comparativa e integrada dos espectros de FTIR, RMN de ^1H e ^{13}C obtidos antes e após a reação de epoxidação, acrilção e metacrilção.

A análise dos espectros de FTIR (Figura 15) do óleo de soja (OS) e do óleo de soja epoxidado (OSE) indica a ocorrência da reação de epoxidação. Observa-se o surgimento de uma banda característica na região de $820\text{-}850\text{ cm}^{-1}$, atribuída às vibrações associadas ao anel oxirano, ausente no espectro do óleo in natura.^{57,58} Em paralelo, verifica-se a redução da banda em 3007 cm^{-1} , atribuída ao estiramento $=\text{C-H}$ de insaturações, indicando consumo de parte das duplas ligações durante a epoxidação.^{59,60} Essa evidência é particularmente relevante porque o sinal em 3007 cm^{-1} é sensível à presença de $\text{C}=\text{C}$ nas cadeias graxas e tende a diminuir conforme a conversão avança.⁶⁰

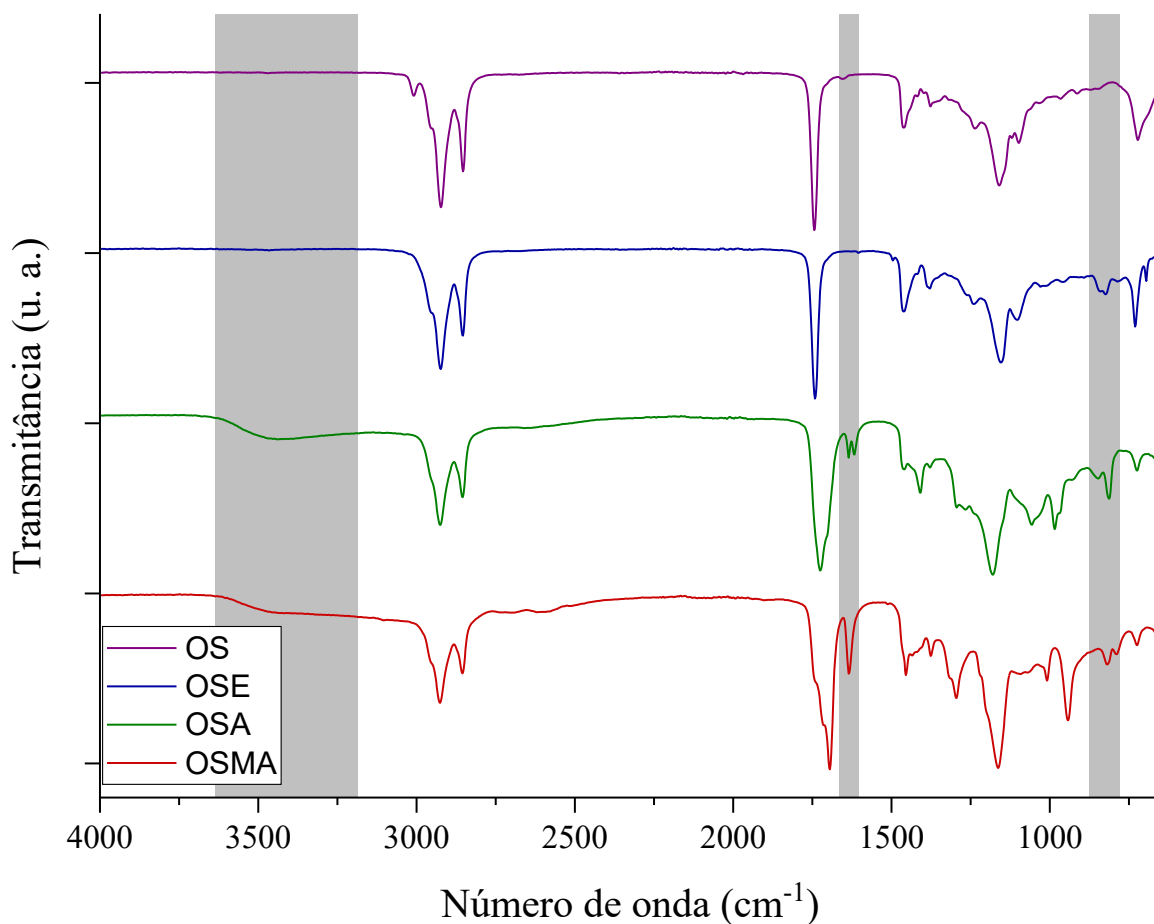


Figura 15. Espectros de FTIR do óleo de soja (OS), óleo de soja epoxidado (OSE), óleo de soja acrilado (OSA) e óleo de soja metacrilado (OSMA).

Além disso, a preservação das bandas relacionadas aos grupos éster do triacilglicerol, como a banda intensa em 1740 cm^{-1} ($\nu\text{ C=O}$) e as bandas na região de $1160\text{-}1240\text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{ C-O-C}$), indicam que a modificação ocorreu sobre as insaturações, sem alterações detectáveis no esqueleto éster dos triglicerídeos dentro da sensibilidade da técnica.⁶¹ Portanto, o conjunto de alterações (aparecimento de banda do oxirano e redução de $=\text{C-H}$ olefínico) indica a epoxidação do óleo, em concordância com a literatura.

A análise dos espectros de FTIR também fornece evidências da conversão do óleo de soja epoxidado (OSE) em óleo de soja acrilado (OSA). No espectro do OSA, observam-se bandas adicionais na região de $1635\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$, atribuídas ao estiramento C=C do grupo vinílico do acrilado.^{57, 58} Ressalta-se, que essa faixa pode apresentar sobreposição com vibrações da matriz lipídica, devendo ser interpretada em conjunto com outras bandas de confirmação. Observa-se também o aparecimento de uma banda larga na região de $3200\text{-}3600$

cm^{-1} , atribuída ao estiramento O-H, indicando a formação de grupos hidroxila gerados pela abertura do anel oxirano.

A avaliação do espectro de FTIR também permite confirmar a conversão do óleo de soja epoxidado (OSE) em óleo de soja metacrilado (OSMA). Assim como observado na acrilização, um primeiro indicativo dessa transformação está na redução significativa das contribuições atribuídas ao anel oxirano na região de $820\text{-}850\text{ cm}^{-1}$, ainda que essa região permaneça potencialmente sobreposta a deformações fora do plano de =C-H do sistema vinílico.^{62,63}

Há também o surgimento de uma banda larga na região de $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$, atribuída ao estiramento O-H, o que é compatível com a formação de grupos hidroxila após abertura do epóxido. O surgimento de banda na região de $1635\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$, é atribuída ao estiramento C=C do grupo vinílico do metacrílico, ausente no espectro do OSE.

Após a confirmação das principais modificações estruturais por FTIR, as amostras foram submetidas à análise por RMN de ^1H e ^{13}C (Figuras 16 e 17), com o objetivo de obter informações mais detalhadas sobre a estrutura química e o ambiente eletrônico dos átomos de hidrogênio e carbono presentes nos materiais.

Ressalta-se que como o óleo de soja é uma mistura complexa de triacilglicerídeos contendo diferentes cadeias graxas e distintos graus de funcionalização, os espectros de RMN de ^1H apresentam sinais amplos e sobrepostos. Dessa forma, a interpretação é conduzida com base em regiões químicas características, associadas a determinados tipos de prótons ou carbonos.

Vale ressaltar também que foram considerados exclusivamente os sinais atribuíveis às estruturas químicas dos óleos e de seus derivados modificados. Sinais associados a solventes residuais (como CDCl_3), água e eventuais impurezas de baixo teor apesar de identificáveis no espectro experimental, não foram individualmente sinalizados ou discutidos por não contribuírem para a elucidação estrutural das modificações químicas propostas.

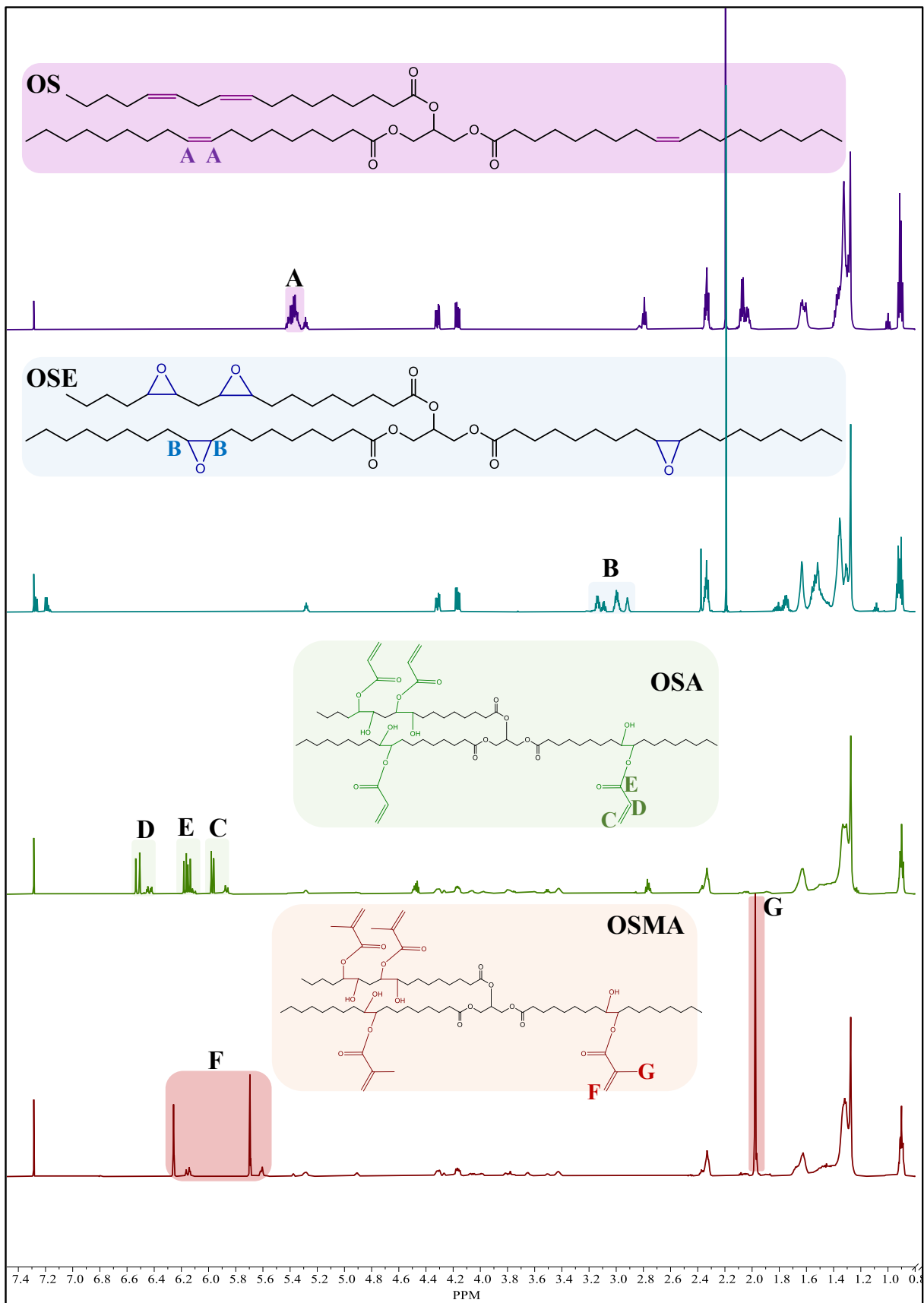


Figura 16. RMN 1H óleo de soja (OS), óleo de soja epoxidado (OSE), óleo de soja acrilado (OSA), óleo de soja metacrilado (OSMA).

¹H RMN – Óleo de soja (OS) (600 MHz, CDCl₃): δ 5.43-5.27 (m), 4.33-4.14 (m), 2.83-2.78 (m), 2.34-2.31 (m), 2.08-2.00 (m), 1.65- 1.60 (m), 1.40-1.25 (m), 0.92-0.88 (t).

¹H RMN - OSE (600 MHz, CDCl₃): δ 5.30-5.26 (m), 4.33-4.14 (m, 2H), 3.22-2.98 (m), 2.38-2.32 (m), 2.08-2.01 (m), 1.85-1.70 (m), 1.55-1.20 (m), 0.94-0.89 (t).

¹H RMN -OSA (600 MHz, CDCl₃): δ 6.54-6.42 (m), 6.19-6.11 (m), 5.98-5.86 (m), 5.34-5.28 (m), 5.11-4.91 (m), 4.50-4.14 (m), 3.98-3.42 (m), 2.78-2.75 (m), 2.38-2.32 (m), 2.06-2.03 (m), 1.92-1.89 (m), 1.50-1.20 (m), 0.92-0.88 (t)

¹H RMN - OSMA (600 MHz, CDCl₃): δ 6.26-6.12 (m), 5.71-5.56 (m), 5.62-5.60 (m), 5.38-5.28 (m), 5.11-4.89 (m), 4.32-4.15 (m), 3.43 (m), 3.20-3.00 (m), 2.39-2.32 (m), 2.10-2.03 (m), 1.98-1.97 (s), 1.50-1.20 (m), 0.92-0.88 (t).

A análise comparativa dos espectros de RMN de ¹H do OS e do OSE evidencia um sinal característico na região de 5,3-5,4 ppm, atribuído aos hidrogênios olefínicos diretamente ligados aos carbonos das duplas ligações, aparecendo como um multipeto associado às insaturações presentes nas cadeias dos ácidos graxos majoritários do óleo.⁵⁷ Esse alargamento é compatível com a natureza multicomponente do sistema que envolve diferentes triacilglicerídeos e microambientes químicos distintos.

No espectro do óleo de soja epoxidado (OSE), observa-se o desaparecimento dos sinais olefínicos, acompanhado do desaparecimento dos sinais alílicos, o que constitui uma evidência direta da conversão das duplas ligações em anéis epóxidos.^{6,57} De forma complementar, surgem novos sinais na região de 2,9-3,2 ppm, ausentes no espectro do óleo não modificado, atribuídos aos hidrogênios ligados aos carbonos do anel oxirânico formado durante a epoxidação.⁵⁷

Apesar das transformações ocorrerem nas regiões originalmente insaturadas das cadeias acíclicas, os segmentos saturados permanecem praticamente inalterados, como evidenciado pela manutenção dos sinais em 0,88 ppm, atribuídos às metilas terminais, e na faixa de 1,2-1,6 ppm, associada aos grupos metilênicos das cadeias alifáticas. Esse comportamento é coerente tendo em vista a seletividade da reação de epoxidação para sítios de insaturação.^{6, 59} Dessa forma, a comparação direta entre os espectros de RMN de ¹H do OS e do OSE confirma a etapa de epoxidação.

A acilação do óleo de soja representa a segunda etapa de modificação estrutural, na qual ocorre a abertura nucleofílica dos anéis oxirânicos e a inserção do ácido acrílico, conforme a metodologia descrita. O marcador espectral da acilação é o desaparecimento dos sinais associados aos prótons do anel oxirânico, anteriormente observados na região de 2,8-3,2 ppm,

indicando a abertura eficiente desses anéis.^{57,58} Concomitantemente, no espectro do OSA surgem novos sinais na faixa de 5,8-6,5 ppm, atribuídos aos prótons vinílicos do grupamento acrílico ($-\text{CH}=\text{CH}_2$) inserido na estrutura do óleo.^{59,61} Esses sinais não estão presentes no espectro do OSE e constituem evidência da introdução das funções acrílicas.

A comparação dos espectros de RMN de ^1H permite também confirmar a conversão do óleo de soja epoxidado (OSE) em óleo de soja metacrilado (OSMA). O desaparecimento dos sinais característicos dos prótons dos anéis oxirânicos na região de 2,8-3,2 ppm indicando que a abertura desses anéis ocorreu de forma eficiente.^{62, 64, 63} No espectro do OSMA observa-se o surgimento de dois sinais bem definidos entre 5,6 e 6,2 ppm, atribuídos aos prótons vinílicos do grupo metacrílico, cuja leve diferença em relação aos sistemas acrilados decorre do efeito indutivo e de blindagem exercido pelo grupo metila α -substituído.^{61, 64, 63}

Adicionalmente, identifica-se um sinal característico na região de 1,9-2,0 ppm, atribuído aos prótons do grupo $-\text{CH}_3$ do metacrílico, ausente no espectro do OSE é considerado um marcador diagnóstico da incorporação desse grupo funcional.^{62,63, 64} Assim, o conjunto das evidências espectrais confirma que a reação de metacrilização ocorreu de forma eficiente, promovendo a abertura dos anéis oxiranos e a inserção dos grupos metacrílicos na estrutura do óleo de soja.

Embora o RMN de ^1H seja sensível às modificações funcionais nas cadeias graxas, a sobreposição de sinais característicos de sistemas complexos como os óleos vegetais limita a distinção individual de todos os ambientes químicos. Por isso, a análise complementar por RMN de ^{13}C (Figura 17) nos permite a identificação mais precisa dos carbonos carbonílicos, olefínicos, oxigenados e saturados. Assim, a seguir são apresentados e discutidos os espectros de RMN de ^{13}C do óleo de soja e de seus derivados modificados.

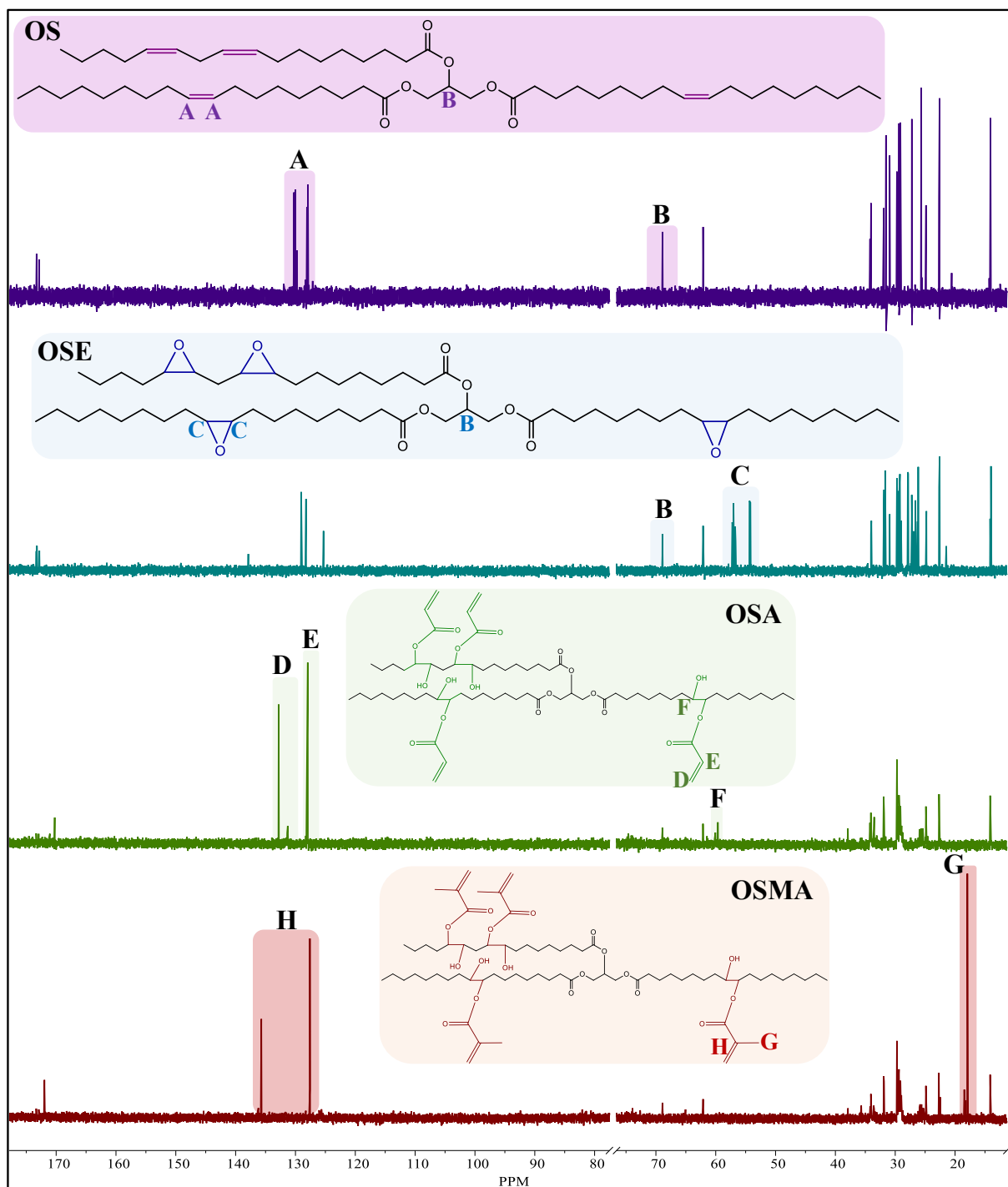


Figura 17. RMN ^{13}C óleo de soja (OS), óleo de soja epoxidado (OSE), óleo de soja acrilado (OSA), óleo de soja metacrilado (OSMA).

^{13}C RMN - OS (151 MHz, CDCl_3) δ 173.3, 172.9, 130.2, 130.0, 130.0, 130.0, 129.7, 129.7, 128.1, 128.1, 127.9, 127.9, 68.9, 62.1, 34.2, 34.0, 34.0, 31.9, 31.9, 31.5, 30.9, 29.7, 29.7, 29.70, 29.6, 29.6, 29.6, 29.5, 29.5, 29.3, 29.3, 29.3, 29.2, 29.2, 29.1, 29.1, 29.2, 27.2, 27.2, 25.6, 24.89, 24.8, 24.8, 22.7, 22.6, 14.1.

¹³C RMN - OSE (151 MHz, CDCl₃): δ 173.3, 173.2, 172.8, 137.8, 129., 128.2, 125.3, 68.9, 62.1, 57.2, 57.1, 57.1, 57.0, 56.9, 56.7, 56.6, 54.3, 54.3, 54.2, 34.1, 34.0, 34.0, 33.9, 31.93, 31.8, 31.6, 31.6, 30.9, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.5, 29.5, 29.4, 29.3, 29.3, 29.2, 29.2, 29.2, 29.1, 29.13, 29.0, 28.9, 27.9, 27.8, 27.8, 27.8, 27.2, 26.9, 26.6, 26.6, 26.5, 26.5, 26.4, 26.2, 26.1, 24.8, 24.84, 24.8, 24.8, 24.8, 22.7, 22.6, 22.5, 21.4, 14.3, 14.1, 13.9.

¹³C RMN -OSA (151 MHz, CDCl₃): δ 170.4, 132.0, 131.9, 128.3, 127.4, 68.2, 62.3, 59.4, 37.1, 34.21, 34.6, 33.1, 31.3, 31.8, 31.5, 29.7, 29.6, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 29.1, 25.9, 24.8, 22.7, 22.67, 22.6, 22.5, 22.4, 14.1, 14.1, 14.0.

¹³C RMN - OSMA (151 MHz, CDCl₃): δ 171.9, 135.7, 127.5, 68.9, 62.1, 34.0, 31.9, 31.8, 31.8, 31.8, 29.7, 29.6, 29.6, 29.5, 29.5, 29.3, 29.2, 29.2, 29.1, 28.9, 24.8, 24.8, 22.7, 22.6, 22.61, 22.4, 18.4, 18.2, 17.9, 14.13, 14.1, 14.0, 14.0.

A análise comparativa dos espectros de RMN de ¹³C do óleo de soja e do seu epóxido fornece evidência a conversão das duplas ligações presentes nas cadeias graxas em anéis oxiranos. Ressalta-se que, em todos os espectros, o sinal do solvente deuterado (CDCl₃) aparece tipicamente em 77,0 ppm (triplete) e foi removido por processamento espectral, visando facilitar a interpretação das regiões diagnósticas.

No espectro do óleo de soja (OS) observa-se o conjunto de sinais na região de 127-132 ppm, atribuído aos carbonos sp² das insaturações (C=C) presentes nas cadeias de ácidos graxos, principalmente linoleico, linolênico e em menor proporção oleico. Essa região constitui o marcador de insaturação em óleos vegetais, sendo utilizada para monitorar o consumo das duplas ligações.^{57, 58} Além disso, o espectro do OS apresenta sinal em 172-173 ppm, correspondente às carbonilas dos ésteres (C=O) dos triacilgliceróis, bem como um conjunto de sinais na faixa de 20-34 ppm, atribuídos aos carbonos metílicos e metilênicos das cadeias alifáticas saturadas.⁵⁹ Esses sinais alifáticos tendem a permanecer essencialmente constantes, pois não participam diretamente da epoxidação.

Ao analisar o espectro do OSE, observa-se alteração dos sinais na região de 127-132 ppm, indicando consumo das insaturações durante a reação.^{6, 57} Concomitantemente, surge um novo conjunto de sinais na região de 54-58 ppm, atribuído aos carbonos do anel oxirânico, indicando de forma mais precisa a ocorrência da epoxidação.^{6, 57, 58} A manutenção dos sinais das regiões alifáticas (20-35 ppm) e das carbonilas de éster (172-174 ppm) reforça que não houve degradação do esqueleto lipídico, sendo a transformação predominante localizada nos sítios insaturados.

A comparação dos espectros fornece evidências para confirmar a conversão do óleo de soja epoxidado (OSE) em óleo de soja acrilado (OSA). O primeiro indicativo dessa transformação é o desaparecimento ou redução acentuada dos sinais atribuídos aos carbonos do anel oxirânico na região de 5458 ppm, consistente com a abertura dos epóxidos durante a funcionalização.^{58, 60} Além disso, no espectro do OSA observa-se o surgimento de contribuições na região de 128 e 133 ppm, atribuídos aos carbonos sp^2 do grupamento acrílico.^{59, 61}

A avaliação comparativa entre os espectros b e d confirma a conversão do óleo de soja epoxidado (OSE) em óleo de soja metacrilado (OSMA). O principal indicativo dessa transformação é o desaparecimento dos sinais característicos do epóxido na faixa de 54-58 ppm, evidenciando abertura eficiente dos anéis oxirânicos. Em paralelo, surgem contribuições na faixa de 127 e 135 ppm, atribuídas aos carbonos sp^2 do sistema vinílico do grupo metacrílico.⁶² O marcador da metacrilização é o surgimento de um sinal em 18 ppm, atribuído ao carbono da metila α -substituída do metacrílico ($-C(CH_3)=$), ausente no OSE e característico desse grupo funcional.^{62, 63}

O sucesso das etapas de epoxidação, acrilização e metacrilização do óleo de soja foi confirmado utilizando as três técnicas de maneira complementar. Constatando o consumo das insaturações originais, formação dos anéis oxiranos e a abertura desses epóxidos com inserção dos grupos acrílico e metacrílico na matriz, formando os monômeros funcionalizados adequados para as etapas subsequentes.

4.1.2. Sistemas derivados do ácido oleico

Os sistemas derivados do ácido oleico passaram pela mesma funcionalização que os sistemas derivados do óleo de soja, dessa forma a confirmação das modificações estruturais foi realizada por meio da análise comparativa integrada dos espectros de FTIR, RMN de 1H e RMN de ^{13}C obtidos antes e após a reação de epoxidação, acrilização e metacrilização.

Os espectros de FTIR (Figura 18) das amostras foram obtidos, permitindo identificar de forma comparativa o surgimento, a modificação e o desaparecimento de bandas associadas aos grupos funcionais envolvidos nas etapas de epoxidação, acrilização e metacrilização do ácido oleico. Inicialmente a modificação estrutural decorrente da epoxidação do ácido oleico, foi identificada a partir do surgimento de uma banda característica na região de 820 a 850 cm^{-1} , o sinal atribuído às vibrações de deformação fora do plano do anel oxirânico, ausente no espectro do ácido oleico não modificado.^{65, 66}

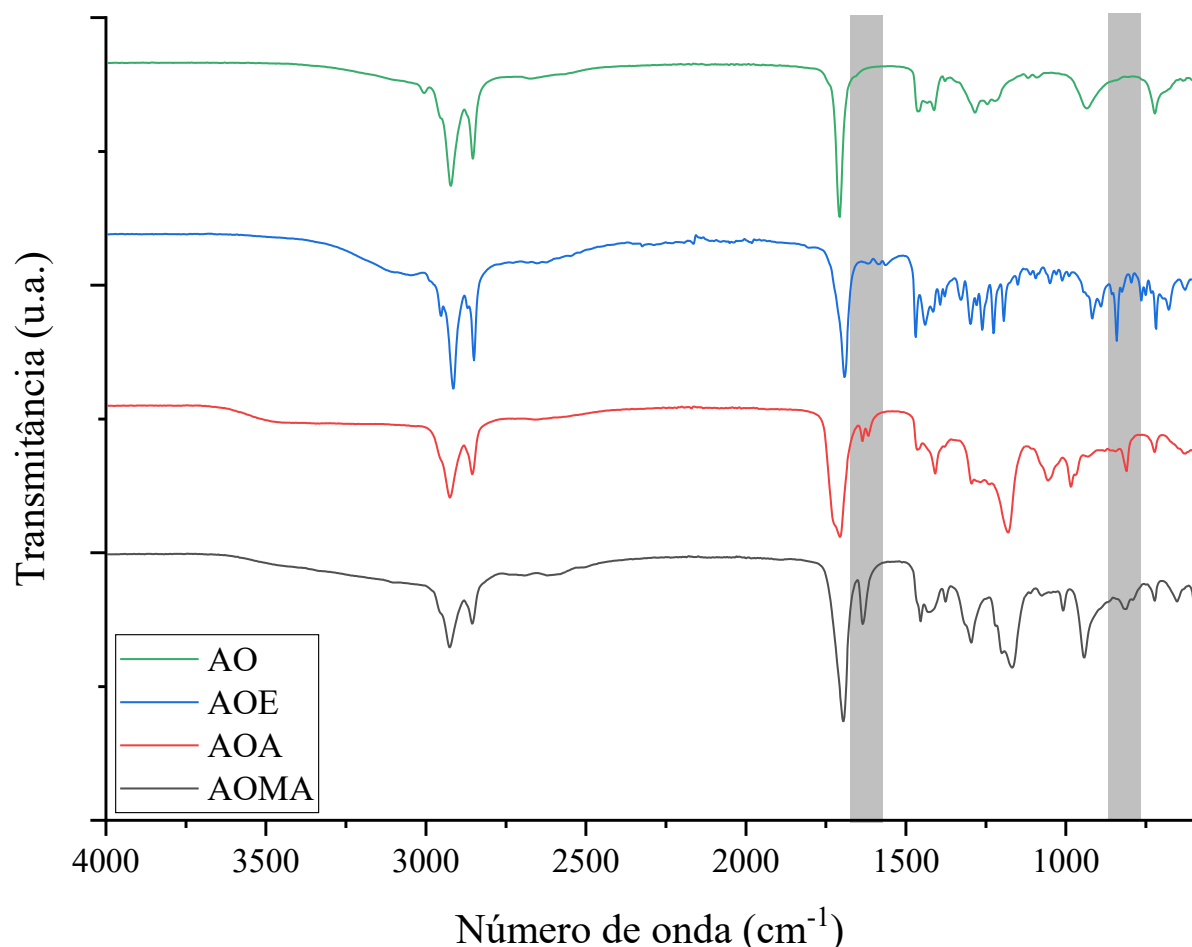


Figura 18. FTIR ácido oleico (AO), ácido oleico epoxidado (AOE), ácido oleico acrilado (AOA), ácido oleico metacrilado (AOMA).

A análise também confirma que a reação de acrilação do ácido oleico epoxidado ocorreu de maneira eficiente. O primeiro indicativo dessa transformação está na redução acentuada e alteração do perfil da banda na região de 820 a 850 cm^{-1} , característica dos anéis oxirânicos, indicando a abertura desses grupos durante a reação com o ácido acrílico.^{65, 66}

Surge também no espectro do ácido oleico acrilado (AOA) uma nova banda bem definida na região de 1635 a 1650 cm^{-1} , atribuída ao estiramento da dupla ligação C=C do grupo acrílico, inexistente no espectro do AOE. Além disso, há o aparecimento de uma banda larga na região de 3400 a 3500 cm^{-1} , atribuída ao estiramento O-H da hidroxila formada pela abertura do anel oxirânico.⁶⁷

A banda intensa associada ao estiramento da carbonila (C=O), localizada em torno de 1710 cm^{-1} , permanece presente em todas as amostras, assim como as bandas correspondentes aos estiramentos C-H da cadeia alifática, entre 2850 e 2920 cm^{-1} .

Parte do ácido oleico epoxidado foi posteriormente submetida à reação com ácido metacrílico, visando a obtenção de monômeros metacrilados. Observa-se no espectro do AOMA a presença de bandas associadas ao sistema vinílico do metacrílico na região de 1635 a 1650 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento C=C, inexistentes no AOE e consistentes com a introdução da insaturação terminal característica do metacrílico.

Portanto, o conjunto de evidências como a redução das bandas associadas ao epóxido, aparecimento das bandas do sistema vinílico e presença da banda de O-H, sustentam de forma consistente a obtenção do ácido oleico metacrilado.

Após a confirmação das modificações estruturais por FTIR, as amostras derivadas do ácido oleico foram submetidas à análise por RMN de ^1H e ^{13}C , com o objetivo de obter informações detalhadas sobre a estrutura química, bem como sobre o ambiente eletrônico dos átomos de hidrogênio e carbono presentes nos sistemas estudados.

Diferentemente do óleo de soja, que consiste em uma mistura complexa de triacilglicerídeos com diferentes cadeias graxas e graus de insaturação, o ácido oleico é uma molécula bem definida, contendo uma única insaturação em sua cadeia alifática. Em função dessa maior simplicidade estrutural, os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C (Figura 19 e 20) do ácido oleico e de seus derivados apresentam sinais mais resolvidos e menos sobrepostos, permitindo uma atribuição mais direta dos deslocamentos químicos às modificações estruturais promovidas.

A interpretação dos espectros foi conduzida considerando principalmente as regiões químicas associadas às insaturações, aos grupos epóxi e aos grupos vinílicos introduzidos após as etapas de funcionalização, bem como aos carbonos da cadeia alifática e do grupo carboxílico. Assim como adotado para os espectros do óleo de soja, foram considerados exclusivamente os sinais atribuíveis às estruturas químicas do ácido oleico e de seus derivados. Sinais referentes ao solvente deuterado (CDCl_3), água residual ou impurezas em baixa concentração, embora presentes nos espectros experimentais, não foram discutidos individualmente, por não contribuírem de forma relevante para a elucidação estrutural das modificações propostas.

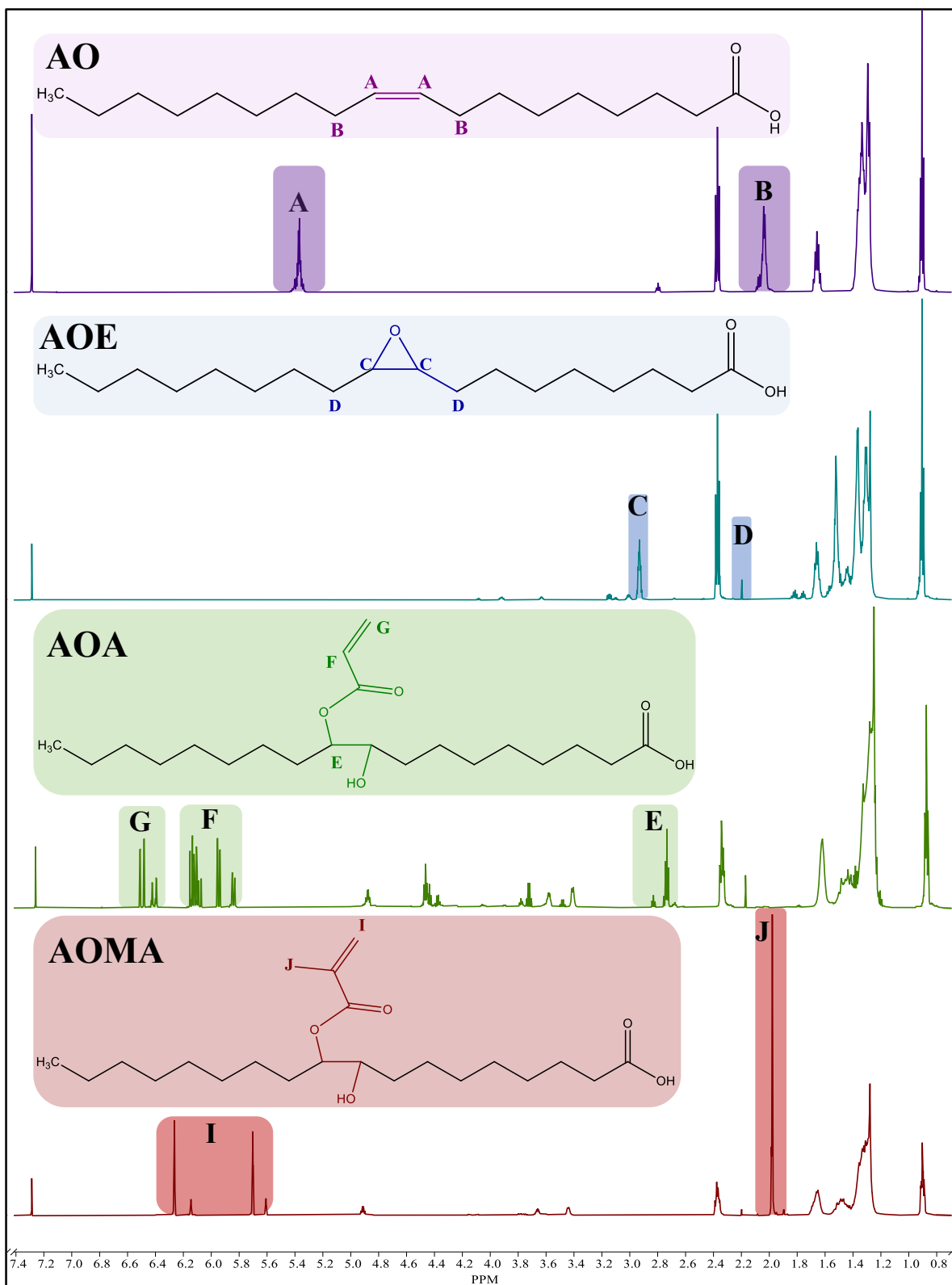


Figura 19. RMN ^1H ácido oleico (AO), ácido oleico epoxidado (AOE), ácido oleico acrilado (AOA), ácido oleico metacrilado (AOMA).

¹H RMN - AO (600 MHz, CDCl₃) δ 5.34 (m, 2H), 2.34 (m, 2H), 2.01 (m, 4H), 1.63 (m, 2H), 1.35-1.27 (m, 22H), 0.88 (t, 3H).

¹H RMN - AOE (600 MHz, CDCl₃): δ 2.93 (m, 2H), 2.38-2.36 (m, 2H), 2.20 (m, 2H), 1.67-1.65 (m, 2H), 1.54-1.52 (m, 4H), 1.37-1.27 (m, 20H), 0.92-0.89 (t, 3H).

¹H RMN- AOA (600 MHz, CDCl₃): δ 6.54-6.42 (m, 1H), 6.18-6.10 (m, 1H), 5.98-5.86 (m, 2H), 2.87-2.85 (m, 2H), 2.77-2.75 (m, 2H), 2.37 (m, 2H), 2.20 (m, 2H), 1.65-1.64 (m, 2H), 1.48 (m, 2H), 1.38-1.23 (m, 20H), 0.89 (t, 3H).

¹H RMN- AOMA (600 MHz, CDCl₃): δ 6.27-6.15 (m, 2H), 5.61 (m, 1H), 4.93 (m, 1H), 3.68-3.43 (m, H), 2.38 (m, 2H), 1.97 (s, 3H), 1.65 (m, 2H), 1.48 (m, 2H), 1.28 (m, 20H), 0.90 (t, 3H).

No espectro do ácido oleico observa-se um sinal característico na região de 5,3-5,4 ppm, atribuído aos prótons olefinicos ligados aos carbonos sp² da dupla ligação C=C, associada à insaturação cis presente na cadeia alifática monoinsaturada do ácido oleico^{65,66}

No espectro do ácido oleico epoxidado (AOE), observa-se o desaparecimento do sinal olefinico, indicando a conversão eficiente da dupla ligação em anel oxirânico.^{57,65} Surge no espectro do AOE um novo conjunto de sinais na região de 2,8 ppm, ausente no ácido oleico não modificado, atribuído aos hidrogênios ligados aos carbonos do anel oxirânico formado durante a epoxidação.^{65,66}

Os sinais na região de 2,0 - 2,3 ppm, atribuídos aos hidrogênios alílicos permanecem no espectro, bem como dos sinais associados aos hidrogênios metilênicos ao longo da cadeia alifática (1,2-1,6 ppm). Esse comportamento indica que a reação ocorreu de forma seletiva sobre a insaturação.⁶⁵ Assim, a análise dos espectros de RMN de ¹H confirma a epoxidação do ácido oleico, com formação dos grupos oxirânicos a partir da insaturação original.

A acrilação do ácido oleico epoxidado constitui a segunda etapa de modificação estrutural, envolvendo a abertura nucleofílica do anel oxirânico e a inserção do grupo acrílico, conforme a metodologia descrita. O principal indicativo dessa transformação é o desaparecimento dos sinais característicos dos prótons do anel oxirânico, previamente observados no AOE na região de 2,8-3,2 ppm, o que indica a abertura dos anéis epóxidos.^{65,66}

Simultaneamente, surgem no espectro do AOA novos sinais na região de 5,8-6,5 ppm, atribuídos aos prótons vinílicos do grupamento acrílico (-CH=CH₂) inserido na molécula.^{65,67} Esses sinais não estão presentes no espectro do AOE e indicam a incorporação da insaturação acrílica ao sistema.

A comparação entre os espectros de RMN de ^1H do ácido oleico epoxidado (AOE) e do ácido oleico metacrilado (AOMA) também permite confirmar a ocorrência da reação de metacrilção. No espectro do AOE observam-se sinais entre 2,8-3,2 ppm, atribuídos aos hidrogênios do anel oxirânico, os quais desaparecem no espectro do AOMA, indicando a abertura eficiente desses anéis durante a reação.

No espectro do AOMA surgem novos sinais na faixa de 5,5-6,3 ppm, atribuídos aos hidrogênios vinílicos do grupo metacrílico, caracterizando a inserção da insaturação terminal na molécula. Além disso, observa-se um sinal intenso em torno de 1,9 ppm, atribuído aos prótons do grupo metila ligado ao carbono α da dupla ligação do metacrilado, ausente nos sistemas acrilados. Dessa forma, o conjunto das evidências espectrais confirma que a reação de metacrilção ocorreu de maneira eficiente, promovendo a abertura dos anéis oxirânicos e a inserção dos grupos metacrílicos na estrutura do ácido oleico.

A análise complementar por RMN de ^{13}C (Figura 20) nos permite a identificação mais precisa dos carbonos carbonílicos, olefínicos, oxigenados e saturados. Assim, a seguir são apresentados e discutidos os espectros de RMN de ^{13}C do ácido oleico e de seus derivados modificados.

A análise dos espectros de RMN de ^{13}C confirma a reação de epoxidação do ácido oleico. No espectro do ácido oleico (AO), observam-se sinais característicos na região de 127,9 a 130,3 ppm, atribuídos aos carbonos sp^2 da dupla ligação cis presente na cadeia alifática, que referentes à insaturação do ácido oleico.

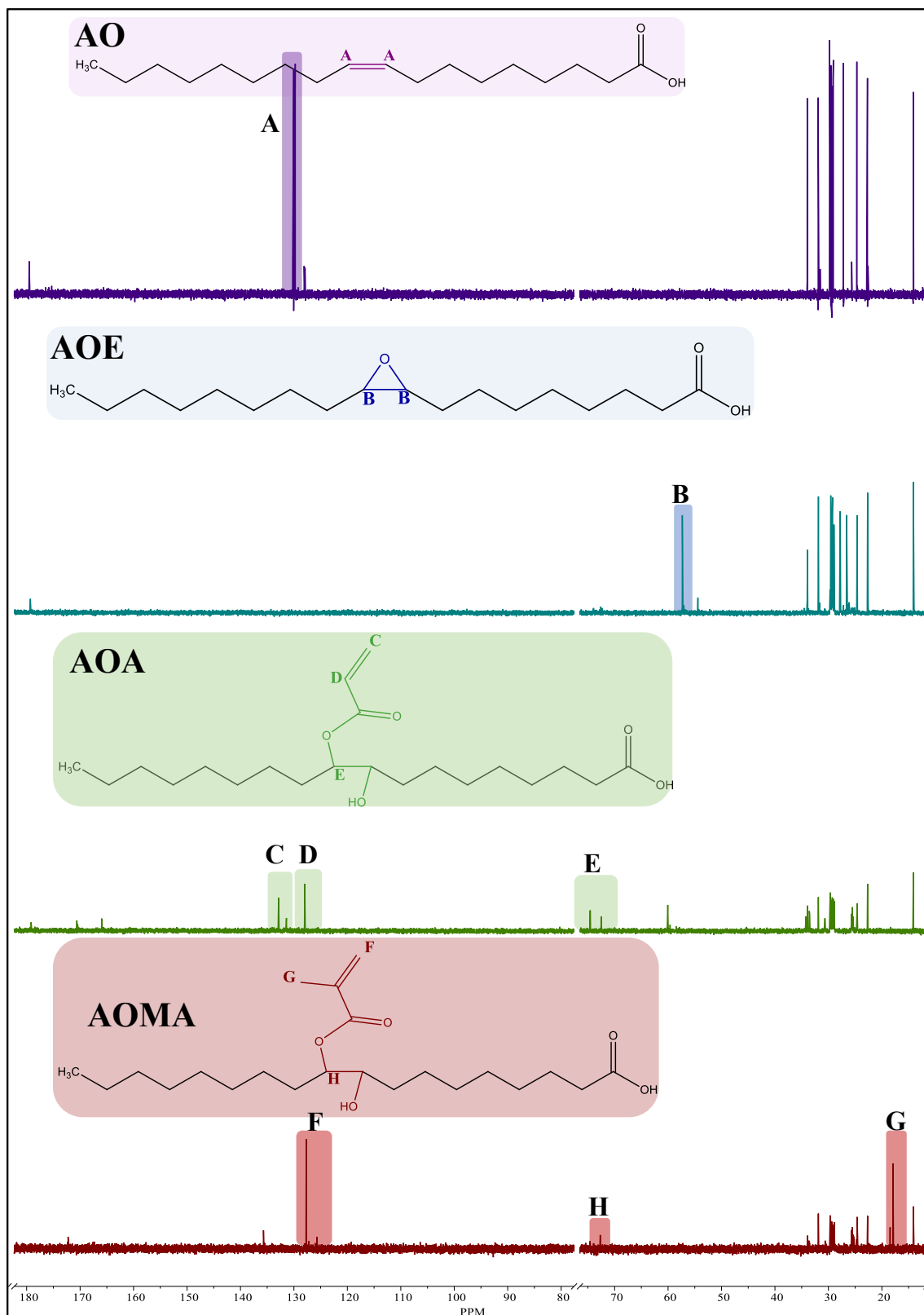


Figura 20. RMN ^{13}C ácido oleico (AO), ácido oleico epoxidado (AOE), ácido oleico acrilado (AOA), ácido oleico metacrilado (AOMA).

¹³C RMN - AO (151 MHz, CDCl₃): δ 179.5, 130.2, 130.0, 129.7, 128.0, 127.9, 33.9, 31.9, 31.5, 29.7, 29.6, 29.5, 29.3, 29.1, 29.0, 29.0, 27.2, 27.1, 25.6, 24.7, 22.6, 22.5, 14.1, 14.0.

¹³C RMN - AOE (151 MHz, CDCl₃): δ 179.3, 57.3, 54.4, 33.9, 31.9, 29.6, 29.2, 28.9, 27.8, 26.6, 24.7, 24.6, 22.6, 14.1.

¹³C RMN - AOA (151 MHz, CDCl₃): δ 179.1, 170.6, 165.9, 132.8, 131.4, 128.0, 74.5, 72.5, 60.0, 34.2, 33.9, 33.5, 31.9, 30.7, 29.6, 29.3, 29.0, 28.8, 25.6, 24.7, 22.6, 14.1.

¹³C RMN - AOMA (151 MHz, CDCl₃): δ 172.2, 135.6, 127.6, 125.6, 72.6, 33.9, 31.8, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 28.9, 25.6, 24.6, 22.6, 18.5, 17.9, 14.1.

Após a epoxidação, esses sinais desaparecem completamente, como pode ser observado no espectro do ácido oleico epoxidado (AOE), o que indica a conversão efetiva da dupla C=C em um anel oxirânico, em consonância com o comportamento descrito na literatura para sistemas epoxidados derivados de ácidos graxos insaturados. Surgem também, novos sinais na região de 54 a 58 ppm, que são atribuídos aos carbonos do anel oxirânico, ausentes no espectro do AO.⁶⁶

Além disso, os sinais referentes aos carbonos alifáticos saturados da cadeia, distribuídos entre 14 e 35 ppm, assim como o sinal do carbono carbonílico da função carboxílica em torno de 179 ppm, permanecem essencialmente inalterados após a reação. Esse comportamento confirma que a epoxidação ocorre de maneira seletiva sobre a insaturação, preservando tanto a integridade da cadeia alifática quanto a função carboxílica terminal.

A análise dos espectros de RMN de ¹³C também confirma a reação de acrilização do ácido oleico epoxidado. O primeiro indicativo dessa conversão está no desaparecimento completo dos sinais atribuídos aos carbonos do anel oxirânico. A ausência desses sinais no espectro do ácido oleico acrilado (AOA) confirma a abertura eficiente do anel epóxido durante a reação com o ácido acrílico.

Simultaneamente, surgem novos sinais na região de 128 a 133 ppm, atribuídos aos carbonos sp² do sistema vinílico do grupo acrílico. Esses sinais não estão presentes no espectro do AOE e indicam a incorporação do grupo acrílico na molécula. Também podemos observar no espectro do AOA o surgimento de sinais na região de 60 a 75 ppm, atribuídos aos carbonos ligados à hidroxila formada durante a abertura do anel oxirânico, conforme amplamente descrito para sistemas acrilados derivados de epóxidos.⁶⁷

A análise comparativa dos espectros de RMN de ¹³C das amostras AOE e AOMA permite confirmar também a ocorrência da reação de metacrilização. No espectro do AOE, os

sinais característicos do anel oxirânico, desaparecem completamente no espectro do ácido oleico metacrilado (AOMA), confirmando a abertura do epóxido durante a reação com o ácido metacrílico.⁶⁸

No espectro do AOMA, surgem novos sinais na região de 125,6 a 135,7 ppm, atribuídos aos carbonos sp^2 do sistema vinílico $CH_2=C-$ do metacrílico. Adicionalmente, observa-se o aparecimento de sinais em torno de 18 ppm, atribuídos ao carbono metílico ligado à dupla ligação do metacrílico.⁶⁸

A análise integrada dos espectros de FTIR, RMN de 1H e ^{13}C permite confirmar o sucesso das etapas de epoxidação, acrilação e metacrilização do ácido oleico. As três técnicas, avaliadas de maneira complementar, evidenciam de forma coerente o consumo das insaturações originais, a formação dos anéis oxirânicos e a abertura desses epóxidos com inserção dos grupos acrílico e metacrílico na matriz, formando os monômeros funcionalizados adequados para as etapas subsequentes.

4.2 Avaliação funcional dos monômeros

Considerando a aplicação final dos sistemas em estudo, que serão empregados na forma de monômeros e posteriormente submetidos à polimerização *in situ*, torna-se desejável que o monômero apresente adequada capacidade de adesão às superfícies sobre as quais será aplicado, favorecendo a formação homogênea do filme polimérico.

A aderência está relacionada à capacidade do material em aderir a outra superfície a partir de um contato rápido, sem a necessidade de aplicação de pressões elevadas. Para o teste foi utilizada as instruções da norma ASTM D3121 - 06 *Tack of Pressure-Sensitive Adhesives by Rolling Ball*, os filmes de cada monômero foram padronizados com 130 μm de espessura. Menores deslocamentos sobre a película indicam maior nível de aderência, refletindo um comportamento mais favorável para a aplicação pretendida. Os dados obtidos estão descritos na Quadro 1.

Quadro 1. Resultados teste de adesividade.

Amostra	Deslocamento (cm)
OSA	7,6
OSMA	13,1
AOA	18,2
AOMA	18,7

Os resultados do ensaio de adesividade evidenciam diferenças significativas no comportamento dos monômeros avaliados. O monômero OSA apresentou o menor deslocamento, indicando maior capacidade de adesão à superfície de contato. Em contraste, o OSMA exibiu um deslocamento intermediário, sugerindo adesividade inferior à do OSA, porém superior à dos sistemas derivados do ácido oleico.

Os monômeros AOA e AOMA apresentaram os maiores valores de deslocamento, o que indica baixa adesividade entre as amostras analisadas. De forma geral, observa-se que os sistemas derivados do óleo de soja apresentaram melhor desempenho adesivo quando comparados aos derivados do ácido oleico, com destaque para o OSA, que demonstrou comportamento mais favorável para a aplicação pretendida.

4.3. Polimerização e caracterização dos filmes

A fotopolimerização de monômeros acrilados e metacrilados ocorre por meio da reação radicalar das duplas ligações C=C presentes nas regiões vinílicas das moléculas. A conversão dessas insaturações pode ser acompanhada por FTIR, por meio da diminuição da banda característica em $\sim 1635\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$. A partir desse princípio, os filmes polimerizados foram analisados conforme descrito a seguir.⁹

A eficiência da fotopolimerização depende de como o sistema foi montado já que o meio precisa permitir que a reação se complete, portanto, fatores como intensidade da luz, quantidade de fotoiniciador, tempo de exposição e até a espessura do filme podem influenciar o grau de conversão.

4.3.1. Polímero de óleo de soja acrilado (POSA)

A análise visual do polímero obtido fornece uma primeira compreensão de suas características macroscópicas, revelando aspectos como cor, aderência, elasticidade e rigidez. O POSA, após o processo de fotopolimerização, apresentou aspecto translúcido, com coloração levemente amarelada. O polímero apresentou baixa solubilidade em metanol e clorofórmio. Suas características visuais podem ser observadas na Figura 21.

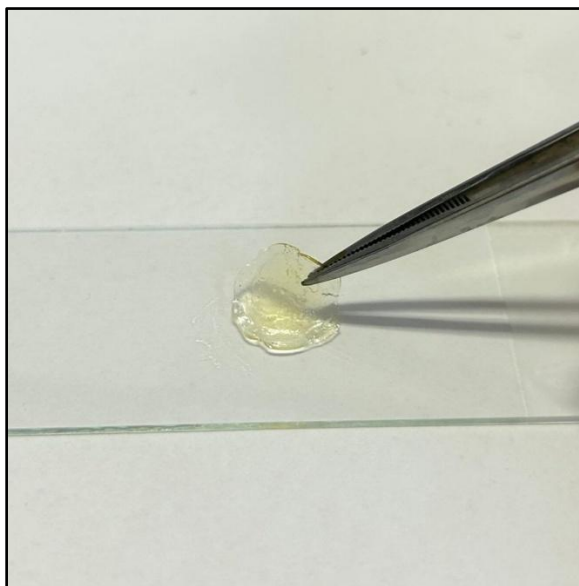


Figura 21. Polímero do óleo de soja acrilado – POSA.

No entanto, para compreender de forma mais aprofundada sua estrutura molecular e confirmar a ocorrência efetiva da reação de polimerização é necessário utilizar técnicas de caracterização espectroscópica, com isso, o espectro de FTIR é apresentado a seguir na Figura 22, permitindo identificar as principais bandas associadas tanto às funcionalidades estruturais da molécula precursora quanto aos marcadores espectroscópicos da formação da rede polimérica.

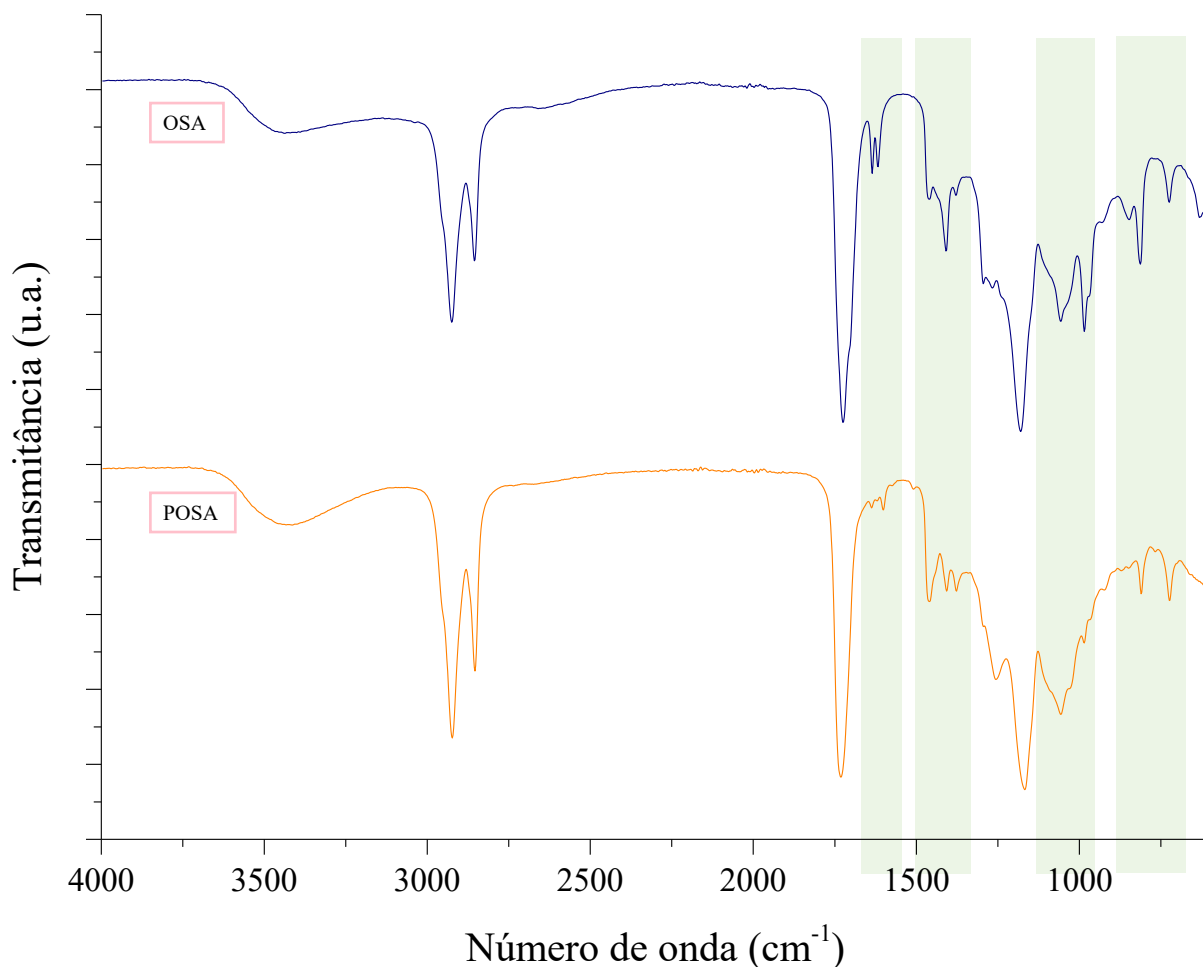


Figura 22. Espectros de FTIR do OSA e do POSA.

A análise espectroscópica por FTIR do POSA revelou bandas características que confirmam a ocorrência do processo de fotopolimerização e a formação da rede polimérica. O principal indicativo da ocorrência da polimerização é a redução significativa da banda associada à vibração da ligação dupla C=C, localizada na região de 1637 cm^{-1} , característica dos grupos acrílicos. A diminuição dessa banda evidencia a conversão das duplas ligações durante o processo de fotopolimerização, indicando a formação das ligações C-C da rede polimérica.

A análise térmica por DSC (Figura 23) revelou uma temperatura de transição vítrea de 45 °C para o POSA. Esse valor é coerente com os aspectos físicos do polímero e pode ser atribuído à natureza da metodologia empregada na sua síntese. A fotopolimerização superficial, conduzida sob radiação UV em condição de filme fino, tende a gerar reticulação rápida e localizada. Esse tipo de processo, apesar de eficiente para solidificação rápida pode resultar em materiais com maior volume livre residual e mobilidade molecular persistente, o que contribui diretamente para uma T_g mais baixa.⁶⁹

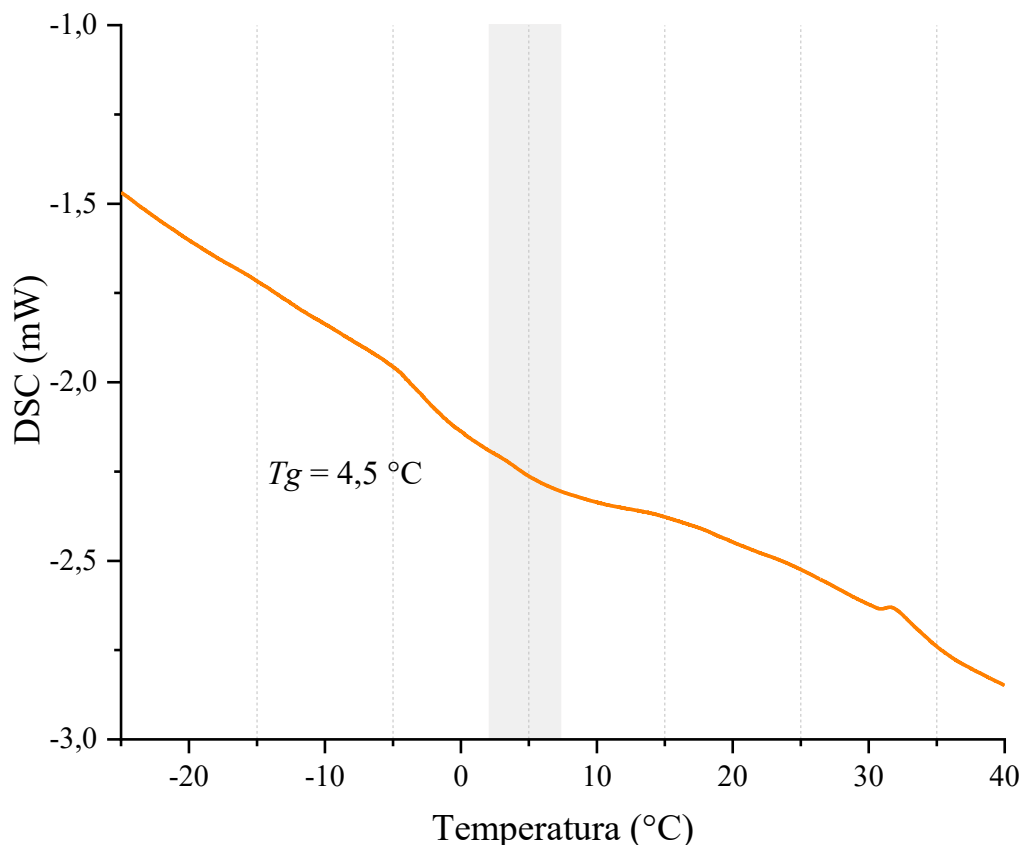


Figura 23. Calorimetria diferencial exploratória do POSA.

A temperatura de transição vítrea, situada abaixo da temperatura ambiente, se manifesta diretamente nas propriedades físicas observadas para o material. A aparência transparente e homogênea do filme sugere uma estrutura predominantemente amorfa.⁷⁰ Foi observada certa maleabilidade à manipulação, porém, sob compressão pontual, o polímero se rompe com facilidade. Esse comportamento indica que a rede polimérica formada é capaz de suportar tensões de baixa intensidade distribuída, mas falha quando submetida a esforços concentrados, o que pode ser atribuído a uma reticulação insuficiente ou heterogênea, típica de sistemas com baixa funcionalidade acrilada ou curados em camada superficial.⁶⁹

A curva TG/DTG do POSA (Figura 24) evidencia dois eventos distintos de perda de massa, indicando que a decomposição térmica ocorre por etapas. O primeiro evento ocorre por volta de 230 °C, enquanto o segundo evento, predominante, apresenta máximo em aproximadamente 380 °C, associado à degradação principal da matriz.

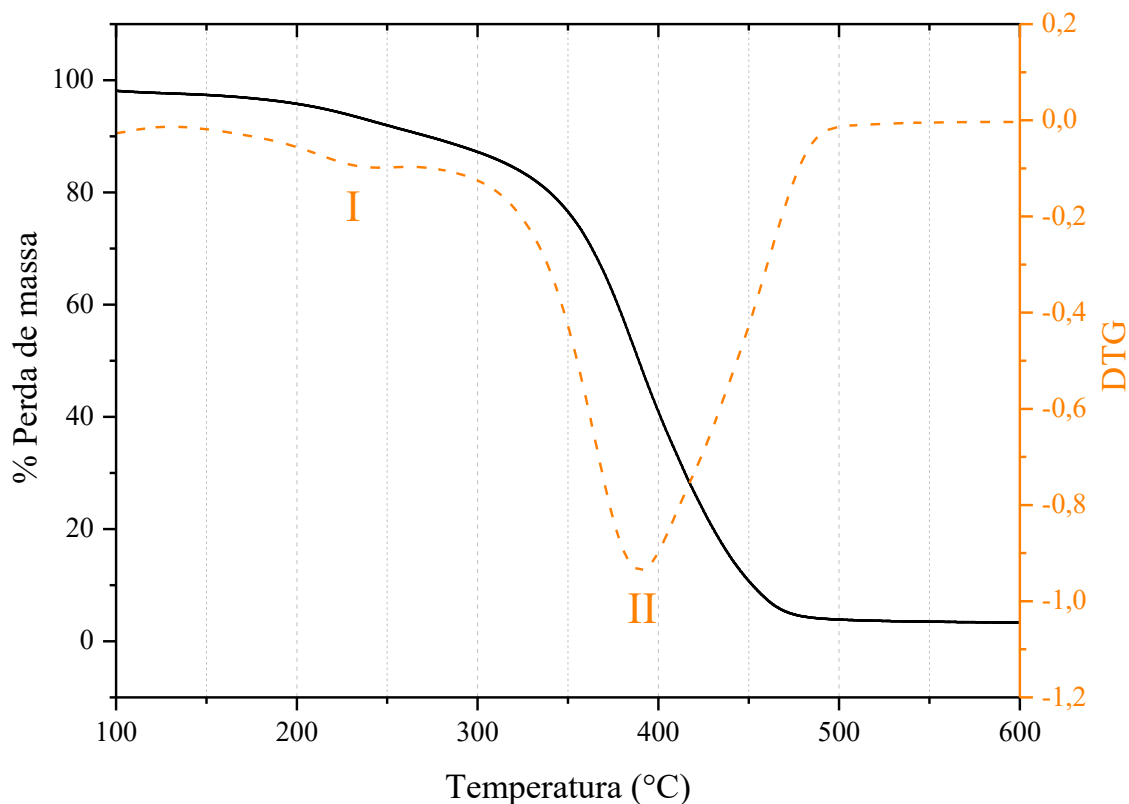


Figura 24. Análise termogravimétrica do POSA.

O evento I está relacionado à eliminação ou decomposição de espécies de menor estabilidade térmica presentes no filme já que está acima da temperatura de perda de água e/ou solvente. Dessa forma, esse evento tende a refletir mais uma fração orgânica menos integrada à rede polimérica como oligômeros e resíduos de monômero acrilado não reagido que ficaram aprisionados fisicamente na rede.⁶⁸

O evento II é atribuído à degradação térmica efetiva da matriz polimérica reticulada, envolvendo cisão de cadeias e colapso da rede formada pelos grupos acrílicos, além da decomposição de estruturas oriundas do triglicerídeo (cadeias alifáticas longas e ligações éster). Com isso, a presença de um pico intenso na DTG nessa região indica que a maior parcela da massa do material está associada a uma estrutura termicamente mais resistente, compatível com a formação de uma rede tridimensional estável.

O grau de reticulação de 71,25% sugere que o material apresenta uma rede bem estabelecida, o que tende a elevar sua estabilidade térmica e concentrando a degradação principal em temperaturas mais altas. Ainda assim, a identificação do evento secundário em cerca de 230 °C reforça a ideia de que a rede não é completamente homogênea, coexistindo com uma fração de baixa massa molar e regiões com menor densidade de ligações cruzadas,

comportamento coerente para sistemas derivados de óleo de soja acrilado devido à própria complexidade estrutural do precursor já que há uma mistura de triglicerídeos com diferentes graus de funcionalização e distribuição não uniforme de grupos reativos.

4.3.2. Polímero de óleo de soja metacrilado (POSMA)

O polímero derivado do óleo de soja metacrilado apresentou menor aderência superficial e comportamento mais rígido quando comparado ao material acrilado, fenômeno que pode ser atribuído ao efeito estérico introduzido pelo grupo metil presente na estrutura do metacrílico. Este grupo reduz a mobilidade segmentar das cadeias e, conseqüentemente, eleva a rigidez e a fragilidade do material, comportamento amplamente documentado na literatura sobre polímeros derivados de acrílicos e metacrílicos.^{9, 71, 72} O polímero POSMA apresentou baixa solubilidade em metanol e clorofórmio. Suas características visuais podem ser observadas na Figura 25.

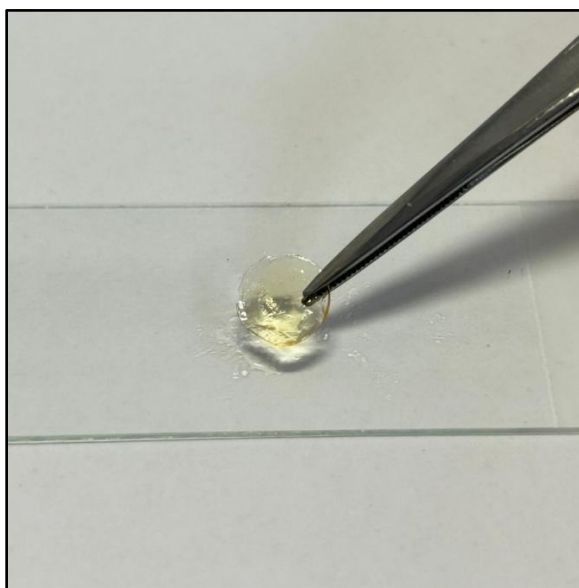


Figura 25. Polímero do óleo de soja metacrilado – POSMA

Dando continuidade à caracterização, a análise por espectroscopia de infravermelho é de grande interesse para confirmar a ocorrência da polimerização. O espectro de FTIR (Figura 26) apresentado a seguir oferece uma visão detalhada dessas transformações na arquitetura molecular do material.

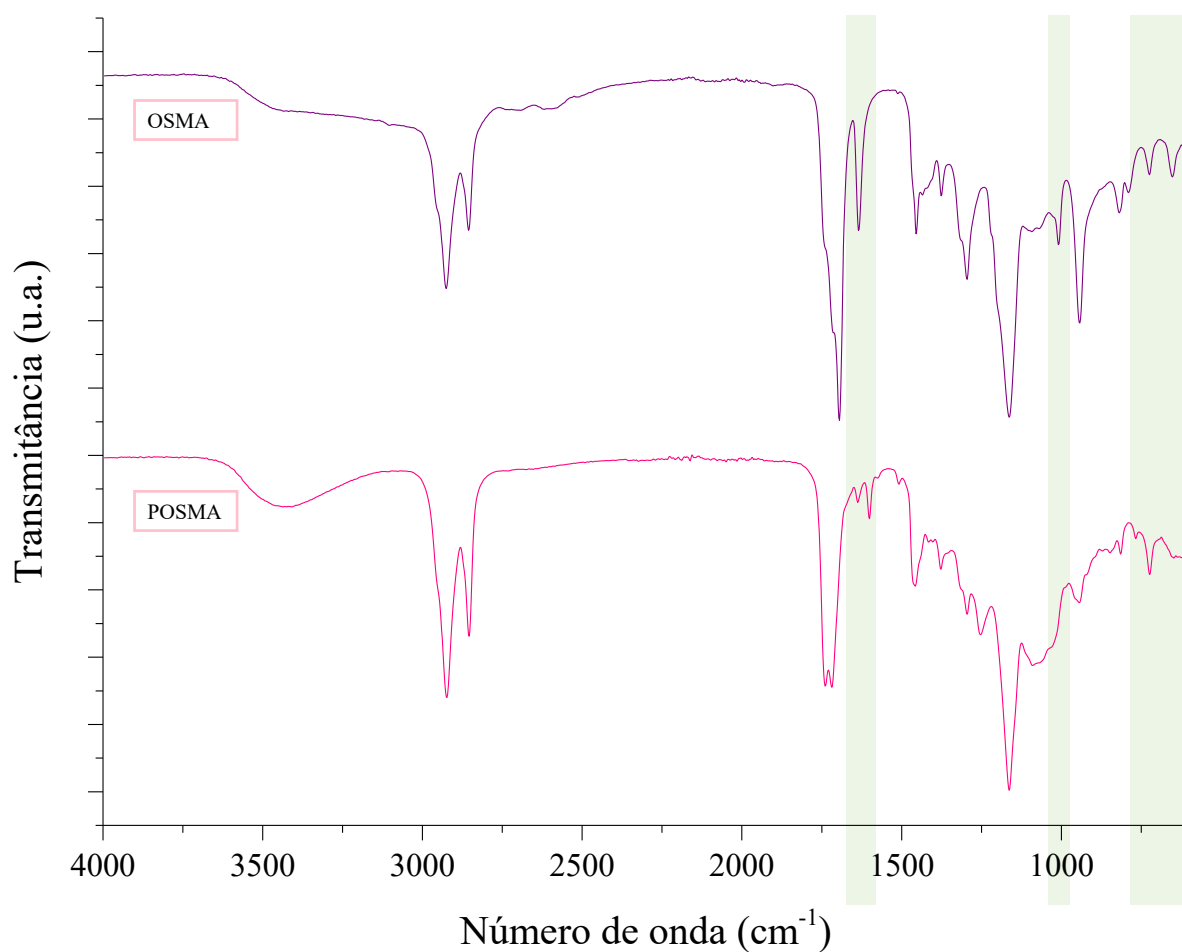


Figura 26. Espectros de FTIR do OSMA e do POSMA.

O espectro de FTIR obtido para a amostra POSMA apresenta bandas características que corroboram a formação da rede polimérica. O principal indicativo espectroscópico da reação de polimerização é a redução da banda observada na região de 1635 cm^{-1} , atribuída ao estiramento da ligação C=C vinílica presente no grupo metacrílico. Essa vibração corresponde à insaturação terminal da unidade metacrilada, que é consumida durante o processo de fotopolimerização, indicando de forma clara a conversão dos monômeros em uma rede polimérica.

A análise por DSC (Figura 27) revelou uma temperatura de transição vítrea de $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ para o POSMA, valor levemente inferior ao encontrado para o polímero acrilado. Apesar dessa T_g mais baixa, o material se mostrou visivelmente menos aderente ao toque (em relação ao POSA) e com comportamento mecânico mais rígido, o que pode parecer contraditório, mas que pode ser explicado com o entendimento estrutural dos metacrilados, já que o grupo metil presente na

cadeia lateral do metacrilado causa um impedimento estérico adicional, reduzindo a mobilidade das cadeias poliméricas e favorecendo um arranjo mais rígido e frágil da rede.^{69, 73}

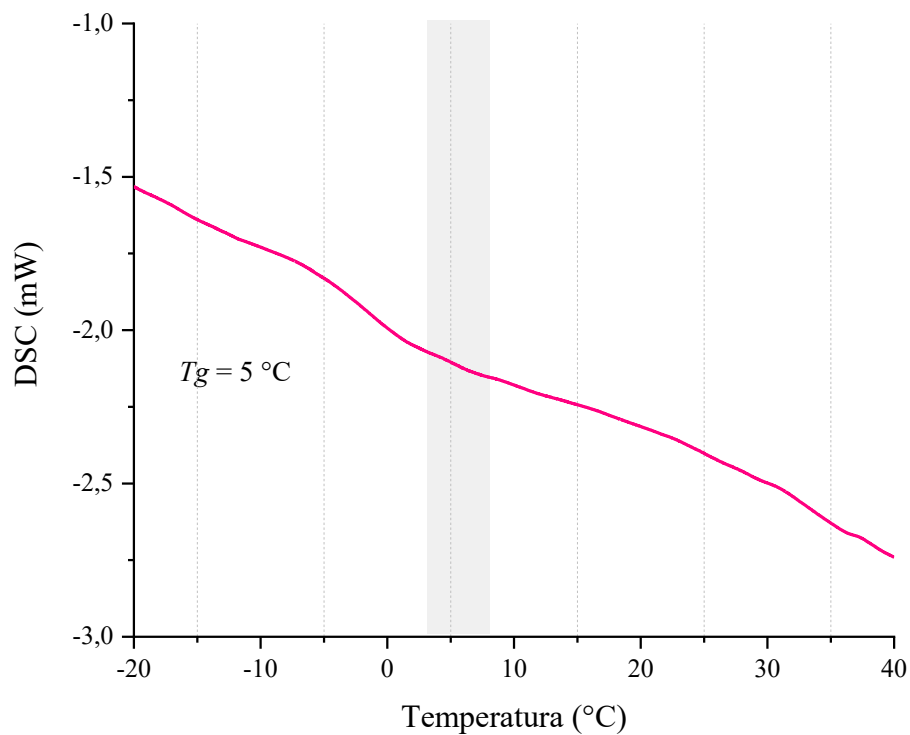


Figura 27. Calorimetria diferencial exploratória – POSMA.

Essa característica é recorrente em materiais baseados em metacrilados e está diretamente associada à maior densidade de empacotamento local. Assim, o comportamento observado de menor aderência superficial e maior resistência à deformação, é coerente com a estrutura química do monômero.

A curva TG/DTG do POSMA (Figura 28) evidencia dois eventos térmicos de perda de massa, com um primeiro evento discreto por volta de 240 °C e um segundo evento, predominante, com máximo em aproximadamente 370 °C.

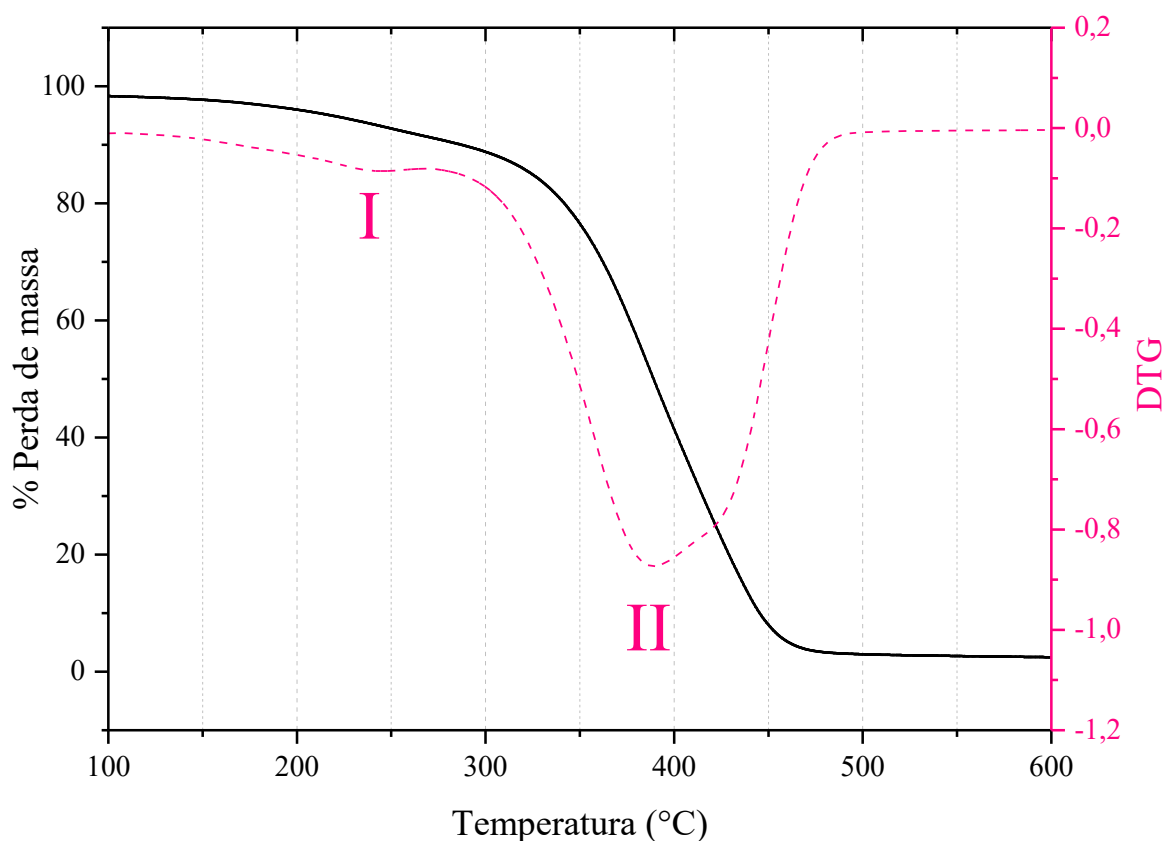


Figura 28. Análise termogravimétrica do POSMA.

O primeiro evento, é suave e está em torno de 240 °C sugerindo a presença de uma fração minoritária de menor estabilidade térmica, associada a oligômeros.⁶⁸ Em sistemas fotopolimerizados derivados de óleo vegetal, essa etapa pode ser interpretada como reflexo de uma rede estruturalmente heterogênea. Como a temperatura já é relativamente elevada, esse evento tende a representar mais a decomposição de frações orgânicas menos integradas do que a perda de umidade ou solvente residual.

O segundo evento, com máximo próximo de 370 °C corresponde à degradação térmica predominante do material, envolvendo cisão de cadeias e colapso da rede formada a partir de grupos metacrilados, além da decomposição dos segmentos da matriz triglicérida. A ocorrência do pico principal nessa faixa evidencia que a maior parcela do material está incorporada a uma matriz com estabilidade térmica significativa.

O grau de reticulação de 61,06% indica a formação de uma rede tridimensional moderadamente estabelecida, o que se reflete na presença de um evento principal de degradação em alta temperatura (aproximadamente 370 °C). Ainda assim, a detecção do evento I em cerca

de 240 °C reforçando a existência de uma fração menos estável, coerente com possíveis variações locais de conversão e densidade de ligações cruzadas ao longo do filme.

4.3.3. Polímero de ácido oleico acrilado (PAOA)

O PAOA apresentou coloração esbranquiçada e elevada aderência superficial. Entretanto, diferentemente dos polímeros derivados do óleo de soja (tanto na versão acrilada, quanto na metacrilada), este material destacou-se por apresentar um comportamento elástico, sendo capaz de suportar esforços de tração consideráveis sem que ocorresse fratura ou ruptura visível. Esse comportamento está diretamente associado à natureza estrutural da molécula de ácido oleico, que por não possuir a estrutura de triacilglicerol presente no óleo de soja, resulta em uma estrutura polimérica menos restrita, favorecendo propriedades mecânicas mais flexíveis e dúcteis. Suas características visuais podem ser observadas na Figura 29.

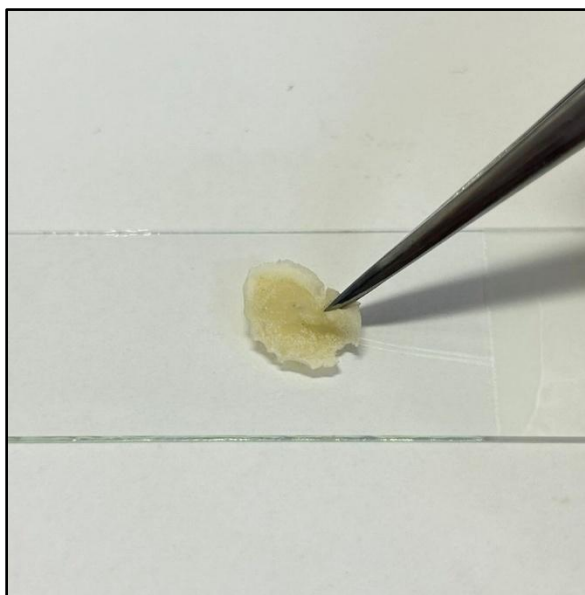


Figura 29. Polímero do ácido oleico acrilado – PAOA.

Dando sequência à caracterização do material, a análise por FTIR (Figura 30) se mostra indispensável para confirmar a formação da rede polimérica e avaliar se as funcionalidades químicas da molécula foram preservadas na estrutura final. O espectro apresentado a seguir permite visualizar essas informações, destacando tanto os marcadores espectroscópicos associados à reação de polimerização quanto as bandas características da arquitetura molecular do polímero obtido.

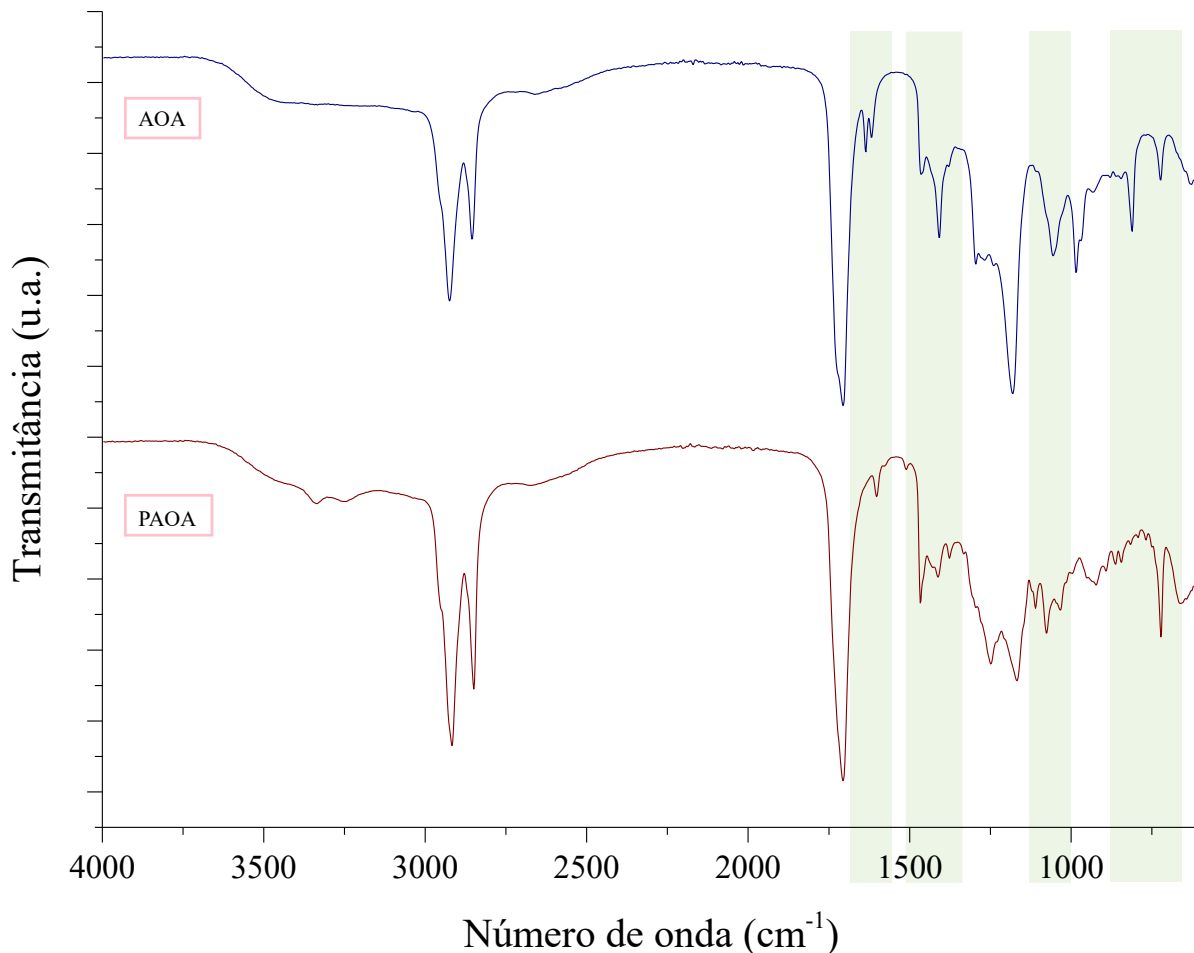


Figura 30. Espectros de FTIR do AOA e do PAOA.

O espectro de FTIR obtido para a amostra PAOA apresenta bandas características que permitem confirmar a formação da rede polimérica. O indício da reação de polimerização, que foi possível observar, é a redução da banda localizada na região de 1635cm^{-1} correspondendo a ligação C=C vinílica presente no grupo acrílico.

Além disso, observa-se no espectro a presença de uma banda intensa na região de 1735cm^{-1} , atribuída ao estiramento da carbonila (C=O) do grupo ácido carboxílico, que permanece inalterada após a polimerização, já que essa funcionalidade não participa da reação radicalar. Outra banda importante aparece na região de 1240 e 1160cm^{-1} , correspondente ao estiramento da ligação C–O do grupo éster presente na unidade acrilada.

Embora essas duas bandas não estejam associadas diretamente à confirmação da polimerização, elas são fundamentais para atestar que as funcionalidades estruturais da molécula foram preservadas no polímero final.

A análise térmica por DSC (Figura 31) determinou uma temperatura de transição vítrea ⁷⁴ de 33,08 °C para o PAOA. Sendo superior à temperatura ambiente, o que se refletiu em propriedades físicas distintas.

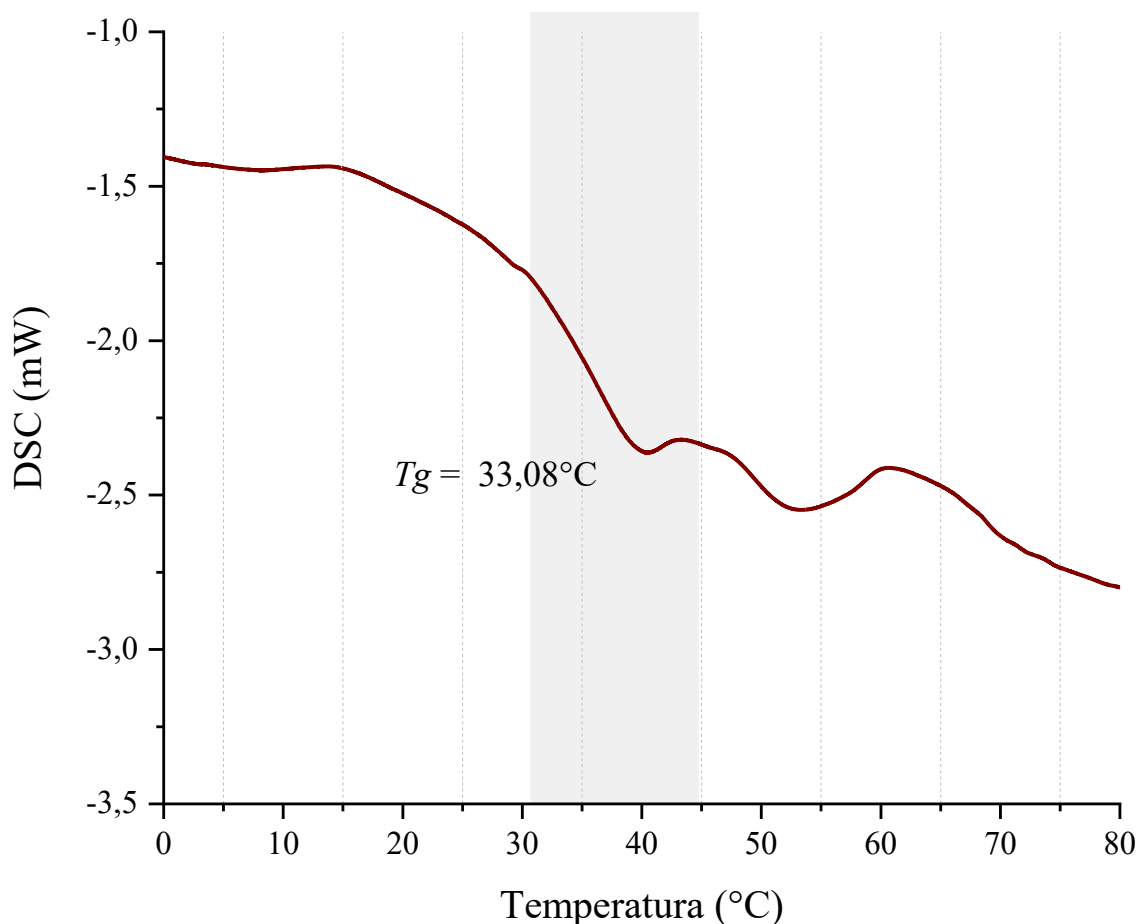


Figura 31. Calorimetria diferencial exploratória - PAOA.

O polímero apresentou aderência superficial perceptível e comportamento mecânico mais flexível e elástico em comparação aos demais sistemas avaliados. Quando submetido à compressão direta, não apresentou fratura instantânea, a ruptura ocorreu apenas sob tração contínua, manifestando-se sob a forma de rasgo, evidência de uma rede polimérica com mobilidade ativa e capacidade moderada de dissipação de tensão.

A curva TG/DTG do PAOA (Figura 32) evidencia três eventos térmicos de perda de massa, com um primeiro evento em torno de 250 °C, um segundo evento (principal) próximo

de 360 °C e um terceiro evento em torno de 440 °C. Esse comportamento em múltiplas etapas indica que a decomposição ocorre de forma sequencial, sugerindo a coexistência de frações com diferentes estabilidades térmicas dentro do material.

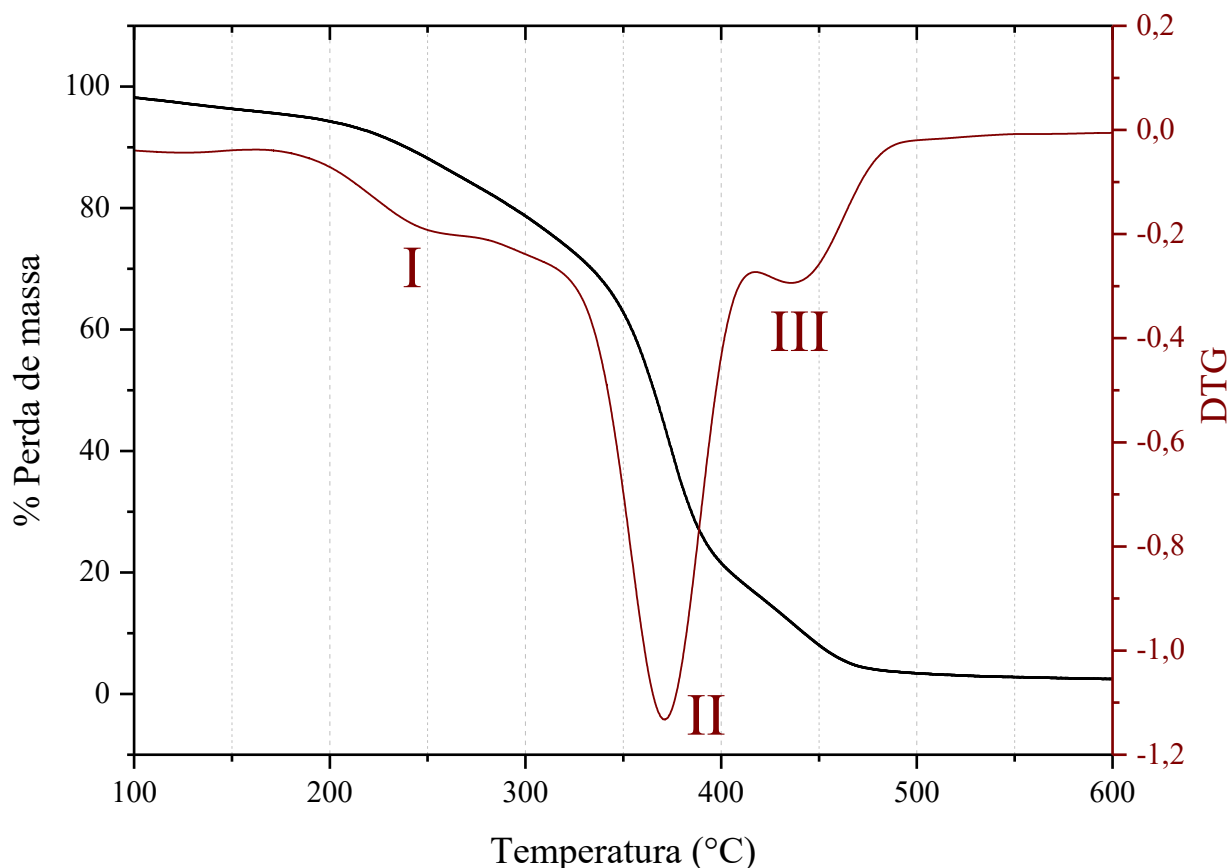


Figura 32. Análise termogravimétrica do PAOA

O primeiro evento, em torno de 250 °C, pode ser associado à degradação de uma fração minoritária menos estável, como oligômeros. O segundo evento, em aproximadamente 360 °C, corresponde à degradação térmica principal do polímero, envolvendo a cisão das cadeias e colapso da rede formada pelos grupos acrilados, bem como a decomposição dos segmentos alifáticos do ácido oleico. A predominância desse pico na DTG indica que a maior parcela da massa do material está associada à matriz efetivamente polimerizada e reticulada, sendo esta etapa mais representativa da estabilidade térmica do filme.

O terceiro evento, em torno de 440 °C, sugere a presença de frações termicamente mais resistentes ou de produtos intermediários de degradação formados na etapa principal, que se decompõem em temperaturas mais altas. Esse evento reforça que a decomposição não ocorre de forma “única”, mas sim com rearranjos e etapas finais bem definidas.

O grau de reticulação de 63,98% indica a formação de uma rede tridimensional moderada, coerente com a ocorrência de uma degradação principal em alta temperatura (aproximadamente 360 °C).

4.3.4. Polímero de ácido oleico metacrilado (PAOMA)

O polímero obtido a partir do ácido oleico metacrilado (Figura 33) apresentou coloração esbranquiçada, semelhante aos demais materiais avaliados. No entanto, diferentemente do polímero acrilado e dos derivados do óleo de soja, este material destacou-se por exibir quase nenhuma aderência superficial perceptível, formando um filme com toque seco e pouco pegajoso. Do ponto de vista mecânico, foi o material que apresentou o comportamento mais rígido entre todos os polímeros analisados. Durante um teste de compressão manual com o auxílio de uma pinça, o polímero ofereceu elevada resistência inicial, porém, quando submetido a um determinado limite de pressão, ocorreu fratura, evidenciando baixa capacidade de deformação e ausência de elasticidade. Esse comportamento é característico de redes poliméricas de alta rigidez, possivelmente associado tanto à presença do grupo metil na estrutura do metacrilado o que restringe a mobilidade segmentar, quanto à menor densidade de cadeias flexíveis quando comparado aos sistemas derivados do ácido graxo acrilado.

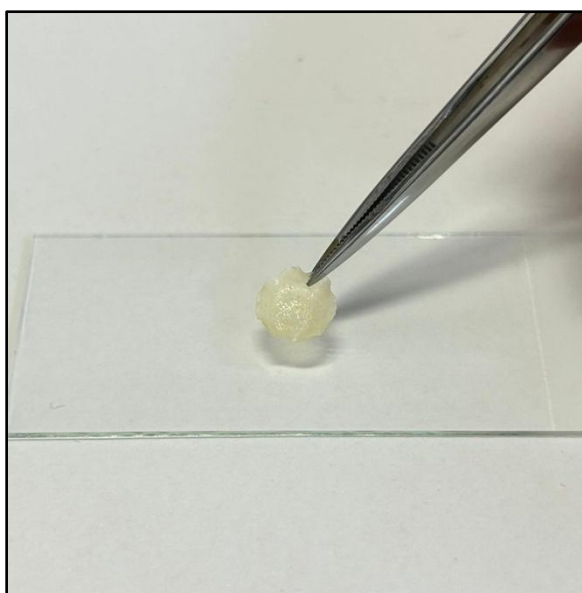


Figura 33. Polímero do ácido oleico metacrilado – PAOMA.

A análise por FTIR (Figura 34) foi empregada como ferramenta fundamental para avaliar as transformações estruturais decorrentes do processo de polimerização e confirmar a preservação das funcionalidades químicas da molécula precursora. O espectro apresentado a seguir fornece as informações necessárias para acompanhar essas mudanças e verificar a ocorrência efetiva da formação da rede polimérica.

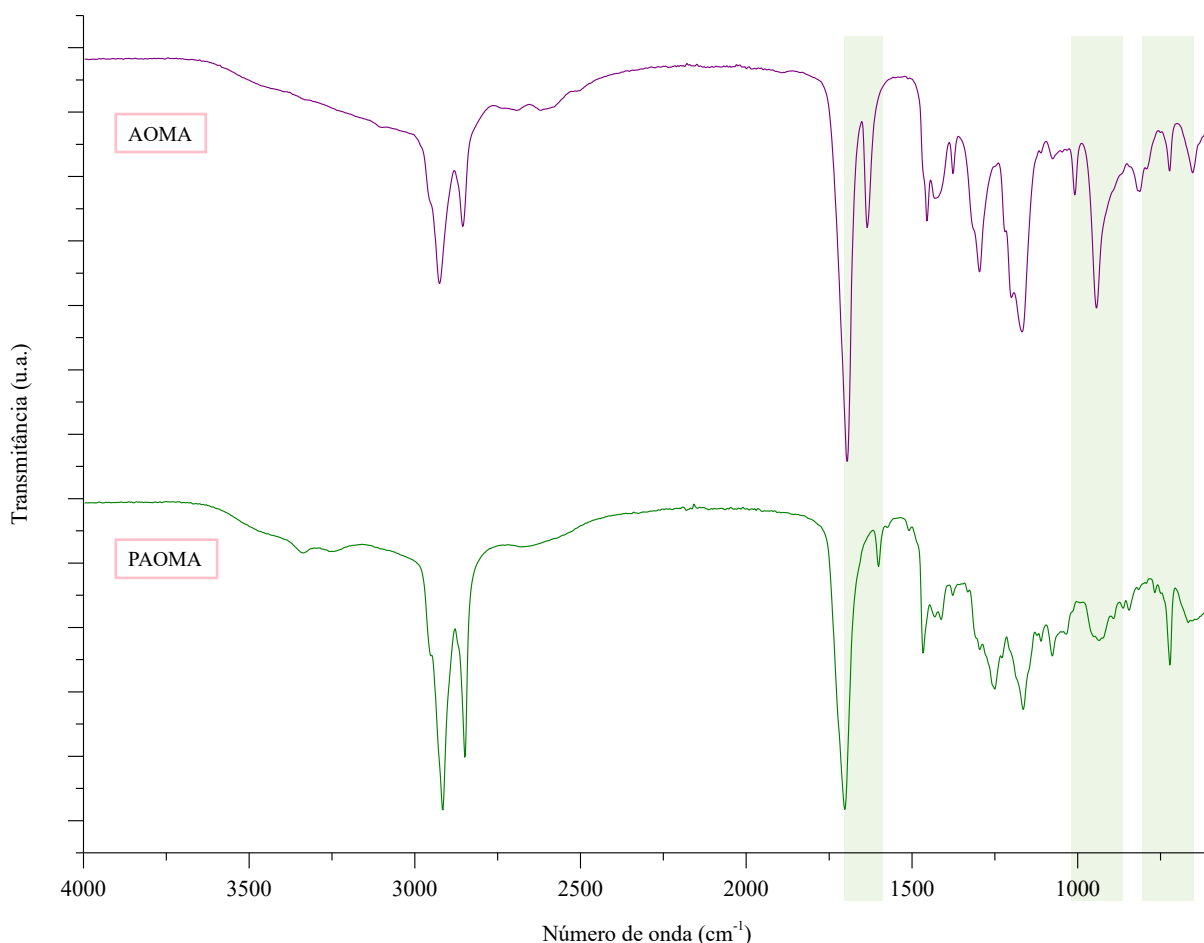


Figura 34. Espectros de FTIR do AOMA e do PAOMA.

O espectro de FTIR obtido para a amostra PAOMA exibe bandas características que indicam, de forma clara, a formação da rede polimérica. O principal marcador espectroscópico que evidencia a ocorrência da polimerização é a diminuição da banda localizada na região de 1635 cm^{-1} , atribuída ao estiramento da ligação $\text{C}=\text{C}$ vinílica do grupo metacrilado. Este sinal, relacionado à insaturação terminal da unidade metacrilada, sofre redução devido ao seu consumo durante o processo de fotopolimerização, confirmando a conversão dos monômeros em um polímero.

O espectro também apresenta uma banda intensa em 1735 cm^{-1} , que correspondente ao estiramento da carbonila (C=O) do grupo ácido carboxílico e permanece preservada no material já que essa funcionalidade não participa da reação radicalar. Também é possível identificar uma banda expressiva entre 1240 e 1160 cm^{-1} , atribuída ao estiramento da ligação C–O do grupo éster presente na unidade metacrilada. Embora essas bandas não sejam indicativas diretas da conversão do monômero em polímero, elas são essenciais para confirmar que as funcionalidades estruturais da molécula foram mantidas na rede polimérica final.

Segundo a análise de DSC do polímero derivado do ácido oleico metacrilado (PAOMA) (Figura 35), apresentou temperatura de transição vítrea de $36\text{ }^{\circ}\text{C}$, valor superior à temperatura ambiente e coerente com o comportamento físico observado.

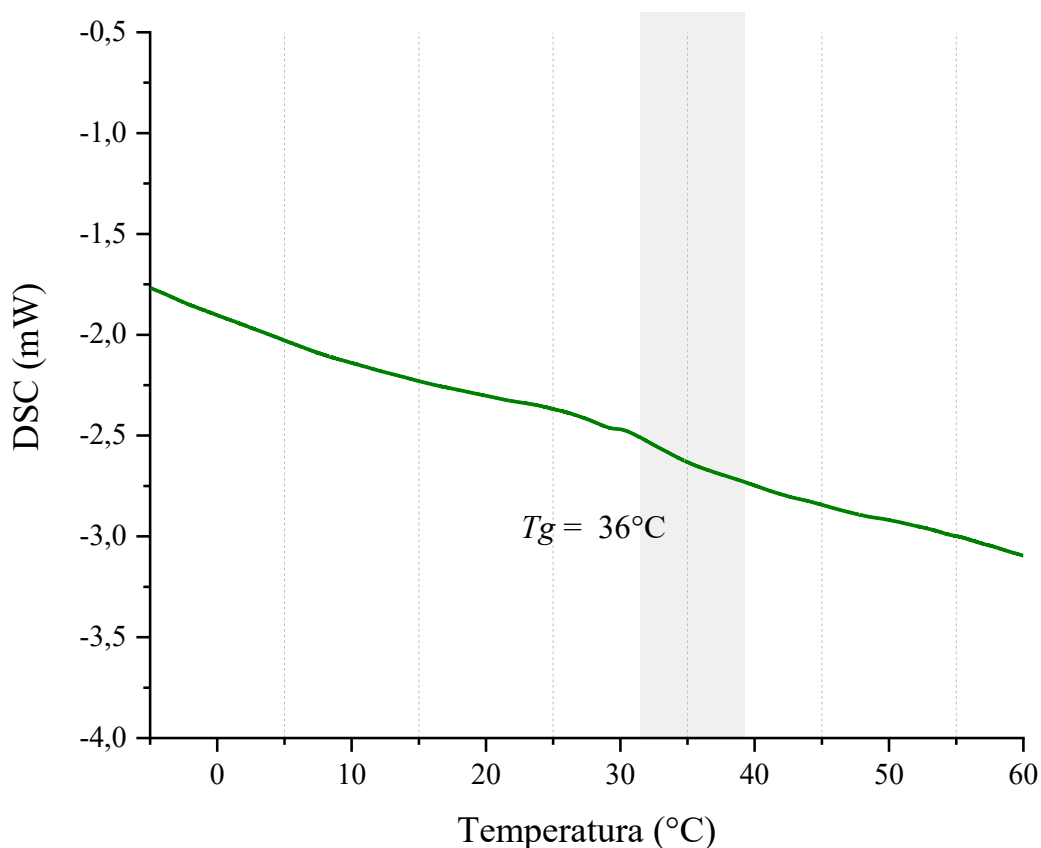


Figura 35. Calorimetria diferencial exploratória - PAOMA.

O material exibiu rigidez acentuada, baixa aderência superficial e limitada flexibilidade, propriedades que podem ser atribuídas à presença do grupo metil na estrutura do metacrilado. Esse substituinte lateral impõe restrições estéricas à mobilidade das cadeias, favorecendo a formação de redes mais compactas, porém estruturalmente mais frágeis.

A curva TG/DTG do PAOMA (Figura 36) evidencia três eventos térmicos de perda de massa, com máximos em aproximadamente 240 °C (I), 360 °C (II) e 440 °C (III).

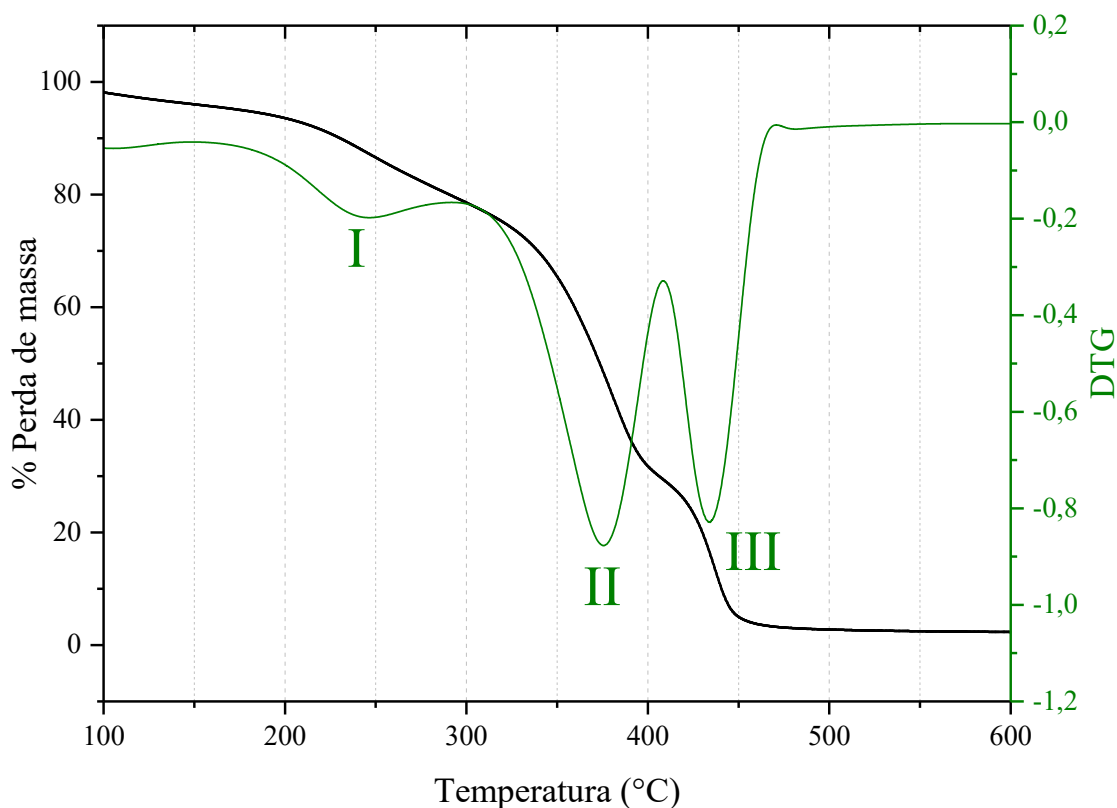


Figura 36. Análise termogravimétrica do PAOMA

Diferente de perfis onde um único evento domina, aqui observa-se que o evento III apresenta intensidade comparável ao evento II, sugerindo que a decomposição do material ocorre por duas etapas principais em faixas distintas de temperatura, além de um evento inicial mais sutil.

O primeiro evento, em torno de 240 °C, é compatível com a degradação de uma fração minoritária de menor estabilidade térmica. Em sistemas metacrilados, isso pode estar associado a presença de oligômeros e espécies de menor massa molar aprisionadas na matriz, heterogeneidade de cura. Como a temperatura já é relativamente alta, esse evento indica mais uma fração orgânica menos integrada à rede do que simples perda de umidade ou solvente.

O segundo evento, em aproximadamente 360 °C, corresponde ao início da decomposição predominante do polímero, envolvendo ruptura de cadeias e colapso parcial da rede formada pelos grupos metacrilados, além da degradação dos segmentos alifáticos derivados do ácido oleico. Esse evento marca a região em que ocorre a maior velocidade de perda de massa associada à matriz estrutural.

O terceiro evento, por volta de 440 °C, aparece com intensidade de DTG comparável ao evento II, indicando que uma parcela significativa do material permanece estável após a primeira etapa e só se decompõe em temperaturas mais altas. Isso sugere redes com distribuição de estabilidade térmica, que podem acontecer devido a existência formação de intermediários de degradação na etapa II que se estabilizam temporariamente e se decompõem apenas em temperaturas maiores e possível contribuição de segmentos estruturalmente mais resistentes ou com maior restrição estérica (o metacrilado pode favorecer isso em alguns casos)

O grau de reticulação de 63,5% indica uma rede tridimensional moderada, coerente com a presença de eventos de degradação em temperaturas elevadas. A ocorrência de dois eventos principais (II e III) reforça que a rede não é uniforme, existindo frações com maior resistência térmica.

4.4 Seleção do sistema mais promissor para a aplicação proposta

Visando a aplicação *in situ* para o controle físico da deiscência, a avaliação dos sistemas monoméricos e poliméricos desenvolvidos foi conduzida considerando não apenas suas propriedades térmicas e estruturais, mas também aspectos diretamente relacionados à aplicabilidade em superfícies vegetais. Nesse contexto, foram analisados monômeros derivados de óleo de soja e de ácido oleico, nas formas acrilada e metacrilada, bem como os respectivos polímeros obtidos sob condições controladas de fotopolimerização.

A discussão foi estruturada a partir de três critérios principais: a adesividade do monômero antes da cura, determinante para sua fixação inicial na vagem; o comportamento térmico e estrutural do polímero formado, avaliado por T_g e grau de reticulação; e a resposta mecânica funcional do filme após a cura, especialmente no que se refere à atuação como barreira à abertura precoce e à possibilidade de ruptura sob esforço mecânico elevado, conforme dados apresentados no quadro 2. Essa abordagem integrada permite uma análise mais realista do desempenho dos materiais nas condições propostas de uso, servindo de base para a seleção do sistema mais adequado à aplicação agrícola pretendida.

Quadro 2. Comparação das propriedades dos polímeros obtidos.

Amostra	T_g (°C)	Grau de reticulação (%)	Adesividade do monômero (cm)
POSA	4,5	71,25	7,6

POSMA	5,0	61,06	13,1
PAOA	33,08	63,98	18,2
PAOMA	36	63,5	18,7

O sistema baseado no óleo de soja acrilado (OSA), que após cura origina o POSA, apresenta como principal característica a adesividade do monômero (7,6 cm), favorecendo sua permanência sobre a superfície da vagem logo após a aplicação, minimizando escorrimento e formação de filmes não uniformes. Após a polimerização, o POSA apresenta alto grau de reticulação (71,25%), indicando a formação de uma rede tridimensional bem estabelecida. A temperatura de transição vítrea está abaixo da temperatura ambiente, esse dado aliado a observações mecânicas indicou que a rede polimérica formada é capaz de suportar tensões de baixa intensidade distribuída, mas falha quando submetida a esforços concentrados. Esse conjunto de propriedades sugere que o POSA é capaz de atuar como uma barreira mecânica eficiente contra a abertura precoce da vagem, mantendo integridade estrutural até o momento da colheita e permitindo a ruptura do revestimento sob esforço mecânico elevado.

O monômero OSMA apresenta adesividade intermediária (13,1 cm), o que indica boa capacidade de permanência na superfície vegetal, ainda que com maior tendência ao escorrimento quando comparado ao OSA. Após a cura, o POSMA exibe um grau de reticulação de 61,06%, inferior ao observado para o POSA, refletindo uma rede polimérica menos densamente interligada. A T_g negativa (4,5 °C) sugere elevada mobilidade segmentar média, porém, assim como observado para o POSA, o material não apresentou comportamento tipicamente elastomérico nos ensaios mecânicos empíricos, rompendo sob aplicação de força localizada. Dessa forma, o POSMA tende a formar um filme funcionalmente rígido, embora potencialmente menos coeso que o POSA, o que pode impactar sua eficiência como barreira mecânica contínua em condições de maior sollicitação estrutural.

O sistema baseado no ácido oleico acrilado (AOA) apresenta baixa adesividade do monômero (18,2 cm), indicando maior propensão ao escorrimento após a aplicação, o que pode demandar maior controle de espessura, viscosidade ou técnica de deposição. O PAOA destacou-se por apresentar comportamento elástico, sendo capaz de suportar esforços de tração consideráveis sem ocorrência de fratura ou ruptura visível. Esse comportamento pode ser associado à combinação entre uma T_g relativamente elevada (33,08 °C), porém próxima à temperatura ambiente, e uma rede polimérica com grau de reticulação significativo, mas capaz de redistribuir tensões de forma eficiente. Adicionalmente, o perfil de degradação em múltiplas

etapas observado por TG/DTG sugere uma arquitetura de rede com domínios de diferentes densidades de reticulação, o que favorece a dissipação de energia mecânica e contribui para a elasticidade do material. Embora essa característica seja vantajosa em termos de resistência à fratura, ela pode limitar a atuação do filme como barreira mecânica rígida para o controle da abertura precoce da vagem.

O monômero AOMA apresenta a menor adesividade entre os sistemas avaliados (18,7 cm), o que reforça a necessidade de estratégias específicas para garantir sua fixação inicial na superfície da vagem antes da cura. Após a fotopolimerização, o PAOMA apresenta T_g acima da temperatura ambiente (36 °C) e grau de reticulação de 63,5%, indicando uma matriz com mobilidade segmentar bastante restrita em condições ambientais. O perfil térmico e estrutural sugere um material com elevada rigidez e potencial para atuar como barreira mecânica eficiente contra a deiscência, com tendência à ruptura sob esforços elevados, o que é compatível com a necessidade de rompimento do revestimento durante a colheita mecanizada. Assim, o desempenho do PAOMA na aplicação final está fortemente associado à sua rigidez pós-cura, enquanto sua limitação principal reside na menor adesividade do monômero no momento da aplicação.

A avaliação conjunta dos sistemas derivados de óleo de soja e de ácido oleico indica que o desempenho do material na aplicação proposta depende do equilíbrio entre adesividade do monômero durante a aplicação *in situ* e comportamento mecânico do filme após a fotopolimerização. Considerando esses critérios de forma integrada, o sistema baseado no óleo de soja acrilado (OSA/POSA) apresentou o conjunto de características mais adequadas para a finalidade de controle físico da deiscência.

O POSA destacou-se principalmente pela maior adesividade do monômero, favorecendo sua fixação imediata sobre a superfície da vagem e reduzindo significativamente o risco de escorrimento antes da cura. Essa característica é particularmente relevante em aplicações *in situ*, nas quais o controle da deposição e da espessura do filme é determinante para a eficiência do revestimento. Embora o POSA apresente T_g mais baixa, observações mecânicas indicaram que o filme curado não exhibe comportamento borrachoso, mas sim de ruptura sob tensão localizada. Esse modo de falha é desejável, pois permite que o revestimento resista às tensões durante o desenvolvimento da cultura, mas ainda seja rompido sob esforços mais elevados, como aqueles impostos durante a colheita mecanizada.

Dessa forma, ao conciliar facilidade de aplicação do monômero, formação de uma rede altamente reticulada e resposta mecânica adequada do filme, o sistema POSA apresenta o melhor compromisso entre desempenho operacional e funcionalidade pós-cura.

4.5 Influência do fotoiniciador na formação do filme

Uma vez identificado o sistema OSA/POSA como o mais coerente para a aplicação proposta, tornou-se necessário aprofundar a avaliação da etapa de fotopolimerização. Nesse contexto, foi avaliado o resultado do polímero acrilado de óleo de soja quando submetido à cura fotoinduzida utilizando dois fotoiniciadores distintos, Irgacure 2959 e BAPO. A comparação entre esses fotoiniciadores visa compreender de que forma a eficiência de iniciação, a cinética de cura e a arquitetura da rede polimérica formada influenciaram as propriedades térmicas, estruturais e funcionais do material final.

A restrição do uso do BAPO a um único sistema monomérico teve caráter exploratório e comparativo, permitindo avaliar o impacto de um fotoiniciador de alta eficiência cinética sobre as propriedades do polímero formado, sem ampliar excessivamente o número de variáveis experimentais e preservando a coerência do delineamento do estudo.⁴⁵

Para distinguir as amostras o polímero de óleo de soja acrilado polimerizado como o fotoiniciador BAPO foi chamado de POSA 2, enquanto o polímero de óleo de soja acrilado polimerizado com o fotoiniciador Irgacure 2959 continua sendo chamado de POSA.

4.5.1 Fotopolimerização do POSA 2

A fotopolimerização do POSA 2 seguiu a mesma metodologia proposta anteriormente, utilizando 0,5% do fotoiniciador BAPO em relação a massa do monômero. Para confirmar a polimerização foi utilizada a técnica de FTIR comparando os espectros do monômero e do polímero e o material obtido foi caracterizado com as técnicas de DSC, TG/DTG e grau de reticulação permitindo realizar uma comparação com o POSA.

A comparação entre os espectros de FTIR (Figura 37) do monômero (OSA) e do polímero (POSA 2) permite confirmar a ocorrência da polimerização, principalmente pela redução das bandas associadas as duplas vinílicas do grupo acrílico.

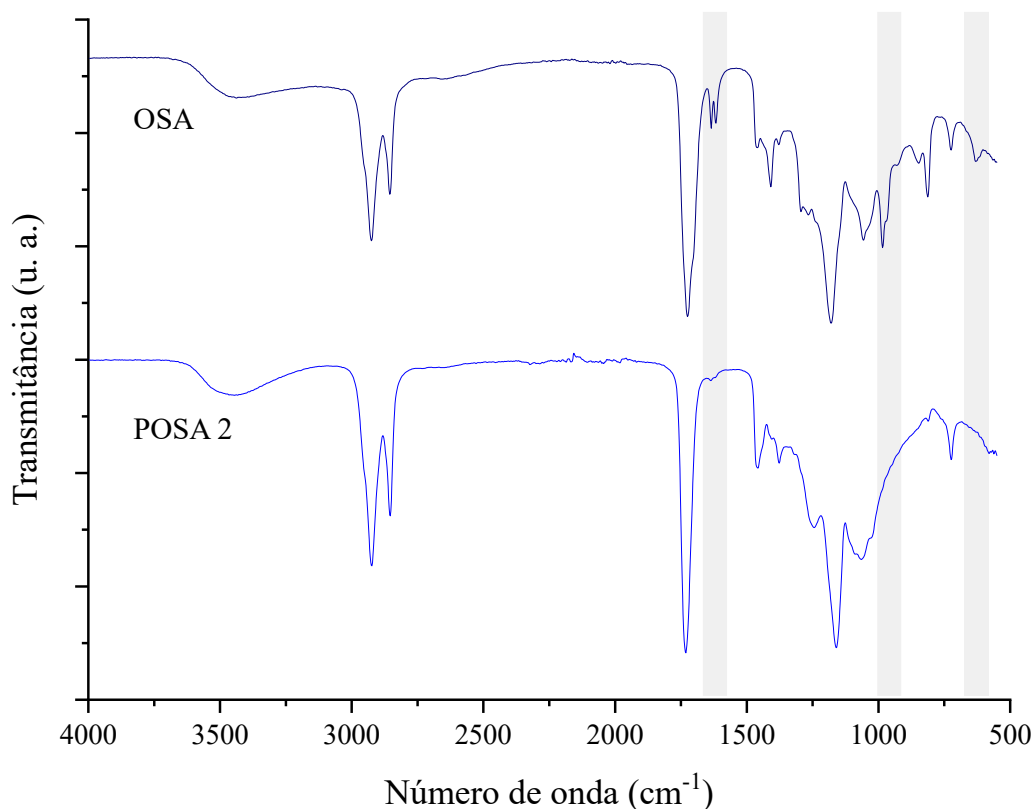


Figura 37. Espectros de FTIR do OSA e do POSA 2.

Observa-se diminuição da banda atribuída ao estiramento C=C ($1635\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$) e redução das bandas relacionadas às deformações fora do plano do =C-H na região abaixo de 1000 cm^{-1} , indicando consumo das insaturações reativas durante a cura. Em contraste, bandas estruturais como o estiramento C=O de éster ($1730\text{-}1745\text{ cm}^{-1}$) e as vibrações C-H alifáticas ($2850\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$) permanecem presentes em ambos os espectros, sugerindo manutenção da estrutura do triglicerídeo. Assim, o FTIR fornece evidência consistente do consumo de C=C e formação do polímero.

A curva de DSC do POSA 2 (Figura 38) evidencia uma transição vítrea bem definida em aproximadamente $19,8\text{ °C}$, observada como uma mudança clara na linha de base do fluxo de calor, sem sobreposição de eventos térmicos adicionais nessa região.

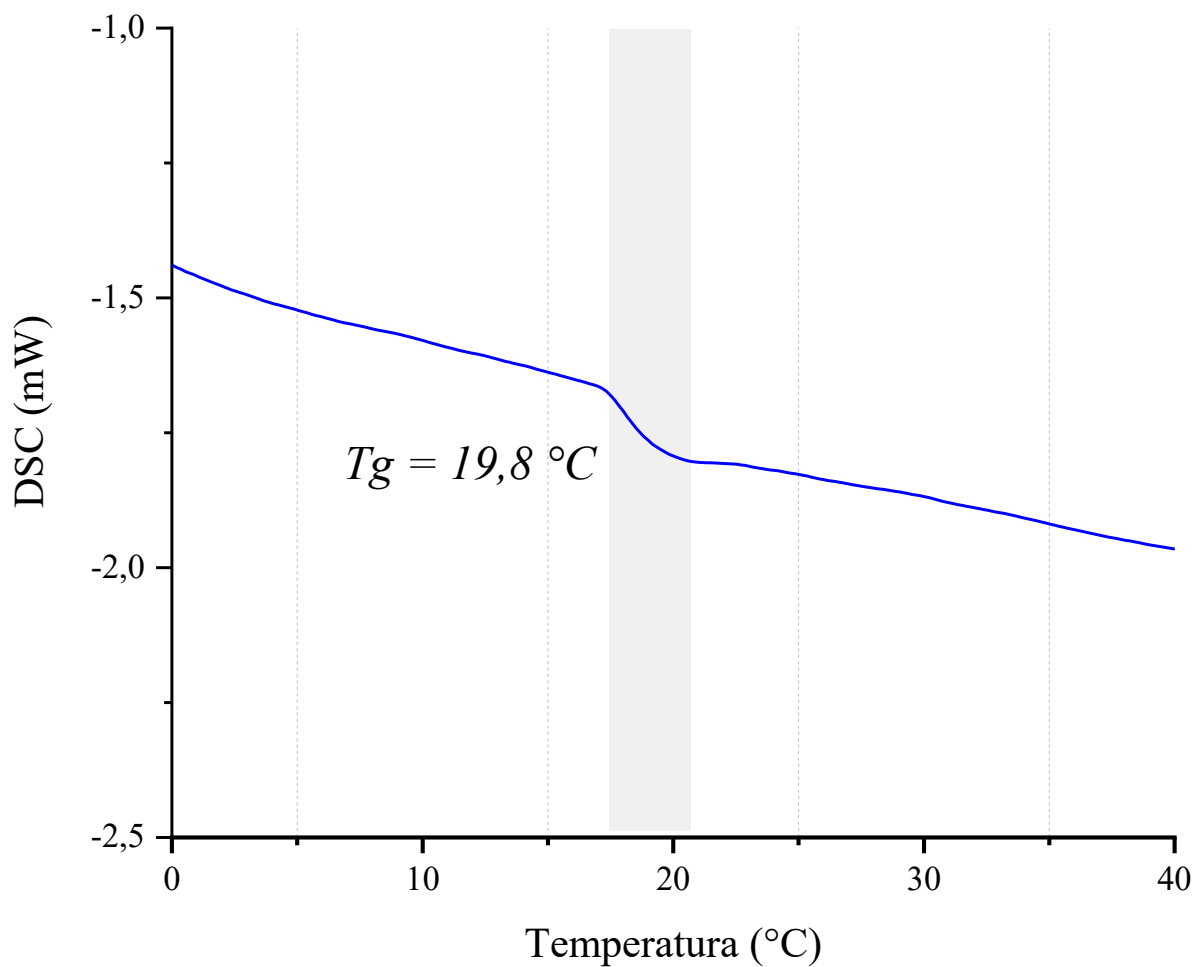


Figura 38. Calorimetria diferencial exploratória – POSA 2.

O material apresenta comportamento relativamente homogêneo, esse valor de T_g , positivo e próximo à temperatura ambiente, indica restrição parcial da mobilidade das cadeias poliméricas.

A curva TG/DTG do POSA 2 (Figura 39) evidencia um perfil de degradação térmica com um único pico principal na DTG em aproximadamente 380°C.

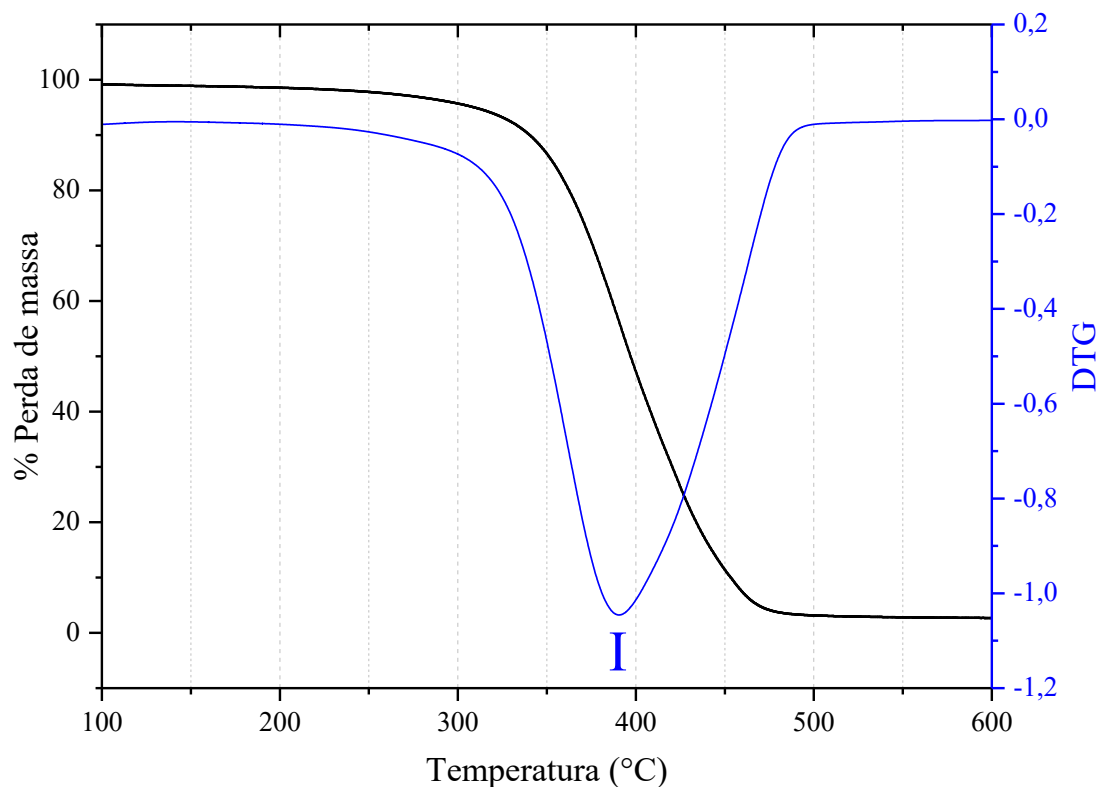


Figura 39. Análise termogravimétrica do POSA 2.

Esse comportamento indica que a perda de massa ocorre de forma concentrada em uma faixa estreita de temperatura, sugerindo que a maior parcela do material está associada à matriz polimérica efetivamente formada, sem separação evidente de etapas secundárias de decomposição.

O pico observado em aproximadamente 380 °C é atribuído a degradação térmica da rede polimérica, envolvendo cisão de cadeias e colapso estrutural do material reticulado. Em polímeros derivados de óleo de soja acrilado, essa etapa está relacionada tanto à decomposição de ligações formadas durante a polimerização (estrutura da rede) quanto à degradação dos segmentos alifáticos presentes no triglicerídeo. A predominância desse evento sugere que a decomposição térmica do POSA 2 é governada majoritariamente pela ruptura da matriz principal, sem participação expressiva de frações menos estáveis suficientemente separáveis por TG/DTG.

O POSA 2 apresentou grau de reticulação de 61,15%, indicando formação de uma rede tridimensional moderada, o que é coerente com a ocorrência de degradação principal em alta temperatura.

4.5.2 Discussão comparativa entre fotoiniciadores

A comparação entre os materiais POSA, obtido a partir da fotopolimerização do óleo de soja acrilado utilizando Irgacure2959, e POSA 2, polimerizado sob condições semelhantes empregando BAPO, evidencia que a escolha do fotoiniciador exerce influência direta não apenas na eficiência de cura, mas também na arquitetura da rede polimérica formada. Embora ambos os sistemas tenham sido preparados a partir do mesmo monômero, diferenças marcantes foram observadas nos valores de T_g , grau de reticulação e perfis de degradação térmica, indicando que a natureza e a eficiência da iniciação radicalar impactam de forma significativa a organização estrutural do polímero final.

Do ponto de vista da reticulação, o POSA apresentou maior grau de reticulação (71,25%) em comparação ao POSA 2 (61,15%), sugerindo uma maior formação de fração insolúvel quando o Irgacure 2959 é utilizado como fotoiniciador. No entanto, a análise por TG/DTG revelou que essa maior reticulação não se traduz necessariamente em uma rede mais homogênea. O POSA exibiu dois eventos de degradação térmica, o que indica a presença de frações com diferentes estabilidades térmicas, possivelmente associadas a domínios menos integrados à rede principal ou a frações oligoméricas residuais aprisionadas na matriz. Em contraste, o POSA 2 apresentou um único evento de degradação, sugerindo que, embora menos densamente reticulada, a rede formada com BAPO é mais uniforme do ponto de vista térmico, com menor contribuição detectável de fases secundárias.

As diferenças observadas nos valores de temperatura de transição vítrea reforçam essa interpretação. O POSA apresentou T_g abaixo da temperatura ambiente ($5\text{ }^\circ\text{C}$), indicando maior mobilidade segmentar média, compatível com a presença de domínios mais flexíveis ou frações móveis que influenciam a resposta térmica medida por DSC. Já o POSA 2 apresentou T_g significativamente mais elevada ($19,8\text{ }^\circ\text{C}$), apesar do menor grau de reticulação, o que sugere uma restrição mais efetiva da mobilidade segmentar ao longo da matriz como um todo. Essa elevação da T_g pode ser associada à maior eficiência do BAPO na geração de radicais sob radiação UV-A, promovendo uma conversão mais homogênea das duplas acriladas e reduzindo a contribuição de espécies de baixa massa molar que atuam como plastificantes internos.

Sob a perspectiva funcional e de aplicação em campo, essas diferenças estruturais assumem papel central. O POSA, ao apresentar maior reticulação e heterogeneidade estrutural, tende a combinar elevada coesão com a presença de frações móveis que podem favorecer a adesividade e a dissipação de energia na interface com a vagem, aspectos relevantes para a

fixação do material durante a aplicação *in situ*. Por outro lado, o POSA 2, com rede mais homogênea, T_g mais elevada e perfil térmico com único evento, tende a apresentar comportamento mais previsível e estabilidade estrutural mais uniforme após a cura, o que pode ser vantajoso em condições de exposição ambiental variável. Assim, a escolha do fotoiniciador não afeta apenas o tempo ou a eficiência da fotopolimerização, mas redefine o equilíbrio entre densidade de rede, homogeneidade estrutural e resposta térmica do material, com implicações diretas no desempenho do revestimento polimérico nas condições reais de uso agrícola.

4.6 Prova de conceito

Para a realização da prova de conceito, foram utilizadas vagens de feijão previamente secas e ainda fechadas, doadas de lavoura da região de São João D'aliança/GO na qual foi aplicado dessecador químico com o intuito de acelerar o processo de secagem pré-colheita. A escolha desse material visou reproduzir uma condição crítica, na qual as vagens já se encontram próximas do limiar de abertura espontânea, tornando-se sensíveis a variações adicionais de temperatura e umidade.

Foram então selecionadas dez vagens com características morfológicas semelhantes, considerando comprimento, coloração e ausência de fissuras visíveis, com o objetivo de reduzir a variabilidade natural do material biológico. As amostras foram então divididas em dois grupos experimentais:

- Grupo controle (n = 5): vagens apenas com o dessecador aplicado.
- Grupo tratado (n = 5): vagens com o dessecador aplicado e 0,10 mL da formulação monomérica (OSA) contendo fotoiniciador (BAPO) aplicada por deposição controlada e espalhamento manual, seguida de etapa de fotopolimerização, resultando na formação de um filme polimérico aderido à superfície externa da vagem (Figura 40).



Figura 40. Vagem de feijão seca com cobertura polimérica.

Após a etapa de cura do revestimento, todas as vagens foram submetidas simultaneamente a estresse térmico em estufa a 50 °C, por um período de 2 horas, de modo a induzir a perda adicional de umidade e o desenvolvimento de tensões mecânicas no pericarpo.

Após o período de exposição, observou-se que nenhuma das vagens, tanto do grupo controle quanto do grupo tratado, apresentou abertura espontânea. Diante disso, procedeu-se a uma avaliação complementar do comportamento mecânico das vagens por meio da aplicação de uma pressão manual leve e progressiva, utilizando uma pinça, direcionada à região da linha de sutura

Foram feitos registros visuais após a exposição à pressão manual realizada, permitindo a comparação qualitativa do estado das vagens e a identificação de diferenças no comportamento mecânico entre amostras tratadas e não tratadas (Figura 41).

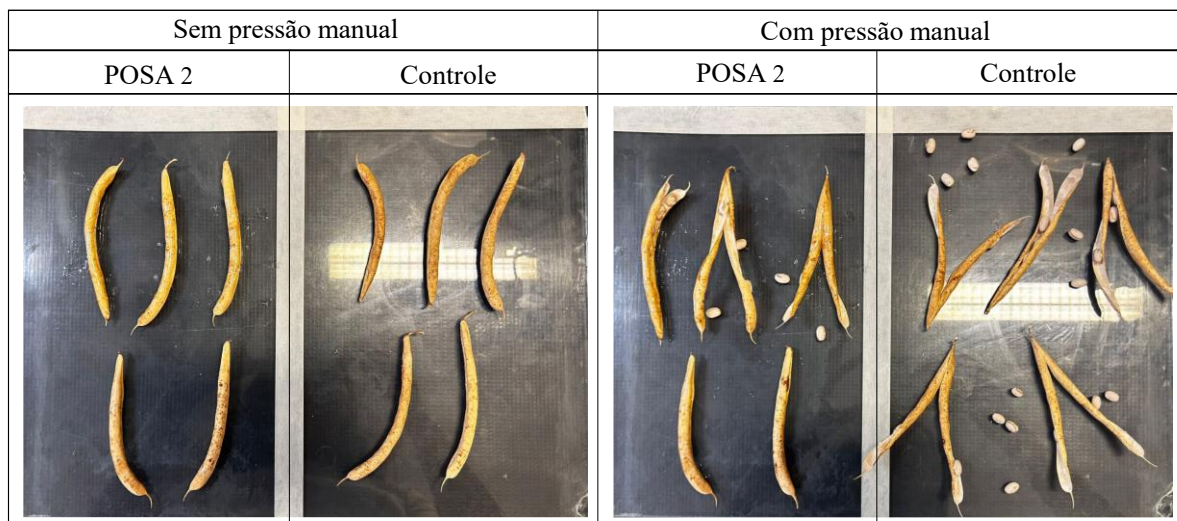


Figura 41. Ensaio qualitativo de resistência à abertura.

Todas as vagens do grupo controle apresentaram abertura imediata após a aplicação da pressão inicial. Já as vagens recobertas com o filme polimérico exibiram um comportamento distinto: duas amostras permaneceram intactas mesmo após a aplicação da pressão, enquanto três amostras somente apresentaram abertura quando submetidas a uma pressão superior àquela necessária para a abertura das vagens controle.

Embora a força aplicada não tenha sido quantificada instrumentalmente, o procedimento foi conduzido de forma comparativa para todas as amostras, permitindo observar, de maneira qualitativa um aumento da resistência à abertura das vagens recobertas. Esses resultados indicam que a presença do revestimento polimérico promoveu um reforço mecânico temporário da estrutura da vagem dificultando a iniciação e a propagação da fenda ao longo da linha de sutura.

Dessa forma, os dados obtidos nesta prova de conceito sugerem que a aplicação do filme polimérico constitui uma estratégia promissora para o controle físico da deiscência, justificando investigações posteriores com métodos quantitativos de avaliação mecânica e ensaios em condições ambientais mais representativas, no entanto ainda trata-se de um ensaio em caráter preliminar.

Foram realizados registros visuais após a exposição à pressão manual, possibilitando a documentação comparativa do estado das vagens e a identificação qualitativa de diferenças no comportamento mecânico entre amostras tratadas e não tratadas. Os registros serviram como suporte complementar à análise descritiva do ensaio, reforçando as evidências observadas durante a avaliação experimental.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS

O presente trabalho possibilitou o desenvolvimento e a caracterização de filmes poliméricos obtidos a partir da fotopolimerização de monômeros acrilados e metacrilados derivados do óleo de soja e do ácido oleico, previamente modificados por rotas químicas controladas. As análises de FTIR e RMN de ^1H e ^{13}C confirmaram a eficiência das etapas de funcionalização evidenciando a inserção bem-sucedida dos grupos acrílico e metacrílico nas estruturas lipídicas de partida. A partir dessas modificações, foi possível obter polímeros com comportamentos térmicos, estruturais e mecânicos distintos, diretamente relacionados à natureza do monômero e à arquitetura da rede formada.

Entre os sistemas avaliados, o polímero derivado do óleo de soja acrilado (POSA) se destacou por apresentar o conjunto de propriedades mais coerente com a aplicação agrícola proposta no contexto do controle físico da deiscência. Esse material combinou elevada adesividade do monômero, formação de uma rede polimérica coesa após a cura *in situ* e comportamento mecânico compatível com a necessidade de atuar como barreira à abertura precoce das vagens, mantendo a possibilidade de ruptura sob esforços mecânicos mais intensos, como aqueles impostos durante a colheita mecanizada. Esses resultados indicam que o sistema OSA/POSA apresenta potencial real para aplicação funcional em superfícies vegetais.

Do ponto de vista de maturidade tecnológica, considerando o desenvolvimento da formulação, a validação laboratorial das rotas sintéticas, a caracterização estrutural e térmica dos materiais e os ensaios iniciais de aplicação e desempenho, o projeto encontra-se atualmente em um nível de prontidão tecnológica situado entre TRL 2 e TRL 3, correspondente à prova de conceito experimental e validação em ambiente laboratorial controlado, classificação conforme ISO 16290:20131. A transição para níveis mais elevados de TRL requer a superação de desafios associados à etapa de polimerização, à aplicação em condições reais de campo e à avaliação de desempenho sob variáveis ambientais não controladas.

Uma limitação inicialmente identificada durante o desenvolvimento do trabalho esteve associada à dependência de uma fonte artificial de radiação UV para a fotopolimerização do sistema OSA/POSA quando utilizado o fotoiniciador irgacure 2959. E a avaliação comparativa realizada com o fotoiniciador BAPO demonstrou que a escolha do iniciador exerce influência significativa na eficiência de cura, na homogeneidade da rede polimérica formada e na resposta térmica do material final. Os resultados obtidos indicaram que o BAPO, por apresentar maior sensibilidade à radiação na faixa do UVA, possibilita a fotopolimerização em condições mais próximas daquelas encontradas em ambiente natural, além de promover a formação de matrizes

mais homogêneas. Já a comparação entre os fotoiniciadores não apenas evidenciou limitações operacionais do sistema inicial, mas também apontou caminhos concretos para a redução de custos, simplificação do processo e ampliação da aplicabilidade do material em campo, aproximando o desenvolvimento tecnológico de condições reais de uso agrícola.

Outro aspecto relevante a ser otimizado refere-se à viscosidade e ao comportamento reológico da formulação, uma vez que a fluidez excessiva pode comprometer a distribuição uniforme do material sobre a superfície vegetal, especialmente quando se considera a aplicação por meio de equipamentos de pulverização já consolidados na prática agrícola. Ajustes reológicos futuros serão fundamentais para garantir uma deposição homogênea, reproduzível e tecnicamente compatível com operações em escala de campo.

Adicionalmente, a resistência física do filme polimérico frente às tensões mecânicas decorrentes da manipulação, do transporte e das variações climáticas constitui um desafio essencial para a consolidação da tecnologia. Ensaios futuros em escala piloto e em campo serão indispensáveis para avaliar a adesão do filme à superfície das vagens, sua durabilidade frente à ação de vento e chuva, bem como a integridade do revestimento ao longo do processo de colheita.

Como perspectivas de continuidade do estudo, além da consolidação da fotopolimerização do sistema OSA/POSA sob luz natural utilizando o fotoiniciador BAPO, é necessária a ampliação da avaliação do material por meio de ensaios de ecotoxicidade, estudos de migração de componentes residuais e testes de biodegradação. Essas análises são fundamentais para garantir a segurança ambiental e a compatibilidade do material com o uso agrícola, especialmente considerando sua aplicação direta sobre estruturas vegetais e sua exposição ao ambiente. Além disso, é necessário avançar para ensaios em condições agrícolas reais, em culturas de soja e feijão, avaliando a aderência, a resistência mecânica e a eficácia do revestimento no controle da deiscência sob condições naturais de campo. A realização dessas etapas permitirá a transição do desenvolvimento tecnológico para níveis mais elevados de prontidão tecnológica (TRL 5- 6), com validação em ambiente relevante e aproximação do material às exigências técnicas, ambientais e regulatórias necessárias para sua aplicação prática.

REFERÊNCIAS

- [1] COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Acompanhamento Da Safra Brasileira De Grãos: Safra 2024/2025 – 12º Levantamento. v. 12, n. 8, p. 1-118, 2025.
- [2] HIRAKURI, M. H. & LAZZAROTTO, J. J. O Agronegócio Da Soja Nos Contextos Mundial E Brasileiro. **Embrapa Soja**, 2014.
- [3] NICHOL, J. B., DUTT, S. A. & SAMUEL, M. A. The Shock of Shatter: Understanding Silique and Silicle Dehiscence for Improving Oilseed Crops in Brassicaceae. **Plant Direct**, v. 9, n. 4, p. e70058, 2025. 10.1002/pld3.70058
- [4] MESQUITA, C. D. M. & COSTA, N. P. Perdas Durante a Colheita Da Soja São Subestimadas. **Visão Agrícola**, v. 5, p. 124-126, 2006.
- [5] ADEKUNLE, K., ÅKESSON, D. & SKRIFVAR, M. Synthesis of Reactive Soybean Oils for Use as a Biobased Thermoset Resins in Structural Natural Fiber Composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115, n. 6, p. 3137-3145, 2010. <https://doi.org/10.1002/app.31411>
- [6] CUTAJAR, M., MACHADO, F., CUZZUCOLI CRUCITTI, V., BRAOVAC, S., STOCKMAN, R. A., HOWDLE, S. M. & HARDING, S. E. Comparative Hydrodynamic Characterisation of Two Hydroxylated Polymers Based on Alpha-Pinene- or Oleic Acid-Derived Monomers for Potential Use as Archaeological Consolidants. **Sci Rep**, v. 12, n. 1, p. 18411, 2022. 10.1038/s41598-022-21027-4
- [7] LILJEGREN, S. J., DITTA, G. S., ESHED, Y., SAVIDGE, B., BOWMAN, J. L. & YANOFISKY, M. F. Shatterproof Mads-Box Genes Control Seed Dispersal in Arabidopsis. **Nature**, v. 404, n. 6779, p. 766-770, 2000. 10.1038/35008089
- [8] CRIVELLO, J. V. & REICHMANIS, E. Photopolymer Materials and Processes for Advanced Technologies. **Chemistry of Materials**, v. 26, n. 1, p. 533-548, 2013. 10.1021/cm402262g
- [9] FOUASSIER, J.-P. & LALEVÉE, J. **Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency**. Weinheim: Wiley-VCH, 2012. 10.1002/9783527649585 ER
- [10] FOUASSIER, J. P., ALLONAS, X. & BURGET, D. Photopolymerization Reactions under Visible Lights: Principle, Mechanisms and Examples of Applications. **Progress in Organic Coatings**, v. 47, n. 1, p. 16-36, 2003. 10.1016/s0300-9440(03)00011-0
- [11] BRANCIFORTI, D. S., LAZZARONI, S., MILANESE, C., CASTIGLIONI, M., AURICCHIO, F., PASINI, D. & DONDI, D. Visible Light 3d Printing with Epoxidized Vegetable Oils. **Additive Manufacturing**, v. 25, p. 317-324, 2019. 10.1016/j.addma.2018.11.020
- [12] CHRISTIANSEN, L. C., DAL DEGAN, F., ULVSKOV, P. & BORKHARDT, B. Examination of the Dehiscence Zone in Soybean Pods and Isolation of a Dehiscence-Related Endopolygalacturonase Gene. **Plant, Cell & Environment**, v. 25, n. 4, p. 479-490, 2002. 10.1046/j.1365-3040.2002.00839.x
- [13] RENNERT, S. S. **Seed Dispersal**. *Progress in Botany*. BEHNKE, H. D., ESSER, K., KUBITZKI, K., RUNGE, M. & ZIEGLER, H. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg: 413-432 p. 1987.
- [14] BOEREMA, A., PEETERS, A., SWOLFS, S., VANDEVENNE, F., JACOBS, S., STAES, J. & MEIRE, P. Soybean Trade: Balancing Environmental and Socio-Economic Impacts of an Intercontinental Market. **PLOS ONE**, v. 11, n. 5, p. e0155222, 2016. 10.1371/journal.pone.0155222
- [15] KARGES, K., BELLINGRATH-KIMURA, S. D., WATSON, C. A., STODDARD, F. L., HALWANI, M. & RECKLING, M. Agro-Economic Prospects for Expanding Soybean

- Production Beyond Its Current Northerly Limit in Europe. **European Journal of Agronomy**, v. 133, 2022. 10.1016/j.eja.2021.126415
- [16] EMBRAPA SOJA Dados Econômicos Da Soja, 2024. Disponível em: < <https://www.embrapa.br/soja/cultivos/soja1/dados-economicos> >. Acesso em: 16 de julho.
- [17] INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA Em Junho, Ibge Prevê Safra De 333,3 Milhões De Toneladas Para 2025, 2025. Disponível em: < <https://agenciadenoticias.ibge.gov.br/agencia-sala-de-imprensa/2013-agencia-de-noticias/releases/43952-em-junho-ibge-preve-safra-de-333-3-milhoes-de-toneladas-para-2025> >. Acesso em: 15 de julho.
- [18] CONECTA AGRO BRASIL Os Maiores Produtores De Canola No Brasil, Brasil, 2024. Disponível em: < <https://conectaagrobrasil.com.br/agronegocio/os-maiores-produtores-de-canola-no-brasil/> >. Acesso em: 16 de julho.
- [19] INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA Soja, Milho, Arroz E Feijão Apresentam as Maiores Estimativas Previstas Para 2025., 2024. Disponível em: < <https://agenciadenoticias.ibge.gov.br/agencia-sala-de-imprensa/2013-agencia-de-noticias/releases/42191-em-novembro-ibge-preve-safra-de-294-3-milhoes-de-toneladas-para-2024-e-de-314-8-milhoes-de-toneladas-para-2025> >. Acesso em: 15 de junho
- [20] COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Acompanhamento Da Safra Brasileira De Grãos: Safra 2024/2025 – 9º Levantamento. v. 12, p. 1-134, 2025.
- [21] MUSTAFA, H. S. B., MAHMOOD, T., BASHIR, H., HASAN, E., DIN, A. M., HABIB, S., ALTAF, M., QAMAR, R., GHAS, M., BASHIR, M. R., ANWAR, M., ZAFAR, S. A., AHMAD, I., YAQOUB, M. U., RASHID, F., MAND, G. A., NAWAZ, A. & SALIM, J. Genetic and Physiological Aspects of Silique Shattering in Rapeseed and Mustard. **SABRAO Journal of Breeding and Genetics**, v. 54, n. 2, p. 210-220, 2022. 10.54910/sabrao2022.54.2.1
- [22] ORLOWSKI, J. M., HAVERKAMP, B. J., LAURENZ, R. G., MARBURGER, D. A., WILSON, E. W., CASTEEL, S. N., CONLEY, S. P., NAEVE, S. L., NAFZIGER, E. D., ROOZEBOOM, K. L., ROSS, W. J., THELEN, K. D. & LEE, C. D. High-Input Management Systems Effect on Soybean Seed Yield, Yield Components, and Economic Break-Even Probabilities. **Crop Science**, v. 56, n. 4, p. 1988-2004, 2016. <https://doi.org/10.2135/cropsci2015.10.0620>
- [23] VASCONCELOS, M. W., GRUSAK, M. A., PINTO, E., GOMES, A., FERREIRA, H., BALÁZS, B., CENTOFANTI, T., NTATSI, G., SAVVAS, D., KARKANIS, A., WILLIAMS, M., VANDENBERG, A., TOMA, L., SHRESTHA, S., AKAICHI, F., BARRIOS, C. O., GRUBER, S., JAMES, E. K., MALUK, M., KARLEY, A. & IANNETTA, P. The Biology of Legumes and Their Agronomic, Economic, and Social Impact. In: (Ed.). **The Plant Family Fabaceae**, 2020. cap. Chapter 1, p.3-25. 10.1007/978-981-15-4752-2_1
- [24] TOMM, G. O., WIETHÖLTER, S., DALMAGO, G. A. & SANTOS, H. P. D. Tecnologia Para Produção De Canola No Rio Grande Do Sul. **Embrapa Trigo.**, v. Documentos online, , n. 113, 2009.
- [25] PECUÁRIA, M. D. A. E. Mapa Publica Portaria Que Estabelece Vazio Sanitário E Calendário De Semeadura Da Soja Para a Safra 2025/2026, Brasília, DF, 2025. Disponível em: < <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/noticias/mapa-publica-portaria-que-estabelece-vazio-sanitario-e-calendario-de-semeadura-da-soja-para-a-safra-2025-2026> >. Acesso em: 27 de junho.

- [26] FERRÁNDIZ, C., GU, Q., MARTIENSSEN, R. & YANOFSKY, M. F. Redundant Regulation of Meristem Identity and Plant Architecture by Fruitfull, Apetalal and Cauliflower. **Development**, v. 127, n. 4, p. 725-734, 2000. 10.1242/dev.127.4.725
- [27] FUNATSUKI, H., SUZUKI, M., HIROSE, A., INABA, H., YAMADA, T., HAJIKA, M., KOMATSU, K., KATAYAMA, T., SAYAMA, T., ISHIMOTO, M. & FUJINO, K. Molecular Basis of a Shattering Resistance Boosting Global Dissemination of Soybean. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 111, n. 50, p. 17797-17802, 2014. 10.1073/pnas.1417282111
- [28] LIU, J., ZHANG, Y., JIANG, Y., SUN, H., DUAN, R., QU, J., YAO, D., LIU, S. & GUAN, S. Formation Mechanism and Occurrence Law of Pod Shattering in Soybean: A Review. **Phyton-International Journal of Experimental Botany**, v. 91, n. 7, p. 1327-1340, 2022. <https://doi.org/10.32604/phyton.2022.019870>
- [29] PEIXOTO, C. P. **Princípios De Fisiologia Vegetal: Teoria E Prática**. Rio de Janeiro: Pod Editora, 2020. 256.
- [30] ISLAM, M. R., BEG, M. D. H. & JAMARI, S. S. Development of Vegetable-Oil-Based Polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 18, 2014. 10.1002/app.40787
- [31] PONTEL, C. E. **Síntese E Propriedades Do Óleo De Soja Funcionalizado Com Grupos Hidroxílicos Para Aplicação Em Poliuretanos**. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.
- [32] NETO, W. S., DUTRA, G. V. S., JENSEN, A. T., ARAÚJO, O. A., GARG, V., DE OLIVEIRA, A. C., VALADARES, L. F., DE SOUZA, F. G. & MACHADO, F. Superparamagnetic Nanoparticles Stabilized with Free-Radical Polymerizable Oleic Acid-Based Coating. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 739, p. 1025-1036, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.338>
- [33] GUNSTONE, F. D. **Vegetable Oils in Food Technology: Composition, Properties and Uses**. Oxford, UK: Blackwell Publishing, 2002.
- [34] GAN, H., HUTCHINSON, S. A., HURREN, C., LIU, Q., WANG, X. & LONG, R. L. Effect of Oleic Purity on the Chemical Structure, Thermal and Rheological Properties of Bio-Based Polymers Derived from High Oleic Cottonseed Oil Via Raft Polymerization. **Industrial Crops and Products**, v. 171, 2021. 10.1016/j.indcrop.2021.113882
- [35] MIAO, S., WANG, P., SU, Z. & ZHANG, S. Vegetable-Oil-Based Polymers as Future Polymeric Biomaterials. **Acta Biomater**, v. 10, n. 4, p. 1692-1704, 2014. 10.1016/j.actbio.2013.08.040
- [36] KARACOR, K. & CAM, M. Effects of Oleic Acid. **Medical Science and Discovery**, v. 2, n. 1, 2015. 10.17546/msd.25609
- [37] HE, X., ZANG, L., XIN, Y. & ZOU, Y. An Overview of Photopolymerization and Its Diverse Applications. **Applied Research**, v. 2, n. 6, 2023. 10.1002/appl.202300030
- [38] JIANG, M., WANG, K., MA, G., JIAN, L., JUAN, X., YU, Q. & NIE, J. Ultraviolet Photopolymerization Induced by a Triazine Derivative. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 121, n. 4, p. 2013-2017, 2011. 10.1002/app.33774
- [39] MAGRI, R., GAGLIERI, C., ALARCON, R. T., DOS SANTOS, G. I. & BANNACH, G. Eco-Friendly Polymers Based on Baru Vegetable Oil and Fumaric Acid Using Photopolymerization. **Journal of Polymer Research**, v. 30, n. 6, 2023. 10.1007/s10965-023-03626-5
- [40] CHEN, Z., WU, J., FERNANDO, S. & JAGODZINSKI, K. Soy-Based, High Biorenewable Content Uv Curable Coatings. **Progress in Organic Coatings - PROG ORG COATING**, v. 71, p. 98-109, 2011. 10.1016/j.porgcoat.2011.01.004

- [41] DUMUR, F. Recent Advances on Visible Light Photoinitiators of Polymerization Based on Indane-1,3-Dione and Related Derivatives. **European Polymer Journal**, v. 143, p. 110178, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.110178>
- [42] GREEN, W. A. **Industrial Photoinitiators: A Technical Guide**. Boca Raton: CRC Press, 2010. 10.1201/9781439827468
- [43] ZHAO, Y., TAO, X., LI, X. & ZHANG, T. Novel Self-Initiating Uv-Curable Acrylate Monomers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 44, 2020. 10.1002/app.49356
- [44] BALABAN, B., TATAR, P., ACAR, H. Y. & AVCI, D. A Water-Soluble Irgacure 2959-Based Diallylammonium Salt System for Antibacterial Coatings. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 141, n. 17, 2024. 10.1002/app.55276
- [45] RUHLAND, K., HABIBOLLAHI, F. & HORNY, R. Quantification and Elucidation of the Uv-Light Triggered Initiation Kinetics of Tpo and Bapo in Liquid Acrylate Monomer. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 6, p. 48357, 2020. <https://doi.org/10.1002/app.48357>
- [46] MEEREIS, C. T. W., LEAL, F. B., LIMA, G. S., DE CARVALHO, R. V., PIVA, E. & OGLIARI, F. A. Bapo as an Alternative Photoinitiator for the Radical Polymerization of Dental Resins. **Dental Materials**, v. 30, n. 9, p. 945-953, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2014.05.020>
- [47] LIU, L., JAVED, H. H., HU, Y., LUO, Y. Q., PENG, X. & WU, Y. C. Research Progress and Mitigation Strategies for Pod Shattering Resistance in Rapeseed. **PeerJ**, v. 12, p. e18105, 2024. 10.7717/peerj.18105
- [48] WANG, F. **Controlled Release from Agricultural Spray Deposits**. McMaster University p. VII, 95, 2020.
- [49] BARTHLOTT, W. & NEINHUIS, C. Purity of the Sacred Lotus, or Escape from Contamination in Biological Surfaces. **Planta**, v. 202, n. 1, p. 1-8, 1997. 10.1007/s004250050096
- [50] CHERWOO, L., GUPTA, I., BHATIA, R. & SETIA, H. Improving Agricultural Practices: Application of Polymers in Agriculture. **Energy, Ecology and Environment**, v. 9, n. 1, p. 25-41, 2023. 10.1007/s40974-023-00295-4
- [51] YEATS, T. H. & ROSE, J. K. The Formation and Function of Plant Cuticles. **Plant Physiol**, v. 163, n. 1, p. 5-20, 2013. 10.1104/pp.113.222737
- [52] HOLLOWAY, P. J. Surface Factors Affecting the Wetting of Leaves. **Pesticide Science**, v. 1, n. 4, p. 156-163, 1970. <https://doi.org/10.1002/ps.2780010411>
- [53] GIBBS, A. G. Thermodynamics of Cuticular Transpiration. **Journal of Insect Physiology**, v. 57, n. 8, p. 1066-1069, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jinsphys.2011.05.003>
- [54] DOMÍNGUEZ, E., CUARTERO, J. & HEREDIA, A. An Overview on Plant Cuticle Biomechanics. **Plant Science**, v. 181, n. 2, p. 77-84, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2011.04.016>
- [55] SERAFIN-ANDRZEJEWSKA, M., KOZAK, M. & KOTECKI, A. Effect of Pod Sealant Application on the Quantitative and Qualitative Traits of Field Pea (*Pisum Sativum* L.) Seed Yield. **Agriculture**, v. 11, n. 7, 2021. 10.3390/agriculture11070645
- [56] VON GRÜNBERG, H.-H. & LANGE, L. On the Divergence of Function and Service: Knowledge and Technology Transfer Understood as the Service Processes of the Science System. **Journal of the Knowledge Economy**, v. 16, n. 6, p. 18831-18870, 2025. 10.1007/s13132-025-02646-4
- [57] XIA, W., BUDGE, S. M. & LUMSDEN, M. D. 1h-Nmr Characterization of Epoxides Derived from Polyunsaturated Fatty Acids. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 93, n. 4, p. 467-478, 2016. 10.1007/s11746-016-2800-2

- [58] SAITHAI, P., LECOMTE, J., DUBREUCQ, E. & TANRATTANAKUL, V. Effects of Different Epoxidation Methods of Soybean Oil on the Characteristics of Acrylated Epoxidized Soybean Oil-Co-Poly(Methyl Methacrylate) Copolymer. **Express Polymer Letters**, v. 7, n. 11, p. 910-924, 2013. [10.3144/expresspolymlett.2013.89](https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2013.89)
- [59] DELATTE, D., KAYA, E., KOLIBAL, L. G., MENDON, S. K., RAWLINS, J. W. & THAMES, S. F. Synthesis and Characterization of a Soybean Oil-Based Macromonomer. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 10, 2014. <https://doi.org/10.1002/app.40249>
- [60] BEHERA, D. & BANTHIA, A. K. Synthesis, Characterization, and Kinetics Study of Thermal Decomposition of Epoxidized Soybean Oil Acrylate. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 109, n. 4, p. 2583-2590, 2008. <https://doi.org/10.1002/app.28350>
- [61] RENGASAMY, S. & MANNARI, V. Development of Soy-Based Uv-Curable Acrylate Oligomers and Study of Their Film Properties. **Progress in Organic Coatings**, v. 76, n. 1, p. 78-85, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.08.012>
- [62] BODHAK, C., PATEL, T., SAHU, P. & GUPTA, R. K. Soybean Oil-Derived Acrylate/Methacrylate Ether for High-Resolution Additive Manufacturing. **ACS Applied Polymer Materials**, v. 6, n. 20, p. 12886-12896, 2024. [10.1021/acsp.4c02568](https://doi.org/10.1021/acsp.4c02568)
- [63] BAŞTÜRK, E., İNAN, T. & GÜNGÖR, A. Flame Retardant Uv-Curable Acrylated Epoxidized Soybean Oil Based Organic-Inorganic Hybrid Coating. **Progress in Organic Coatings**, v. 76, n. 6, p. 985-992, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.10.007>
- [64] DAI, Y. J., SUN, L. L., LI, M. Y., DING, C. L., SU, Y. C., SUN, L. J., XUE, S. H., YAN, F., ZHAO, C. H. & WANG, W. Comparison of Formulas Based on Lipid Emulsions of Olive Oil, Soybean Oil, or Several Oils for Parenteral Nutrition: A Systematic Review and Meta-Analysis. **Adv Nutr**, v. 7, n. 2, p. 279-286, 2016. [10.3945/an.114.007427](https://doi.org/10.3945/an.114.007427)
- [65] WALTHER, S., STREHMEL, N., SCHLORHOLZ, M., STREHMEL, B. & STREHMEL, V. Photopolymerization of Functionalized Monomers Derived from Oleic Acid. **Journal of Photopolymer Science and Technology**, v. 29, n. 1, p. 123-132, 2016. [10.2494/photopolymer.29.123](https://doi.org/10.2494/photopolymer.29.123)
- [66] NICOLAU, A., MARIATH, R. M., MARTINI, E. A., DOS SANTOS MARTINI, D. & SAMIOS, D. The Polymerization Products of Epoxidized Oleic Acid and Epoxidized Methyl Oleate with Cis-1,2-Cyclohexanedicarboxylic Anhydride and Triethylamine as the Initiator: Chemical Structures, Thermal and Electrical Properties. **Materials Science and Engineering: C**, v. 30, n. 7, p. 951-962, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2010.04.014>
- [67] SALIH, A. M., AHMAD, M. B., IBRAHIM, N. A., DAHLAN, K. Z., TAJAU, R., MAHMOOD, M. H. & YUNUS, W. M. Z. W. Synthesis of Radiation Curable Palm Oil-Based Epoxy Acrylate: Nmr and Ftir Spectroscopic Investigations. **Molecules**, 20: 14191-14211 p. 2015.
- [68] ARARUNA, T., SOUSA, J. F., KRUGER, R. H., MACHADO, A. H. L. & MACHADO, F. Eco-Friendly Development of New Biodegradable and Renewable Polymers Based on Di(Meth)Acrylated and Acrylamidated Monomers Derived from Limonene Dioxide. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 32, n. 12, p. 6576-6602, 2024. [10.1007/s10924-024-03406-2](https://doi.org/10.1007/s10924-024-03406-2)
- [69] LLIGADAS, G., RONDA, J. C., GALIÀ, M. & CÁDIZ, V. Renewable Polymeric Materials from Vegetable Oils: A Perspective. **Materials Today**, v. 16, n. 9, p. 337-343, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.08.016>

- [70] SCHICK, C. Differential Scanning Calorimetry (Dsc) of Semicrystalline Polymers. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 395, n. 6, p. 1589-1611, 2009. 10.1007/s00216-009-3169-y
- [71] ODIAN, G. **Principles of Polymerization**. Hoboken, NJ: Wiley-Interscience, 2004.
- [72] PETRIE, E. M. **Handbook of Adhesives and Sealants**. New York: McGraw-Hill, 2007.
- [73] FU, L., YANG, L., DAI, C., ZHAO, C. & MA, L. Thermal and Mechanical Properties of Acrylated Epoxidized-Soybean Oil-Based Thermosets. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 117, n. 4, p. 2220-2225, 2010. <https://doi.org/10.1002/app.32126>
- [74] LÜTGE, J., SCHMIDT, A., KÖSTER, D. & STRUBE, J. **Piloting for Scale-up—an Ancient Technology Only for Non-Chemical Engineering Trained Investors**. Processes. 13: 2925 p. 2025.

DECLARAÇÃO DE ORIGINALIDADE DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO OU TESE DE DOUTORADO

Declaro que a presente dissertação/tese é original, elaborada especialmente para este fim, não tendo sido apresentada para obtenção de qualquer título e que identifico e cito devidamente todas as autoras e todos os autores que contribuíram para o trabalho, bem como as contribuições oriundas de outras publicações de minha autoria.

Declaro estar ciente de que a cópia ou o plágio podem gerar responsabilidade civil, criminal e disciplinar, consistindo em grave violação à ética acadêmica.

Brasília, 20 de março de 2026.



Documento assinado digitalmente

LAURA GUIMARAES CICILIANO

Data: 20/03/2026 18:53:56-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Assinatura do/a discente: _____

Programa: Programa de Pós-Graduação em Química

Nome completo: Laura Guimarães Ciciliano

Título do Trabalho: Fotopolimerização de monômeros derivados de óleo de soja e ácido oleico para controle físico da deiscência.

Nível: (X) Mestrado () Doutorado

Orientador: Prof. Fabricio Machado Silva