

MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
(Real Academia de Artilharia, Fortificação e Desenho-1792)

JOÃO GABRIEL PASSOS RODRIGUES

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS TERMORRÍGIDOS A
BASE DE ÓLEOS VEGETAIS

Rio de Janeiro
2019

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

JOÃO GABRIEL PASSOS RODRIGUES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS
TERMORRÍGIDOS A BASE DE ÓLEOS VEGETAIS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências dos Materiais.

Orientador: Ricardo Pondé Weber

Rio de Janeiro
2019

c2019

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
Praça General Tibúrcio, 80-Praia Vermelha
Rio de Janeiro-RJ CEP 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmear ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

Rodrigues, J. G. P.

Síntese e caracterização de polímeros termorrígidos a base de óleos vegetais/ João Gabriel Passos Rodrigues, orientado por: Ricardo Pondé Weber– Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2019.

99 p.: il.

Dissertação (Mestrado) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2019.

1. Curso de Ciência dos Materiais - teses e dissertações. 2. Síntese de Polímeros. 3. Óleo vegetal. 4. Epoxidação. I. Ricardo Pondé Weber. II. Instituto Militar de Engenharia.

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

JOÃO GABRIEL PASSOS RODRIGUES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS
TERMORRÍGIDOS A BASE DE ÓLEOS VEGETAIS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências dos Materiais.

Orientador: Ricardo Pondé Weber

Aprovada em 15 de Maio de 2019 pela seguinte Banca Examinadora:

Ricardo Pondé Weber, D.C. - IME - Presidente

Patrícia Soares da Costa Pereira, D.C. - UEZO

Flávio James Humberto Tommasini Vieira Ramos, D.C. - IME

André Ben-Hur da Silva Figueiredo, D.C. - IME

Rio de Janeiro
2019

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, professor Ricardo Pondé Weber, que contribuiu para a minha formação acadêmica.

À toda minha família, minha irmã Maria, meu cunhado Luigi e aos meus sobrinhos Gabrielle e Rafael, por todo apoio, carinho e paciência.

Agradeço aos meus pais, Ana Lúcia e Albino, por serem grandes exemplos em minha vida.

Agradeço a todos os membros desta banca, professores Patrícia, Flávio e André que disponibilizaram tempo e atenção, sendo essenciais a construção desta dissertação.

Aos funcionários e professores do IMA por disponibilizarem equipamentos e conhecimento que contribuíram para o desenvolver da pesquisa.

Aos demais professores e servidores da Seção de Ciência dos Materiais pelas suas contribuições para a conclusão deste trabalho.

À CAPES pelo apoio financeiro deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	7
LISTA DE TABELAS	12
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	13
1 INTRODUÇÃO	17
1.1 Considerações gerais	17
1.2 Objetivos	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 Biomassa	20
2.2 Óleos vegetais	21
2.3 Epoxidação de óleos vegetais	28
2.3.1 Epoxidação por ácidos percarboxílicos	29
2.3.2 Epoxidação por catalisador metálico	30
2.3.3 Epoxidação via halodrinhas	31
2.4 Mecanismos de polimerização	32
2.5 Reação de óleo vegetal epoxidado	34
2.5.1 Poliuretanos	34
2.5.2 Resinas epóxi	37
3 MATERIAIS E MÉTODOS	42
3.1 Equipamentos	42
3.2 Material	43
3.3 Preparo dos materiais	43
3.3.1 Epoxidação de óleos vegetais	43
3.3.2 Polimerização dos óleos vegetais epoxidados	47
3.3.3 Preparo dos materiais para ensaios mecânicos	50

3.4	Métodos de caracterização	51
3.5	Grupos de avaliação	52
3.5.1	Caracterização Físico-Química	52
3.5.2	Caracterização mecânica	56
3.5.3	Caracterização Visual e Microscópica	57
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
4.1	Análises físico-química dos óleos vegetais epoxidados	59
4.1.1	Análise termogravimétrica (TGA)	59
4.1.2	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	62
4.1.3	Ressonância Magnética Nuclear com Núcleo de Hidrogênio (H NMR).	65
4.2	Análise Visual dos Polímeros	66
4.3	Análises Físico-Químicas dos Polímeros de Óleos Vegetais Epoxidados	67
4.3.1	Análise Termogravimétrica (TGA).....	68
4.3.2	Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR)	69
4.3.3	Grau de reticulação	72
4.4	Difração de Raios-X (XRD)	74
4.5	Avaliação do Comportamento Mecânico	76
4.5.1	Ensaio de Dureza Shore D.....	76
4.5.2	Ensaio de Compressão	77
4.5.3	Análise fratográfica.....	87
5	CONCLUSÕES	89
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	91
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG.2.1	Possíveis rotas de obtenção de polímeros e produtos químicos a partir de biomassa [adaptado de GERSSEN-GONDELACH (2014)].	21
FIG.2.2	Formação da molécula de triglicerídeo [adaptado de GUPTA (2017)].	22
FIG.2.3	Estruturas do Mono, Di e triglicerídeos [adaptado de GUPTA (2017)].	23
FIG.2.4	Ácido graxo saturado e insaturado [adaptado de GUPTA (2017)].	23
FIG.2.5	Isomeria de ácidos graxos insaturados [adaptado de GUPTA (2017)].	24
FIG.2.6	Reações químicas que podem ocorrer nas posições de insaturação de uma molécula de triglicerídeo [adaptado de SHAARANI (2017)].	27
FIG.2.7	Reação de epoxidação [adaptado de MCNUTT (2016)].	28
FIG.2.8	Reação de epoxidação em um óleo vegetal [adaptado de LEVENEUR (2014)].	29
FIG.2.9	Mecanismo de epoxidação por ácido percarboxílico [adaptado de SINGH (2012)].	30
FIG.2.10	Epoxidação de olefinas via haloidrina [adaptado de HWANG (2010)].	32
FIG.2.11	Processo de polimerização por condensação [adaptado de CANEVAROLO (2002)].	32
FIG.2.12	Esquema de polimerização por adição [adaptado de CANEVAROLO (2002)].	33
FIG.2.13	Esquema de polimerização por abertura de anel [adaptado de ODIAN (2004)].	33
FIG.2.14	Síntese de poliuretano [adaptado de ODIAN (2004)].	35

FIG.2.15	Obtenção de polioliol por abertura do grupamento epóxico [adaptado de GARRISON (2014)].	36
FIG.2.16	Obtenção de poliuretanos a partir de óleos vegetais [adaptado de GARRISON (2014)].	37
FIG.2.17	Reação de obtenção de DGEBA [adaptado de DUPUIS (2017)].	38
FIG.2.18	Reação de obtenção de Bisfenol A [adaptado de BRYDSON (1989)].	39
FIG.2.19	Resinas epóxi polifuncional [adaptado de RATNA (2009)].	39
FIG.2.20	Obtenção de resina bioepóxi [adaptado de PAWAR (2016)].	40
FIG.3.1	Fluxograma das etapas deste trabalho	43
FIG.3.2	(a) Síntese do material; (b) Lavagem do óleo epoxidado; (c) Secagem do material lavado.	44
FIG.3.3	Sistema reacional para epoxidação de óleo vegetal.	45
FIG.3.4	Processo de lavagem do óleo vegetal epoxidado.	46
FIG.3.5	Processo de secagem do óleo vegetal epoxidado.	47
FIG.3.6	Polimerização de óleo vegetal epoxidado.	48
FIG.3.7	Projeto do molde para polímeros termorrígidos.	48
FIG.3.8	Molde com material polimérico sendo prensado.	50
FIG.3.9	Usinagem dos corpos de prova.	51
FIG.3.10	Esquema das caracterizações realizadas.	52
FIG.3.11	Sistema de extração do tipo Soxhlet.	54
FIG.3.12	Equipamento universal empregado para ensaio de compressão.	57
FIG.3.13	Corpos de prova empregados no ensaio de compressão.	57
FIG.4.1	Sobreposição dos termogramas de TGA dos óleo de soja antes e após a reação de epoxidação.	60
FIG.4.2	Sobreposição dos termogramas de TGA dos óleo de girassol antes e após a reação de epoxidação.	61

FIG.4.3	Espectro em transmitância obtido do óleo de soja antes e após a reação de epoxidação.	62
FIG.4.4	Espectro em transmitância obtido do óleo de girassol antes e após a reação de epoxidação.	62
FIG.4.5	Espectro em transmitância obtido do óleo de soja antes e após a reação de epoxidação na região do grupamento epóxido.	63
FIG.4.6	Espectro em transmitância obtido do óleo de girassol antes e após a reação de epoxidação na região do grupamento epóxido.	64
FIG.4.7	Espectro em transmitância obtido do óleo de soja antes e após a reação de epoxidação na região da insaturação.	64
FIG.4.8	Espectro em transmitância obtido do óleo de girassol antes e após a reação de epoxidação na região da insaturação.	65
FIG.4.9	Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio obtido do óleo de soja epoxidado.	65
FIG.4.10	Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio obtido do óleo de girassol epoxidado.	66
FIG.4.11	Peças cilíndricas poliméricas: (a) Material não degasado; (b) Material degasado.	67
FIG.4.12	Sobreposição dos termogramas de TGA dos óleo de soja epoxidado e do polímero de óleo de soja.	68
FIG.4.13	Sobreposição dos termogramas de TGA dos óleo de girassol epoxidado e do polímero de óleo de girassol.	69
FIG.4.14	Espectro em transmitância obtido do óleo de soja epoxidado antes e após a cura.	70
FIG.4.15	Espectro em transmitância obtido do óleo de girassol epoxidado antes e após a cura.	70
FIG.4.16	Espectro em transmitância na região do epóxido do óleo de soja epoxidado antes e após a reação de cura.	71

FIG.4.17	Espectro em transmitância na região do epóxido do óleo de girassol epoxidado antes e após a reação de cura.	72
FIG.4.18	Curvas do grau de reticulação em função da concentração de iniciador.	73
FIG.4.19	Espectros de difração de raios-X a altos ângulos do polímero de óleo de soja.	74
FIG.4.20	Espectros de difração de raios-X a altos ângulos do polímero de óleo de girassol.	75
FIG.4.21	Curva da dureza Shore D em função da quantidade de agente de cura para polímeros de óleo de soja e girassol degasados e não degasados.	76
FIG.4.22	Curva tensão-deformação para polímeros de óleo de soja curados com diferentes concentrações em massa de ácido fosfórico.	78
FIG.4.23	Curva tensão-deformação para polímeros de óleo de girassol curados com diferentes concentrações em massa de ácido fosfórico.	78
FIG.4.24	Curva tensão-deformação para polímeros de óleo de soja curados com diferentes concentrações em massa de ácido fosfórico e não degasados.	79
FIG.4.25	Curva tensão-deformação para polímeros de óleo de girassol curados com diferentes concentrações em massa de ácido fosfórico e não degasados.	79
FIG.4.26	Curva da tensão de ruptura em função da concentração de agente de cura para polímeros de óleo de soja e girassol (degasados e não degasados).	80
FIG.4.27	Curva da deformação de ruptura em função da concentração de agente de cura para polímeros de óleo de soja e girassol (degasados e não degasados).	81
FIG.4.28	Curva do módulo de elasticidade em função da concentração	

	de agente de cura para polímeros de óleo de soja e girassol (degasados e não degasados).	81
FIG.4.29	Curva tensão-deformação para polímeros de óleo de soja curados com 6% em massa de ácido fosfórico degasados e não degasados.	84
FIG.4.30	Curva tensão-deformação para polímeros de óleo de girassol curados com 6% em massa de ácido fosfórico degasados e não degasados.	84
FIG.4.31	Curva tensão-deformação para polímeros de óleo de soja curados com 5% em massa de ácido fosfórico degasados e não degasados.	85
FIG.4.32	Curva tensão-deformação para polímeros de óleo de girassol curados com 5% em massa de ácido fosfórico degasados e não degasados.	85
FIG.4.33	Curva tensão-deformação para polímeros de óleo de soja curados com 4% em massa de ácido fosfórico degasados e não degasados.	86
FIG.4.34	Curva tensão-deformação para polímeros de óleo de girassol curados com 4% em massa de ácido fosfórico degasados e não degasados.	86
FIG.4.35	Imagens de microscopia eletrônica de varredura com um aumento de 50 vezes, onde: (a) representa a superfície de fratura dos polímeros de óleo de soja degasados e (b) representa a superfície de fratura de polímeros de óleo de soja não degasados.	88
FIG.4.36	Imagens de microscopia eletrônica de varredura com um aumento de 100 vezes, onde: (a) representa a superfície de fratura dos polímeros de óleo de soja degasados e (b) representa a superfície de fratura de polímeros de óleo de soja não degasados.	88

LISTA DE TABELAS

TAB.2.1	Ácidos graxos encontrados nos óleos vegetais [adaptado de FERTIER (2013)].	25
TAB.2.2	Composição química dos óleos vegetais de diferentes fontes [adaptado de FILHO (2006)].	25
TAB.4.1	Temperatura de início de decomposição dos óleos de soja antes e após a epoxidação.	60
TAB.4.2	Temperatura de início de decomposição dos óleos de girassol antes e após a epoxidação.	61
TAB.4.3	Temperatura de início de decomposição dos óleos de soja epoxidado e do polímero de óleo de soja.	68
TAB.4.4	Temperatura de início de decomposição dos óleos de girassol epoxidado e do polímero de óleo de girassol.	69
TAB.4.5	Grau de reticulação dos polímeros de óleo de soja e girassol para diferentes concentrações de ácido fosfórico.	73
TAB.4.6	Dureza Shore D para cada condição.	77
TAB.4.7	Tensão máxima e deformação máxima dos polímeros de óleo de girassol para cada condição.	82

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABREVIATURAS

ABNT	-	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CBPF	-	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
IME	-	Instituto Militar de Engenharia
IMA	-	Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano
IPqM	-	Instituto de Pesquisas da Marinha
UFRJ	-	Universidade Federal do Rio de Janeiro
IF	-	Instituto de Física
UFF	-	Uniersidade Federal Fluminense
TGA	-	Análise Termogravimétrica
XRD	-	Difração de raios X
ASTM	-	American Society for Testing and Materials
OG	-	Óleo de Girassol
OGE	-	Óleo de Girassol Epoxidado
POGE	-	Polímero de Óleo de Girassol Epoxidado
OS	-	Óleo de Soja
OSE	-	Óleo de Soja Epoxidado
POSE	-	Polímero de Óleo de Soja Epoxidado

FTIR	-	Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier
H NMR	-	Ressonância Magnética Nuclear com núcleo de Hidrogênio
SEM	-	Microscopia Eletrônica de Varredura
ROP	-	Polimerização por Abertura de Anel
CP	-	Corpo de Prova
THF	-	Tetrahidrofurano
OVE	-	Óleo Vegetal Epoxidado
ND	-	Não degasado

SÍMBOLOS

m	-	metros
s	-	Segundos
g	-	gramas
Pa	-	Pascal
%	-	Porcentagem

RESUMO

Neste trabalho foi estudado a reação de epoxidação de óleos de soja e girassol e posteriormente a reação de polimerização por abertura de anel desses óleos fazendo uso de ácido fosfórico como agente de cura. Para a reação de epoxidação nos óleos vegetais, foi empregado ácido percarboxílico como agente oxidante afim de produzir grupamentos epóxi. As modificações geradas pela reação de epoxidação foram avaliadas por meio de ensaios físico-químicos (análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR) e ressonância magnética nuclear com núcleo de hidrogênio ($^1\text{H NMR}$)). Os resultados das análises físico-químicas comprovaram a eficácia da reação de epoxidação. Para a reação de polimerização dos óleos vegetais epoxidados, foram empregados 3 concentrações diferentes de agente de cura afim de produzir diferentes níveis de reticulação e averiguar os impactos da reticulação nas propriedades mecânicas do material obtido. Os polímeros também foram submetidos ao processo de degasagem para avaliar o impacto do processamento nas propriedades mecânicas. As modificações geradas pela reação de polimerização foram realizadas por meio de ensaios físico-químicos (análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR), teor de gel e difração de raios X (XRD)), por ensaios mecânicos (dureza Shore D e compressão) e por microscopia eletrônica de varredura (SEM) das superfícies de fratura dos corpos de prova de compressão. As análises físico-químicas realizadas no polímero obtido revelaram que ocorreu a polimerização por abertura de anel, que o material obtido possui reticulação e não possui cristalinidade. Verificou-se que a medida que aumentou-se a concentração de agente de cura, ocorreu um aumento da reticulação. Os ensaios mecânicos revelaram que os materiais que possuem maiores densidades de ligação cruzada, apresentam melhores propriedades em compressão e também foi constatado que os materiais degasados apresentam melhores respostas mecânicas em relação aos não degasados. Esta melhora da propriedade mecânica dos materiais degasados pode estar associado a ausência de vazios no interior do polímero.

ABSTRACT

In this work the epoxidation reaction of soybean and sunflower oils was studied and the polymerization reaction by ring opening of these oils using phosphoric acid as a curing agent was studied. For the epoxidation reaction in the vegetable oils, percarboxylic acid was used as oxidizing agent to produce epoxy groups. The changes generated by the epoxidation reaction were evaluated by physical-chemical tests (thermogravimetric analysis (TGA), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and nuclear magnetic resonance with hydrogen nucleus (H-NMR)). The results of the physico-chemical analyzes proved the effectiveness of the epoxidation reaction. For the polymerization reaction of the epoxidized vegetable oils, 3 different concentrations of curing agent were used in order to produce different levels of crosslinking and to ascertain the impacts of the crosslinking on the mechanical properties of the obtained material. The polymers were also subjected to the degasification process to evaluate the impact of the processing on the mechanical properties. The changes generated by the polymerization reaction were carried out by physicochemical tests (thermogravimetric analysis (TGA), infrared spectroscopy with Fourier transform (FTIR), gel content and X-ray diffraction (XRD) by mechanical tests (Shore D hardness and compression) and by scanning electron microscopy (SEM) of the fracture surfaces of the compression specimens. The physico-chemical analyzes carried out on the obtained polymer revealed that the ring-opening polymerization occurred, that the obtained material has crosslinking and has no crystallinity. It was found that as the concentration of curing agent was increased, crosslinking increased. The mechanical tests revealed that the materials that have higher densities of cross-linking, present better properties in compression and also it was found that the materials degasados have better mechanical responses in relation to the non-degasados. This improvement in the mechanical properties of the degased materials may be associated with the absence of voids inside the polymer.

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Atualmente, devido a preocupação com a escassez de recursos naturais e problemas ambientais, o desenvolvimento de materiais utilizando recursos renováveis tem impulsionado a pesquisa em vários setores da indústria. Esta preocupação tem direcionado a substituição de materiais poliméricos a base de petróleo, ou seja por uma fonte não renovável, como por exemplo as resinas epóxi, por materiais polimerizados através de fontes naturais renováveis tais como óleos vegetais. Os materiais poliméricos utilizados na indústria eletrônica, automobilística, aeroespacial entre outras [KUMAR (2017)] produzidos através, por exemplo, do monômero diglicil éter bisfenol A (DGBEA) obtido do petróleo foi extensivamente utilizado devido as suas grandes vantagens quando comparadas a outros materiais, como por exemplo, fácil processamento, resistência a degradação física e química, baixo custo etc [ZHANG (2017)]. Todavia esses materiais podem gerar resíduos que não possuem biodegradabilidade, os quais causam significativos impactos no meio ambiente. Para reduzir esses impactos, técnicas de polimerização com matérias primas naturais não poluentes e renováveis vêm sendo estudadas ao longo dos anos [LEVENEUR (2014)].

Processos ecologicamente corretos, tais como o uso de biomassa em processos químicos tem se tornado prioridade no desenvolvimento científico e tecnológico [AGUILERA (2016)]. Devido a esta conscientização sobre as questões ambientais, as pesquisas vem concentrando esforços no emprego de uma grande variedade de matérias-primas naturais e renováveis (onde os óleos vegetais são as matérias-primas mais populares) em várias áreas de síntese e modificação de materiais poliméricos [SIENKIEWICZ (2016)].

Os óleos vegetais apresentam complexas misturas de diversos ésteres e ácidos

graxos, que constituem as moléculas de triglicerídeos [JIN (2015)]. O comprimento da cadeia dos ácidos graxos se encontra, geralmente, na faixa de C12-C24, a qual varia de acordo com a oleaginosa e possui importante papel nas propriedades do óleo vegetal. A reatividade das moléculas de triglicerídeos depende do tipo de ácido graxo existente na molécula e da quantidade de suas ligações duplas. Antes de serem utilizados como base para síntese de polímeros, as moléculas de triglicerídeos necessitam passar por reações químicas com a finalidade de transformar a dupla ligação em grupos químicos mais reativos, tais como: grupos epóxido, hidroxilas, acrilatos. A epoxidação dos óleos vegetais é um tipo de reação que ocorre entre a dupla ligação existente na molécula de triglicerídeo com um oxigênio ativo presente na molécula do ácido percarboxílico, gerando a conversão da instauração em um grupamento de epóxido.

O uso de óleo vegetal epoxidado pode ser encarado como uma estratégia interessante para síntese de polímeros ecologicamente corretos [SHAARANI (2017)]. Portanto, as moléculas de triglicerídeos com o grupamento epóxido podem produzir polímeros através da reação com determinados agentes de cura, tais como aminas, ácidos e amidas [SHARMIN (2015)]. Ligações cruzadas produzidas entre as cadeias moleculares dos óleos vegetais, devido aos hidrogênios ativos existentes nos agentes de cura que promovem a abertura do anel oxirânico (Ring Opening Polymerization), geram um polímero termofixo [KIM (2013)].

Os óleos vegetais epoxidados (OVEs) são industrialmente viáveis devido a sua abundância na natureza, bem como seu baixo custo de produção. Os materiais poliméricos, tais como poliésteres, poliuretanas e resinas epóxi, assim como álcoois e glicóis podem ser produzidos através dos OVEs por conta da alta reatividade do seu grupamento epóxi.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é a síntese de um polímero termorrígido a base de óleos vegetais, de soja e girassol. Com isso espera-se:

- a) Epoxidar óleos vegetais de diferentes fontes (soja e girassol);
- b) produzir polímeros a base de óleos vegetais epoxidados via abertura de anel empregando ácido fosfórico como agente de cura;
- c) avaliar as propriedades térmicas dos polímeros produzidos em comparação com os óleos vegetais puro e os óleos vegetais epoxidados através da técnica de TGA;
- d) verificar a morfologia da superfície de fratura dos polímeros degasados e não degasados obtidos;
- e) caracterizar os grupos funcionais e fases presentes através das técnicas de FTIR e XRD;
- f) avaliar as propriedades mecânicas em compressão dos polímeros obtidos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIOMASSA

Biomassa é um termo global aplicado para identificar matéria orgânica que constituem os seres vivos, como por exemplo árvores, algas, produtos agrícolas entre outros. O estudo deste recurso tem despertado a atenção do mundo inteiro pela capacidade de gerar produtos químicos semelhantes aos da indústria petroquímica. A manufatura de produtos químicos orgânicos teve início com a produção de carvão e álcool na indústria da fermentação, mas com o passar do tempo, o petróleo e o gás natural se tornaram as principais fontes para obtenção desses produtos. Atualmente, cerca de 90% dos produtos químicos orgânicos são produzidos a partir do petróleo e do gás natural. No entanto, com o aumento progressivo do preço dos combustíveis fósseis bem como a diminuição das reservas petrolíferas, a indústria química vem procurando alternativas viáveis de matéria prima [ASHTER (2018)].

O estudo de biomassas tem proporcionado gradualmente o desenvolvimento de alternativas sustentáveis através de estudos na área de bioenergia e biomateriais. No setor de bioenergia, são empregadas tecnologias baseadas em energia eólica, solar, geotérmica e biomassa na produção de biocombustíveis. No setor de biomateriais, há uma tendência na substituição de materiais de fonte fóssil por materiais baseados em biomassa que são obtidos através de tecnologias de conversão como a fermentação e processamento de lignina [SCHIPFER (2017)].

As tecnologias de conversão de biomassa tem viabilizado a produção de matérias primas para produção de materiais sustentáveis. O açúcar, amido, biomassa lignocelulósica e óleos vegetais são exemplos de matérias primas que tem sido empregados na produção de materiais poliméricos. Atualmente as tecnologias de conversão que são empregadas em biomassas para produção desses materiais são: modificação

direta de polímeros naturais, fermentação, polimerização de óleos epoxidados e hidroxilados, e conversão catalítica. A Figura 2.1 demonstra algumas rotas de produção de polímeros e de compostos químicos que podem ser posteriormente polimerizado a partir de biomassas [GERSSEN-GONDELACH (2014)].

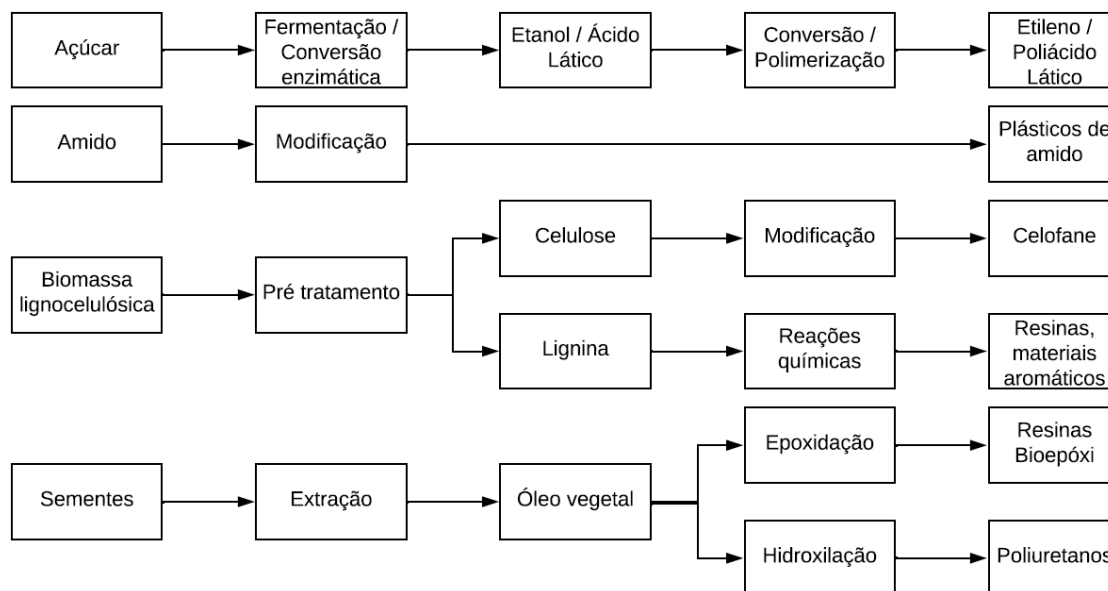


FIG. 2.1: Possíveis rotas de obtenção de polímeros e produtos químicos a partir de biomassa [adaptado de GERSSEN-GONDELACH (2014)].

Os óleos vegetais produzidos para fins alimentícios, vem expandindo sua contribuição com novos produtos de biomassa oleaginosa [CAULLET (2015)]. Estes possuem diversas aplicações, tais como lubrificantes, combustíveis, plastificantes e outros tipos de aditivos para materiais poliméricos. As oleaginosas, quando previamente modificadas, são empregadas no preparo de polímeros. A modificação da molécula de triglicerídeo é uma estratégia fundamental para a etapa de polimerização [GOBIN (2015)].

2.2 ÓLEOS VEGETAIS

Os óleos vegetais são obtidos de plantas ou de sementes como por exemplo, algodão, milho, soja, girassol. O óleo pode ser extraído por métodos de extração

mecânica, solvente ou enzimático. Antes do processo de extração as sementes passam por uma lavagem e posterior secagem. Após o processo de extração do óleo, o material obtido é denominado como óleo bruto filtrado. O óleo bruto obtido é submetido a um refinamento para comercialização [DABI (2019)].

A produção mundial de óleos vegetais aumenta a cada ano com a finalidade de atender a crescente demanda pelos recursos ecológicos renováveis. Os óleos são constituídos por moléculas de triglicerídeos que são ésteres formados através da reação de policondensação entre uma moléculas de glicerol e três moléculas de ácidos graxos como ilustrado na Figura 2.2 [KARAK (2012)].

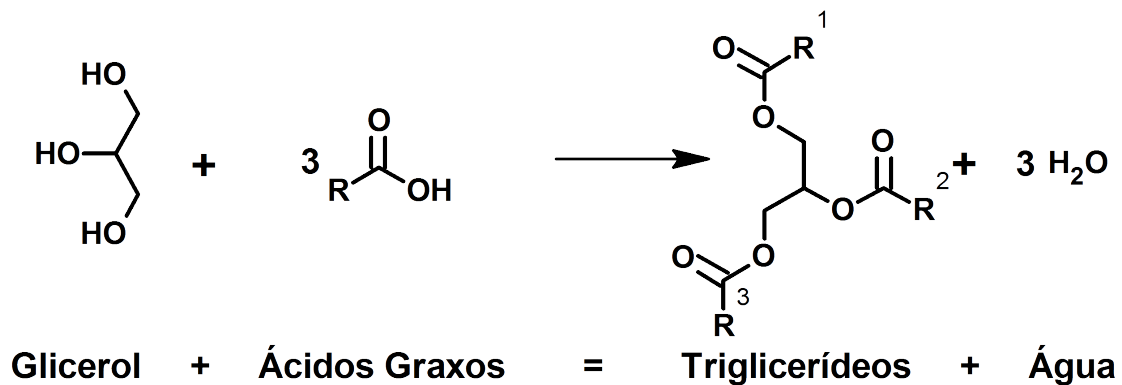


FIG. 2.2: Formação da molécula de triglicerídeo [adaptado de GUPTA (2017)].

A síntese dessas moléculas depende da interação química entre as hidroxilas existentes na molécula de glicerol e das carboxilas existentes nos ácidos graxos. Quando apenas uma hidroxila existente no glicerol reage com um único ácido graxo, será formado o monoglicerídeo. Os diglicerídeos são formados a partir da reação entre duas hidroxilas existentes na molécula de glicerol e dois ácidos graxos, e os triglicerídeos são obtidos a partir da reação das três hidroxilas do glicerol com três ácidos graxos, como ilustra a Figura 2.3. Nesta reação ocorre a formação de água como subproduto [GUPTA (2017)].

Os ácidos graxos são um conjunto de ácidos orgânicos que constituem a molécula de triglicerídeo. Estes ácidos possuem cerca de 4 a 22 átomos de carbono em sua estrutura e são lineares. Os ácidos graxos podem ser classificados de acordo com a

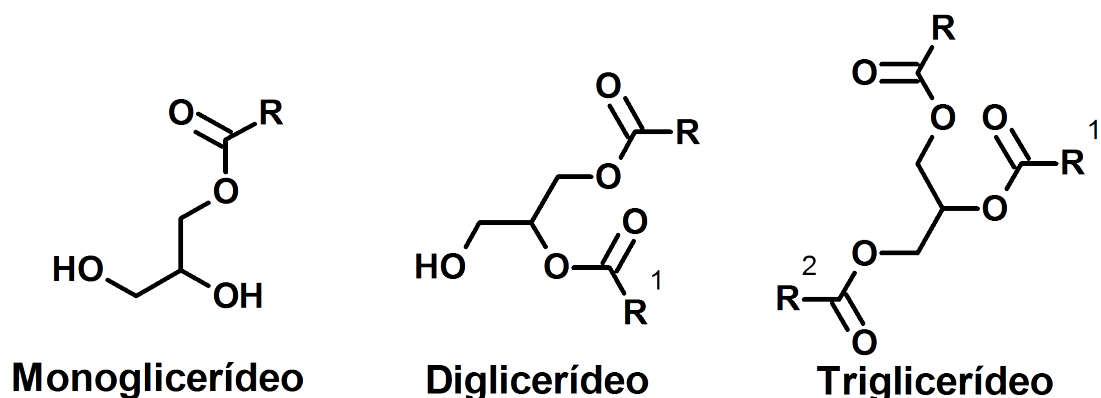


FIG. 2.3: Estruturas do Mono, Di e triglicerídeos [adaptado de GUPTA (2017)].

quantidade de carbonos. Se o ácido graxo possuir de 4 a 8 átomos de carbono, ele será classificado como ácido de cadeia curta, se possuir cerca de 10 a 12 átomos de carbono, será classificado como cadeia média, e será designado como cadeia longa se possuir 14 ou mais átomos de carbono [GUPTA (2017)].

Estes ácidos orgânicos podem ser classificados de acordo com suas ligações químicas. Os ácidos graxos que apresentam dupla ligação entre os átomos de carbono, são denominados insaturados, e os que não apresentam esse tipo de ligação são os ácidos graxos saturados como ilustrado na Figura 2.4 . Os ácidos graxos insaturados podem apresentar isomeria cis e trans como demonstrado na Figura 2.5.

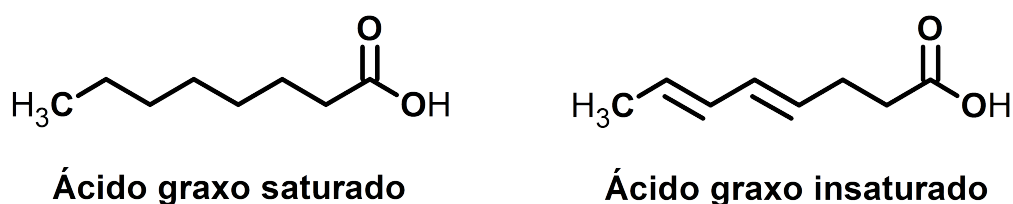
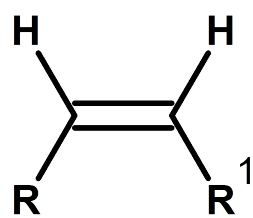
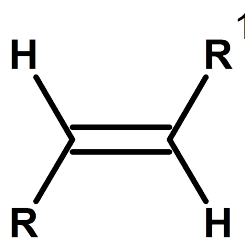


FIG. 2.4: Ácido graxo saturado e insaturado [adaptado de GUPTA (2017)].

A composição dos ácidos graxos pode variar de acordo com o tipo de semente de onde o óleo é extraído. Os óleos vegetais mais comuns no Brasil como por exemplo soja, girassol e canola, contêm quantidades significativas de ácido palmítico,



Isomeria Cis

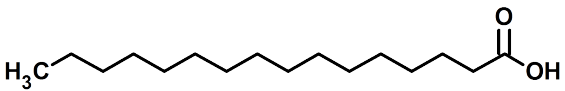
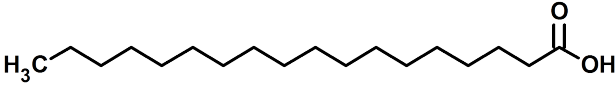
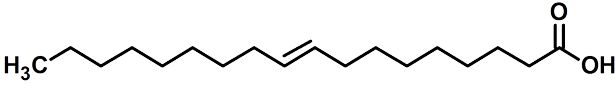
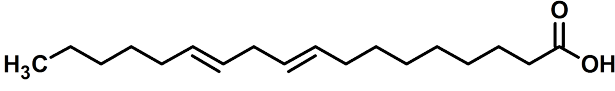
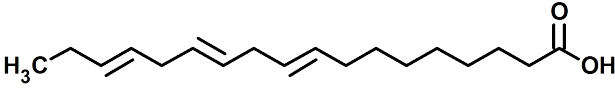
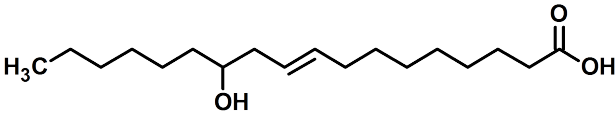
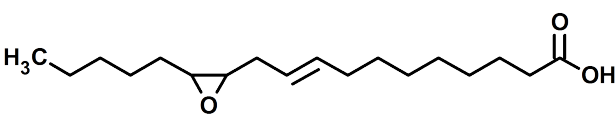


Isomeria Trans

FIG. 2.5: Isomeria de ácidos graxos insaturados [adaptado de GUPTA (2017)].

esteárico, oleico, linoleico e ácidos linolênicos [JOHN (2019)]. Alguns óleos vegetais menos comuns são compostos por ácidos que possuem grupamentos químicos peculiares como por exemplo o epóxi e a hidroxila. Os óleos de Vernônia são naturalmente epoxidados e são constituídos pelos ácidos vernólicos. Os óleos de mamona são naturalmente hidroxilados e são constituídos pelos ácidos ricinoleicos [FERTIER (2013)]. Os ácidos graxos e suas estruturas químicas podem ser observadas na Tabela 2.1. A Tabela 2.2 ilustra a composição química de alguns óleos vegetais de acordo com sua fonte.

TAB. 2.1: Ácidos graxos encontrados nos óleos vegetais [adaptado de FERTIER (2013)].

Ácido graxo	Estrutura
Ácido palmítico (16:0)	
Ácido esteárico (18:0)	
Ácido oleico (18:1)	
Ácido linoleico (18:2)	
Ácido linolênico (18:3)	
Ácido ricinoleico (18:1, -OH)	
Ácido vernólico (18:1, Epoxi)	

TAB. 2.2: Composição química dos óleos vegetais de diferentes fontes [adaptado de FILHO (2006)].

Ácido graxo	Óleo de soja	Óleo de girassol	Óleo de canola	Óleo de milho
Ácido mirístico	0,1	0	0	0
Ácido palmítico	10,5	4	5,1	11,5
Ácido esteárico	3,2	6	2,2	2,2
Ácido oleico	23,3	25,4	57,7	26,6
Ácido linoleico	60	62,6	22,5	58,7
Ácido linolênico	8,3	1	6,9	0,8
Ácido araquídico	0,2	0	0	0,2
Ácido gadolênico	0,9	0	0	0

Com relação a estrutura dos ácidos graxos insaturados que podem constituir a molécula de triglicerídeo , podem ser classificados em secantes, semi secantes e não secantes. Estas características das insaturações podem ser avaliadas e quantificadas por meio da determinação do índice de iodo [LEE (2019)]. Os óleos vegetais que possuem o índice de iodo inferior a 125 mg de iodo por grama de amostra é classificado como não secante. Os óleos que apresentam índice de iodo superior a 125 mg de iodo por grama de amostra e inferior a 140 mg de iodo por grama de amostra são classificados como semi secante. Os óleos secantes possuem índice de iodo superiores a 140 mg de iodo por grama de amostra [FERTIER (2013)]. A presença das insaturações nos óleos vegetais, permitem que o material, do ponto de vista químico, sejam um pouco mais reativo, podendo sofrer modificações químicas, como por exemplo a hidroxilação, maleinização, hidroxihalogenação e epoxidação, afim de potencializar sua reatividade para posterior polimerização como pode ser visto na Figura 2.6. [ATAEI (2019)] [SHAARANI (2017)].

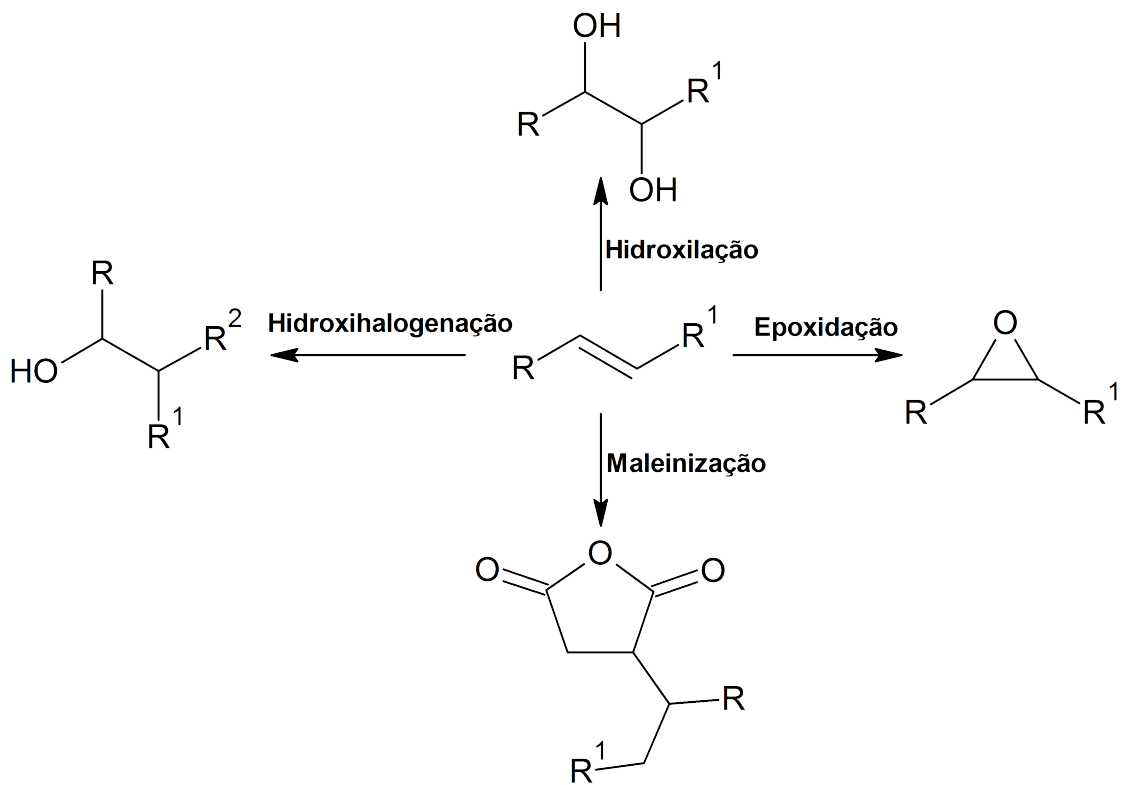


FIG. 2.6: Reações químicas que podem ocorrer nas posições de insaturação de uma molécula de triglicerídeo [adaptado de SHAARANI (2017)].

2.3 EPOXIDAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

A reação de epoxidação consiste na interação de duplas ligações existentes entre dois átomos de carbono com um oxigênio ativo (Oxidação), resultando em um grupamento funcional químico conhecido como epóxido como mostra a Figura 2.7. Essa reação geralmente envolve uma base olefínica com peróxido de hidrogênio na presença de ácidos carboxílicos [MCNUTT (2016)].

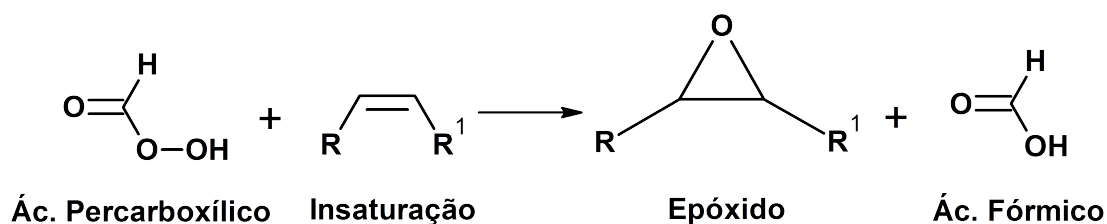


FIG. 2.7: Reação de epoxidação [adaptado de MCNUTT (2016)].

A oxidação Prileshajev é a técnica de epoxidação dos óleos vegetais mais utilizada. Esta reação ocorre nas posições de insaturações existentes nos ácidos graxos da molécula de triglicerídeo, como demonstrado na Figura 2.8 e é extremamente exotérmica. Os ácidos carboxílicos mais usados nesta técnica são o ácido fórmico e o ácido acético. Os experimentos realizados com o ácido fórmico são mais exotérmicos do que aqueles realizados com o ácido acético [LEVENEUR (2014)].

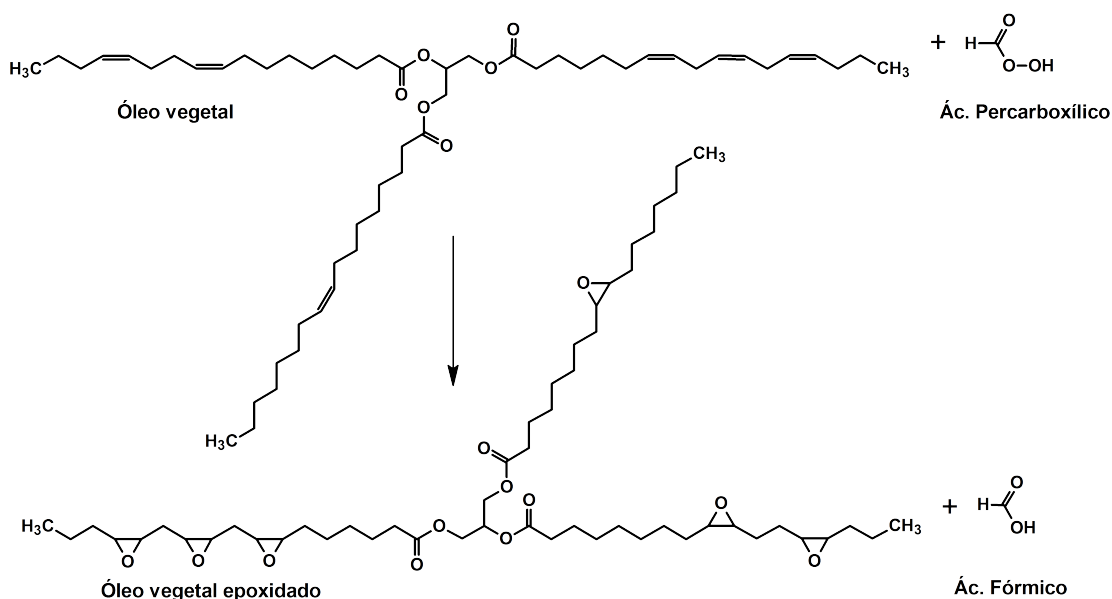


FIG. 2.8: Reação de epoxidação em um óleo vegetal [adaptado de LEVENEUR (2014)].

Os óleos vegetais de diferentes fontes (oleaginosas) podem ser oxidados nas posições de insaturações da cadeia carbônica por meio de diferentes métodos de epoxidação. As técnicas de epoxidação mais empregadas por pesquisadores na atualidade são: epoxidação com ácidos percarboxílicos, epoxidação por catalizador metálico e epoxidação via halohidrinás [AGUILERA (2016)].

2.3.1 EPOXIDAÇÃO POR ÁCIDOS PERCARBOXÍLICOS

Este método de epoxidação ocorre com a adição do peróxido de hidrogênio concentrado e um ácido carboxílico específico que ao entrar em contato com a dupla ligação de determinados tipos de ácidos graxos existentes na molécula de triglicerídeo, forma o grupo epóxi. A epoxidação por ácidos percarboxílicos é obtida através de duas reações consecutivas. Na primeira etapa da reação ocorre a formação do ácido e na segunda ocorre o contato do ácido percarboxílico com o material insaturado como demonstrado na Figura 2.9. A epoxidação é uma reação exotérmica [SINGH (2017)].

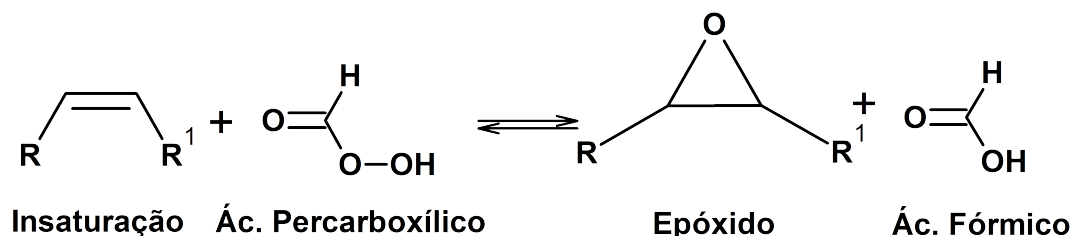
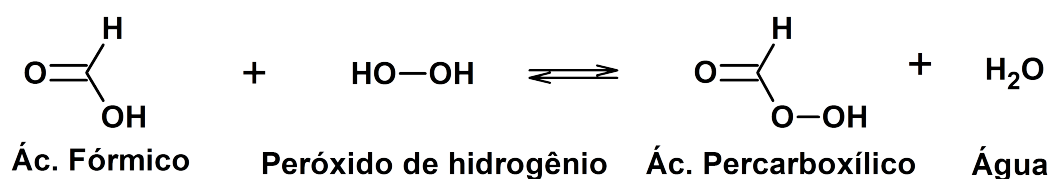


FIG. 2.9: Mecanismo de epoxidação por ácido percarboxílico [adaptado de SINGH (2012)].

2.3.2 EPOXIDAÇÃO POR CATALISADOR METÁLICO

A catálise na reação de oxidação é um importante campo nas pesquisas de sínteses orgânicas gerando numerosas aplicações industriais. O peróxido de hidrogênio é um dos melhores oxidantes, apresentam solubilidade em água e em muitos solventes orgânicos. A oxidação que utiliza o peróxido de hidrogênio juntamente com sistemas catalíticos de alguns metais com baixa toxicidade, como o ferro e o manganês, vem sendo empregado em reações de epoxidação [SROUR (2013)]. Entre os metais que vem sendo empregados na catálise da epoxidação de olefinas não-funcionalizadas estão o Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Au e Ag [VONHOLLEBEN (1997)].

Zeólitas que contem alguns desses metais tem sido utilizadas como adsorventes para purificação de gases e como trocadores iônicos, mas são úteis como catalisadores no processo de refino do petróleo e no processo de síntese orgânica. A eficiência das zeólitas em catálise se deve a algumas características peculiares desses materiais. Zeólitas possuem: (i) alta área superficial e elevada capacidade de adsorção; (ii) propriedades de adsorção que variam num amplo espectro desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas; (iii) uma estrutura que permite a

criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada; (iv) tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas das matérias-primas usadas na indústria; e (v) uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma, seletividade de reagente, de produto e de estado de transição [LUNA (2001)].

2.3.3 EPOXIDAÇÃO VIA HALOIDRINAS

Uma outra alternativa quem vem sendo estudada é a obtenção de epóxidos via haloidrinas. A obtenção de compostos químicos epoxidados via haloidrina podem ocorrer em duas etapas distintas, onde no primeiro momento ocorre um tipo específico de oxidação dos alcenos onde ocorre uma reação da insaturação, formando uma ligação com um halogênio e com uma hidroxila. O produto gerado dessa reação é também conhecido como halo álcool (haloidrina) [SMITH (2017)].

Esta primeira etapa pode ocorrer com o auxílio de agentes biológicos, como por exemplo enzimas, como pode ocorrer por meios químicos, onde os alcenos em contato com a água e com o auxílio de alguns catalisadores formam haloidrinas [TALSI (2012)]. As haloperoxidases são as enzimas que são amplamente aplicadas para a formação de haloidrinas por meios biológicos [HWANG (2010)]. Para a formação dos epóxidos, as haloidrinas são submetidas a uma reação com produtos de caráter básico em meio aquoso onde ocorrerá uma substituição nucleofílica intramolecular, gerando grupamento epoxidicos. A Figura 2.10 representa uma reação de epoxidação via haloidrinas por agentes biológicos.

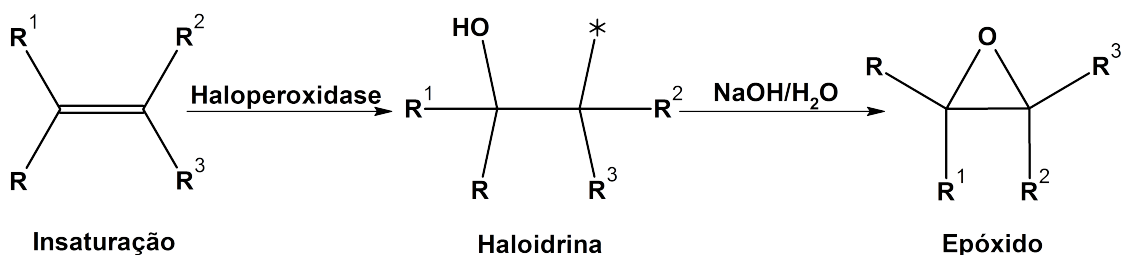


FIG. 2.10: Epoxidação de olefinas via haloidrina [adaptado de HWANG (2010)].

2.4 MECANISMOS DE POLIMERIZAÇÃO

Os polímeros podem ser classificados de acordo com o tipo de reação envolvida na sua formação. Estas reações de polimerização podem ocorrer através da adição, condensação ou por polimerização via abertura de anel (ROP) [EBEWELE (2000)].

Para a polimerização por condensação, ocorrem sucessivas reações de grupos funcionais existentes nos monômeros iniciais, aumentando o tamanho das moléculas até estas atingirem o tamanho de uma macromolécula. Ocorre a liberação de moléculas de baixa massa molar, como subprodutos [CANEVAROLO (2002)]. Esta polimerização ocorre normalmente pelas reações de grupos funcionais como por exemplo, hidroxilas e carboxilas, isocianatos e hidroxilas, produzindo reações de esterificação, amidação, formação de uretanos entre outros como ilustrado na Figura 2.11. Todas as polimerizações por condensação se dividem em dois grupos, dependendo do tipo de monômero que será utilizado. O primeiro tipo envolve dois monômeros bifuncionais e/ou polifuncionais diferentes onde cada monômero possui apenas um tipo de grupo funcional. O segundo envolve um único monômero contendo os dois tipos de grupos funcionais [ODIAN (2004)].

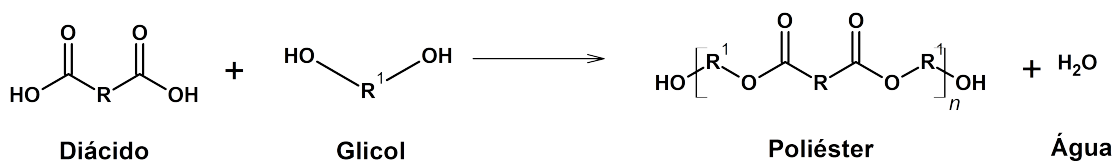


FIG. 2.11: Processo de polimerização por condensação [adaptado de CANEVAROLO (2002)].

A polimerização por adição ocorre através da reação em cadeia, através da iniciação, propagação e terminação. E todas estas etapas apresentam velocidades e mecanismos diferentes [MANO (1999)]. A reação de polimerização por adição pode ser vista na Figura 2.12.

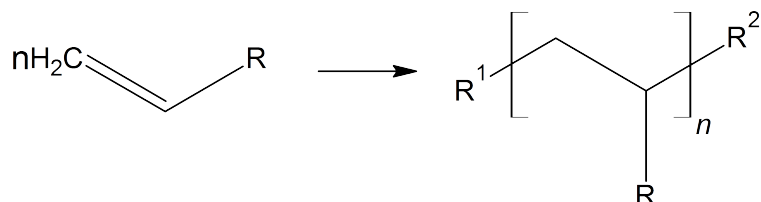


FIG. 2.12: Esquema de polimerização por adição [adaptado de CANEVAROLO (2002)].

A polimerização por abertura de anel é uma polimerização que consiste na abertura de cadeias cíclicas, consistindo em uma sequência de iniciação, propagação e terminação. Este tipo de polimerização requer um caminho cinético que favoreça a abertura de anel. Um fator que favorece a cinética de polimerização em cadeias cíclicas, é a presença de um heteroátomo em sua estrutura. A presença de um heteroátomo no anel fornece um local para ataque nucleofílico ou eletrofílico por uma espécie iniciadora, resultando em iniciação e subsequente propagação e polimerização pela abertura do anel como pode ser visto na Figura 2.13 [ODIAN (2004)].

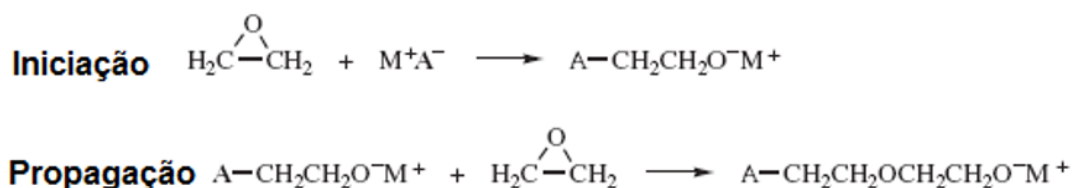


FIG. 2.13: Esquema de polimerização por abertura de anel [adaptado de ODIAN (2004)].

2.5 REAÇÃO DE ÓLEO VEGETAL EPOXIDADO

Devido à sua disponibilidade, biodegradabilidade inerente e baixo preço, os óleos vegetais tornaram-se objetos de interesse de pesquisas acadêmicas e industriais como matéria prima para a produção de materiais poliméricos [MIAO (2014)].

A maioria dos óleos vegetais carece de alguma modificação química antes de serem usados como monômeros para a síntese de polímeros. Através da oxidação Prileshajev, que ocorre nas insaturações das moléculas de triglicerídeos, surgem rotas de síntese semelhantes às aplicadas para polímeros petroquímicos [ZHANG (2017)]. Os ácidos graxo modificados são utilizados como matérias-primas renováveis para preparação e modificação de polímeros, tais como: poliésteres, poliamidas, poliuretanos [SIENKIEWICZ (2016)].

2.5.1 POLIURETANOS

O Poliuretano representa um conjunto de importantes produtos com diferentes estruturas macromoleculares. O mercado de poliuretano pode ser segmentado em três grandes conjuntos de produtos: espumas flexíveis, espumas rígidas e materiais não porosos. Esta divisão está associada à densidade e rigidez do poliuretano. Esses materiais não porosos encontram aplicações em revestimentos, adesivos e vedantes. As espumas rígidas são usadas principalmente como painéis de isolamento para construção, enquanto as espumas flexíveis encontram aplicações em colchões, sofás e bancos [CORNILLE (2017)].

Este tipo de polímero é obtido através da reação de poliadição de um poliisocianato (geralmente um di-isocianato) e de polióis como mostrado na Figura 2.14. Para atender as exigências de desempenho para alguma aplicação específica, os polímeros resultantes são conformados com a seleção dos reagentes adequados e com estequiometrias adequadas. A escolha do polioliol geralmente determina as propriedades do poliuretano sintetizado devido a ampla variedade de polióis [ZHANG (2017)].

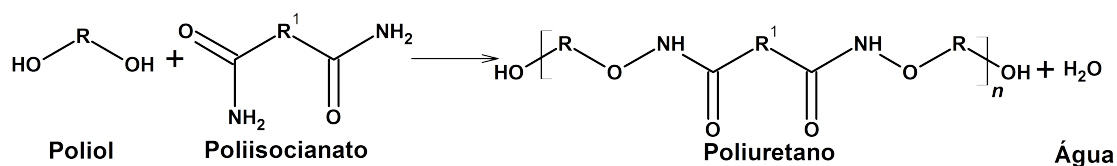


FIG. 2.14: Síntese de poliuretano [adaptado de ODIAN (2004)].

Os polióis epoxidados (obtidos através da epoxidação do óleo vegetal e posterior abertura do grupamento epoxídico) tem encontrado utilidade para a síntese de poliuretanos. Por motivos de controle como a composição do óleo vegetal, reagentes que proporcionam a abertura do anel oxirano e o grau de epoxidação do óleo vegetal, podem ser produzidos polióis e poliuretanos com diversas propriedades. O processo de síntese para este polímero possui duas etapas envolvendo, em primeiro lugar, a conversão de óleos vegetais epoxidados em polióis e a posterior reação do polioliol com isocianato [FOURATI (2017)].

As rotas de obtenção de polióis à base de óleo vegetal são apresentados através de reações como a ozonólise, hidroformilação, oxidação fotoquímica, epoxidação seguida de reações de abertura de anel. A principal forma de obtenção de polioliol é através da abertura de anel do grupamento epoxidídico com reagentes que promovem essa interação como, por exemplo, água, álcool, ácidos, entre outros como ilustrado na Figura 2.15 [FOURATI (2017)].

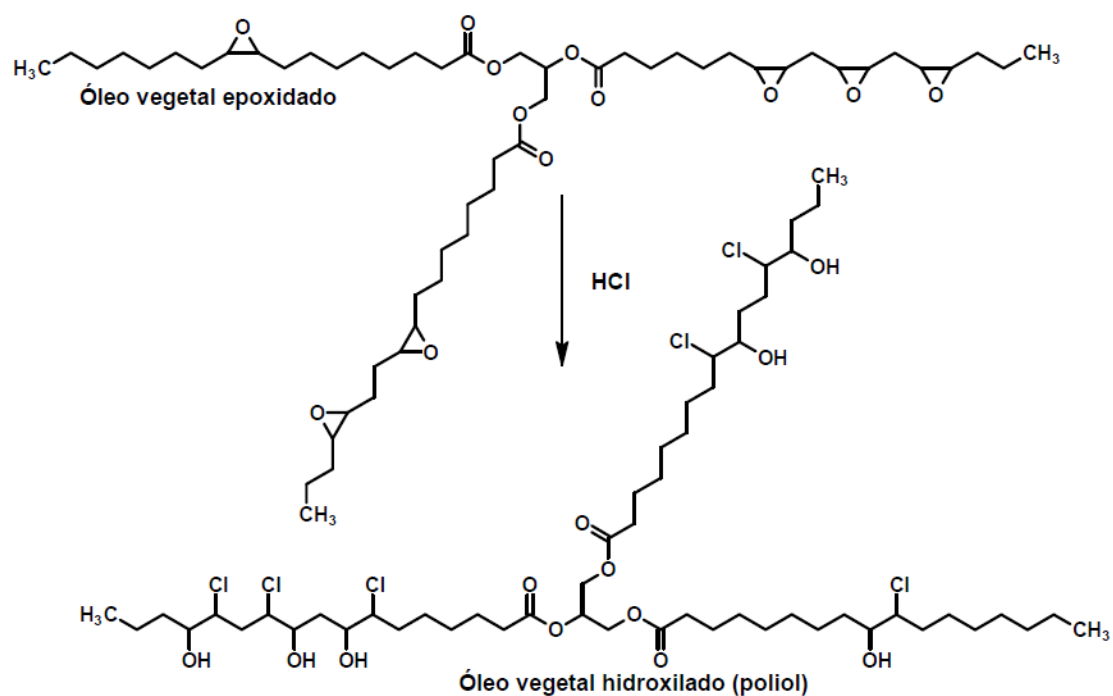


FIG. 2.15: Obtenção de poliól por abertura do grupamento epóxido [adaptado de GARRISON (2014)].

Os polióis provenientes de cadeias de óleos vegetais alifáticos são utilizados na síntese de polióis com trechos amorfos, conferindo ao poliuretano resultante uma característica flexível. Os tipos de isocianatos que são empregados na reação, conferem uma resistência mecânica maior ao produto [ZHANG (2017)]. Após a obtenção do poliól de óleos vegetais, é reagido com diisocianatos para a formação de poliuretanos [LIANG (2018)] como pode ser visto na Figura 2.16 .

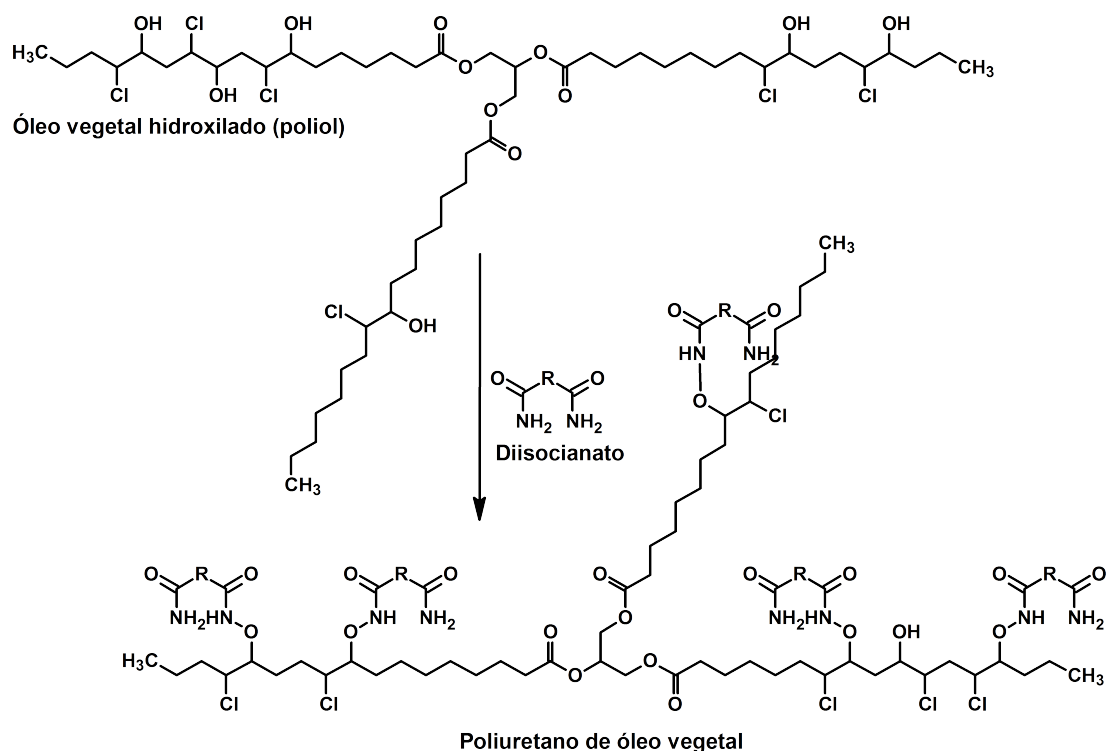


FIG. 2.16: Obtenção de poliuretanos a partir de óleos vegetais [adaptado de GARRISON (2014)].

2.5.2 RESINAS EPÓXI

As resinas epóxi são polímeros termorrígidos, que interagem com uma ampla variedade de reagentes que promovem a cura [JIN (2015)]. Quimicamente, as resinas epoxídicas possuem um ou mais grupos epóxido ao longo da cadeia carbônica. Para a síntese de polímeros, tanto a resina epóxi quanto o agente de cura devem possuir pelo menos dois grupamentos químicos (bi funcionalidade) onde podem ocorrer a reação [DUPUIS (2017)].

O diglicil éter de bisfenol A (DGEBA) representa quase 90% de todas as resinas epóxi comerciais no mundo. Estas resinas apresentam dois grupos funcionais em sua cadeia e são obtidas através da interação química entre a epicloridrina e o bisfenol A como pode ser observado na Figura 2.17. O bisfenol A tem chamado atenção devido ao risco que envolve o manuseio desse reagente [DUPUIS (2017)].

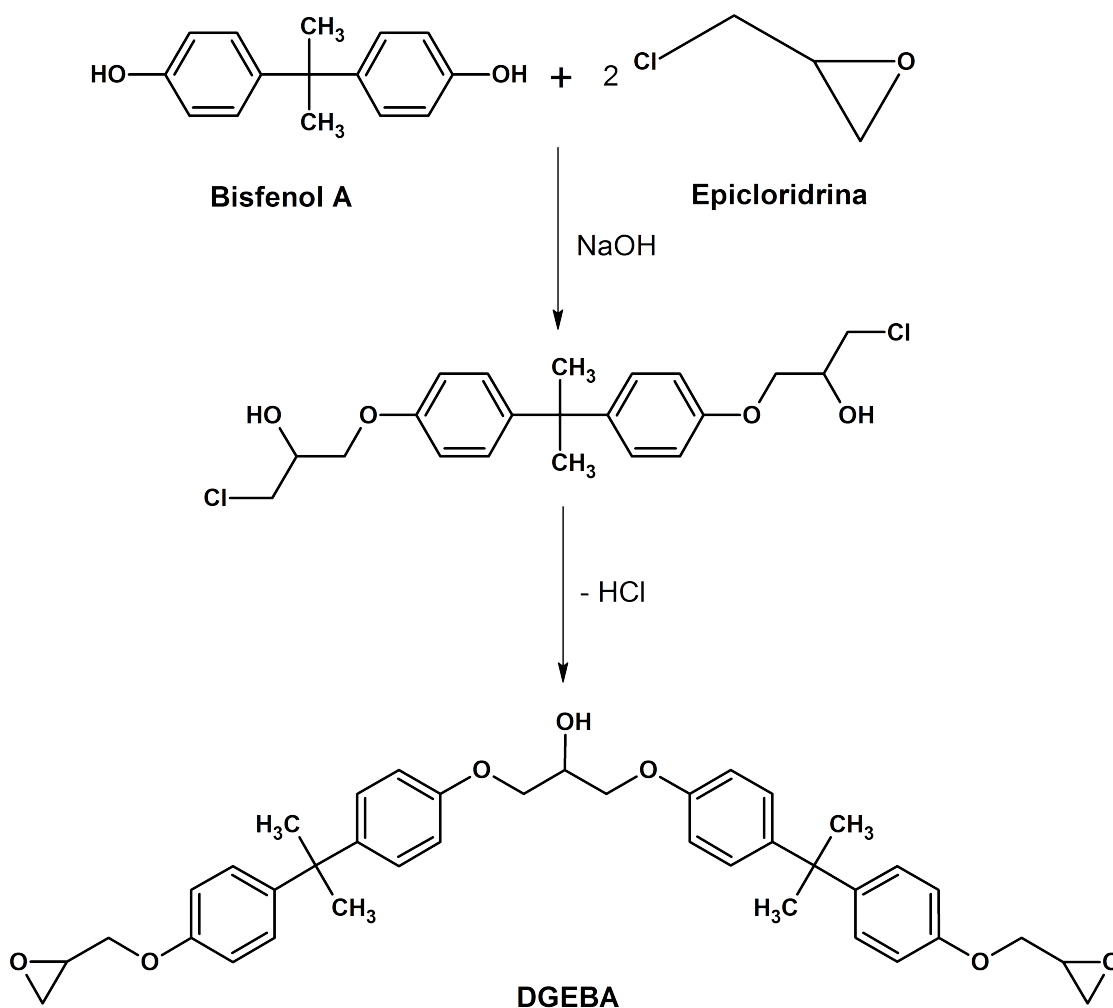


FIG. 2.17: Reação de obtenção de DGEBA [adaptado de DUPUIS (2017)].

Diversos estudos demonstram que a exposição ao Bisfenol A leva à altas ocorrências de abortos espontâneos, hiperplasia endometrial, síndrome dos ovários policísticos e infertilidade. Doenças como a obesidade, algumas doenças cardíacas, câncer de mama e diabetes também estão associados ao manuseio do Bisfenol A oferecendo um grande risco a saúde a todos que trabalham com este tipo de material [PANG (2019).]

O bisfenol A pode ser sintetizado através da reação entre fenol e cetona na proporção de 2:1 como exposto na Figura 2.18. A disponibilidade do fenol e da

cetona é abrangente e a síntese de bisfenol A é industrialmente viável podendo ser produzido em larga escala, fornecendo um excelente intermediário para a produção de materiais poliméricos [BRYDSON (1989)].

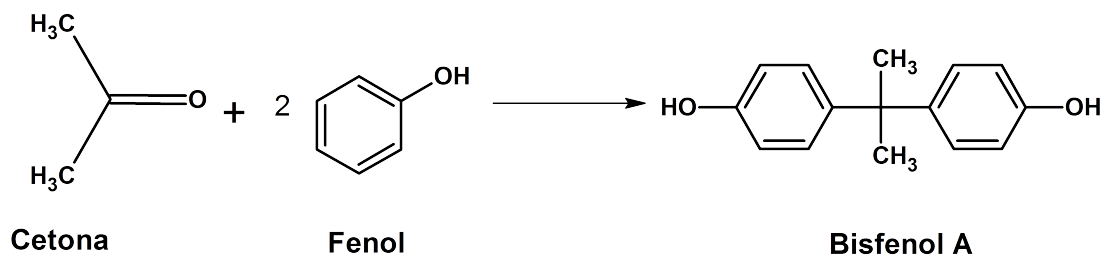


FIG. 2.18: Reação de obtenção de Bisfenol A [adaptado de BRYDSON (1989)].

Com o propósito de obter resinas com melhores propriedades em relação ao DGEBA visando aplicações de alta performance na indústria aeroespacial, promovesse o aumento da funcionalidade da molécula através da inserção de grupos epóxidos dando origem as resinas polifuncionais. Essas resinas podem ser observadas na Figura 2.19.

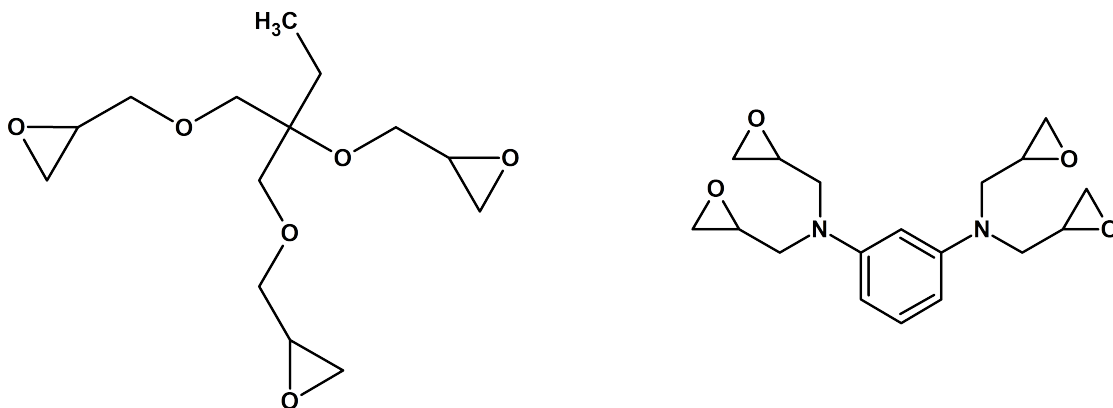


FIG. 2.19: Resinas epóxi polifuncional [adaptado de RATNA (2009)].

No entanto, estas resinas se mostram nocivas a saúde humana e ao meio ambiente. Pesquisadores iniciaram estudos no desenvolvimento de resinas epóxi de fontes naturais. Os óleos vegetais epoxidados (OVEs) são potenciais candidatos na obtenção de polímeros. Esses óleos podem apresentar diversos grupamen-

tos epoxídico e podem sofrer reação de polimerização via abertura de anel com reagentes químicos que possuem hidrogênios ativos que funcionam como agentes de cura [SAHOO (2018)]. A Figura 2.20 ilustra uma reação de obtenção de polímero à base de óleo epoxidado (Resina bioepóxi).

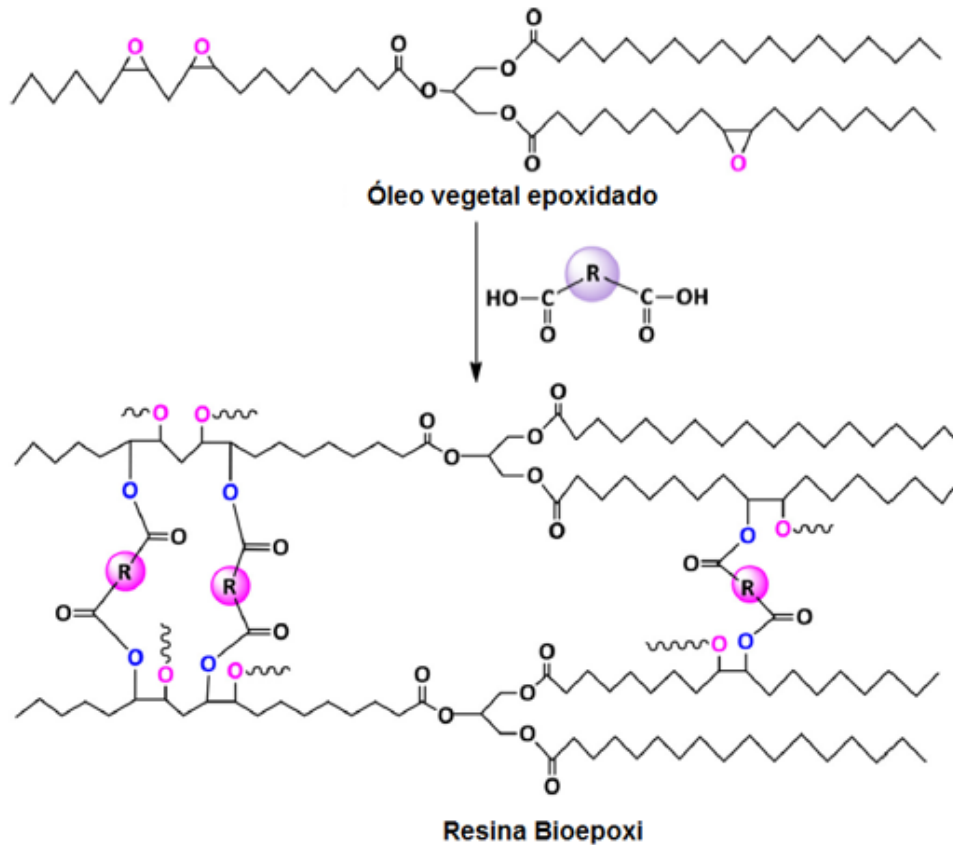


FIG. 2.20: Obtenção de resina bioepóxi [adaptado de PAWAR (2016)].

A conversão de resinas epóxi do estado líquido para o estado sólido pode ocorrer através de mecanismos de reação conhecidas como reticulação [BROSTOW (2014)]. Devido a versatilidade das resinas epoxídicas, as mesmas podem passar por processos reacionais que corroboram para a formação de um material polimérico termorrígido (cura). O processo de cura das resinas pode ser efetuado por meio de uma gama de reações químicas com diferentes condições. A escolha dos agentes de cura, também conhecidos como “endurecedores”, irá depender das aplicações e das

condições de cura do polímero. A reação de polimerização ocorre através da abertura do grupamento epóxido gerada pela atuação dos agentes de cura, promovendo um ataque nucleofílico no anel oxirano. As reações são do tipo adição, portanto nenhum subproduto é formado durante o processo de cura [Ratna (2009)].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais empregados, os métodos de preparo dos óleos vegetais epoxidados e dos polímeros, bem como as técnicas utilizadas na caracterização das amostras.

3.1 EQUIPAMENTOS

Além dos equipamentos e vidrarias comuns aos laboratórios de pesquisa, foram empregados os seguintes equipamentos:

- Analisador termogravimétrico TGA Q-500 da TA Instruments (a);
- Espectrômetro de infravermelho da marca BRUKER, moledo alpga (b);
- Difratorômetro de raios-X da marca Bruker modelo D8 Advance (c);
- Microscópio eletrônico de varredura QUANTA FEG 250 (d);
- Sputtering LEICA modelo EM ACE600 (d);
- Durômetro Shore do tipo D, modelo TH210 da Marca Panabra (e);
- Máquina de ensaios universal marca EMIC, modelo DL 3000 (a);
- Espectômetro de ressonância magnética nuclear Mercury 300 (a).

(a) IMA - Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ.

(b) UNIGRANRIO - Universidade do Grande Rio Professor José de Souza Herdy, Duque de Caxias, RJ.

(c) IF - Instituto de Física, UFF, Niterói, RJ.

(d) CBPF - Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, RJ.

(e) IME - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ.

3.2 MATERIAL

O polímero termorrígido foi produzido através da epoxidação de óleo de soja e de girassol da marca LIZA. Além disso, foram utilizados ácido fórmico (P.A) da empresa VETEC, peróxido de hidrogênio 200 volumes da empresa B'Herzog e Diclorometano (P.A) da Proquimios como agentes modificadores. Para a reação de polimerização dos óleos vegetais epoxidados foi utilizado ácido fosfórico (P.A) como agente de cura no material não reticulado.

3.3 PREPARO DOS MATERIAIS

Para o preparo dos corpos de prova para ensaio mecânico de compressão, foram realizadas as etapas de epoxidação dos óleos vegetais, polimerização e usinagem como apresentado na Figura 3.1.

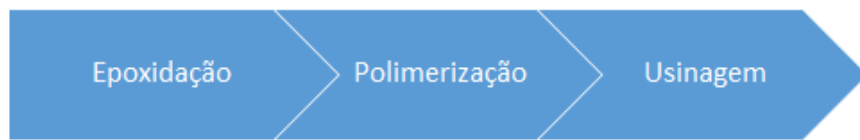


FIG. 3.1: Fluxograma das etapas deste trabalho

3.3.1 EPOXIDAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

No preparo dos monômeros a base de óleos vegetais (soja e girassol) foi empregada a técnica de epoxidação por ácidos percarboxílicos. Esta técnica de epoxidação pode ser dividida em três etapas. A primeira etapa consiste basicamente na síntese dos materiais epoxidados, a seguir é realizado uma lavagem dos óleos e por último ocorre a secagem do material. A Figura 3.2 mostra um esquema das etapas para o preparo do material. Estas etapas serão mais bem descritas a seguir:

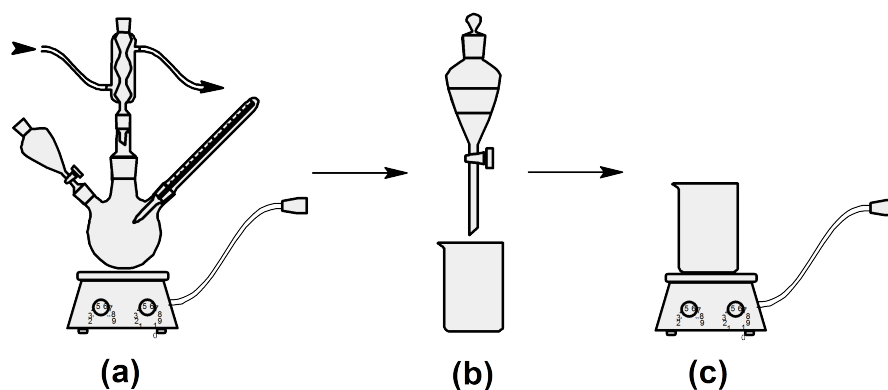


FIG. 3.2: (a) Síntese do material; (b) Lavagem do óleo epoxidado; (c) Secagem do material lavado.

- a) Para a etapa de síntese dos óleos vegetais epoxidados foi utilizado o ácido percarboxílico (agente oxidante) gerado *in situ* através da interação química entre o peróxido de hidrogênio e ácido fórmico e óleos de soja e girassol *in natura*. Foram utilizados cerca de 50,58 % em massa de óleo vegetal, 44,10% em massa de peróxido de hidrogênio e 5,32% em massa de ácido fórmico. Para o mecanismo reacional foi realizada uma adaptação onde utilizou-se um becker de 2 litros, um agitador mecânico e um funil de decantação que pode ser visto na Figura 3.3. A solução de ácido percarboxílico foi adicionado no óleo vegetal, durante a agitação, com o auxílio do funil de decantação a vazão de aproximadamente 2 gotas por segundo, visando promover uma melhor homogenização entre o óleo e o agente oxidante. Durante a reação, há a formação de subprodutos de caráter ácido que podem comprometer a qualidade do material epoxidado, fazendo-se necessário a lavagem do óleo após a reação.



FIG. 3.3: Sistema reacional para epoxidação de óleo vegetal.

- b) Após a reação de epoxidação, o material sintetizado foi lavado com água quente, em torno de 90°C , com a finalidade de eliminar a acidez remanescente do processo reacional como mostrado na Figura 3.4. O processo de lavagem é feito até o óleo com PH 1 atingir PH entre 6 e 7. Após atingir o PH ideal, é realizada a separação da fase oleosa da aquosa em um funil de decantação durante um período de 24 horas.

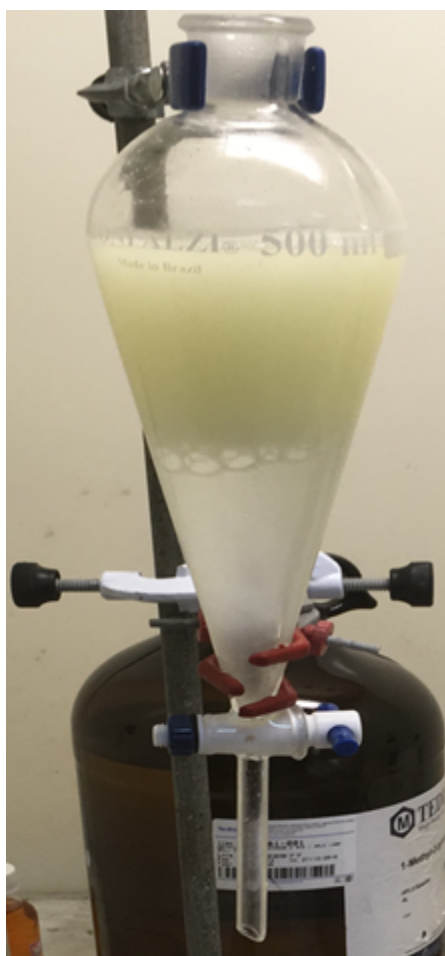


FIG. 3.4: Processo de lavagem do óleo vegetal epoxidado.

- c) Na última etapa, os óleos vegetais epoxidados foram secos através de aquecimento a 105°C , sob agitação constante com o auxílio de uma placa de aquecimento e agitação magnética. O objetivo foi de extrair a água residual que ficou do processo de lavagem. A etapa da secagem pode ser vista na Figura 3.5. O óleo foi aquecido até o desaparecimento total da sua turbidez, assumindo uma característica ótica translúcida. Após esse tratamento térmico no óleo epoxidado, o material está pronto para ser caracterizado e polimerizado.

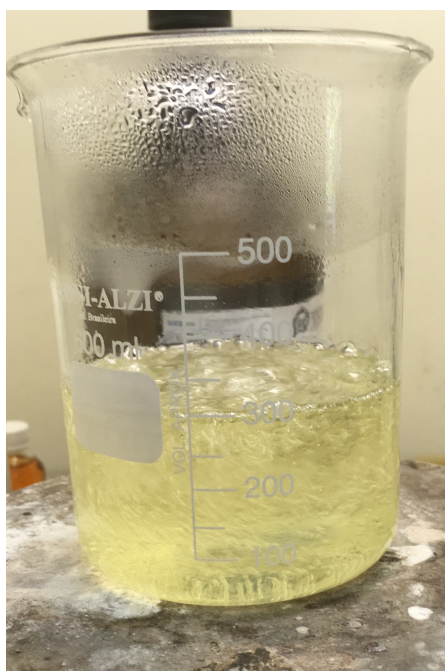


FIG. 3.5: Processo de secagem do óleo vegetal epoxidado.

3.3.2 POLIMERIZAÇÃO DOS ÓLEOS VEGETAIS EPOXIDADOS

A polimerização do óleo de soja e de girassol foi realizada sob agitação constante a temperatura ambiente, utilizando o ácido fosfórico como agente de cura do material. Nesta etapa do processo foi empregada a técnica de polimerização em massa, que consiste basicamente na adição do agente de cura diretamente no monômero que sofrerá reticulação como pode ser observado na Figura 3.6. . O material sofreu a polimerização em diferentes proporções de ácido fosfórico, ou seja, cerca de 4%, 5% e 6% em massa de ácido fosfórico que será empregado na reação de polimerização. O produto assim obtido não possuiu uma forma adequada para a retirada de corpos de prova, para o ensaio de caracterização mecânica, bem como adequada resistência mecânica, se rompendo por cisalhamento com baixa tensão aplicada. Desta forma a reticulação, ou seja, a polimerização do material foi realizada no interior de um molde como mostrado na Figura 3.7 sob pressão.

A Figura 3.8 apresenta o processo de polimerização do óleo epoxidado no interior do Becker, produzindo uma alta concentração de poros e consequentemente, fragilizando o material reticulado.



FIG. 3.6: Polimerização de óleo vegetal epoxidado.

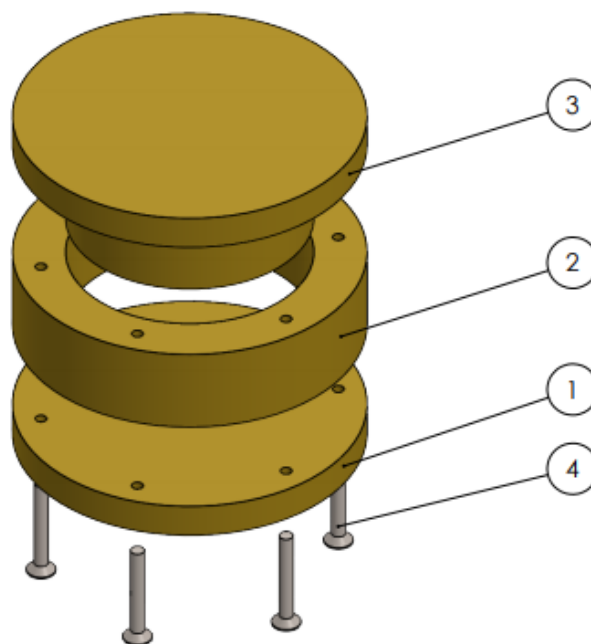


FIG. 3.7: Projeto do molde para polímeros termorrígidos.

O principal objetivo de polimerizar o material no molde sob pressão foi de permitir a degasagem do mesmo, durante o processo de cura, pois ao alternar a

aplicação e retirada de pressão durante este processo, a liberação de gases produzidos durante a polimerização é facilitada, gerando assim uma diminuição da quantidade de porosidade no material polimerizado e conseqüentemente um aumento da resistência mecânica do mesmo. A síntese teve início em um becker e o material foi agitado até o momento onde pode-se perceber um aumento da viscosidade aparente e da temperatura. Em seguida o material viscoso foi vertido no interior do molde, fechado e conduzido a prensa para aplicação de carga ao sistema como pode ser visto na Figura 3.8. Na prensa a degasagem (aplicação e alívio da carga) foi realizada 5 vezes. Em seguida foi aplicada uma carga de 2,5 toneladas durante um período que variou de 12 a 15 horas. Os materiais que foram obtidos com cargas superiores a 2,5 toneladas, apresentaram trincas em seu interior. Após esse período, foi aliviada a carga e o polímero foi sacado do molde. Com este processamento foi possível formar peças de polímeros de óleos vegetais no formato cilíndrico com diâmetro de aproximadamente 70 milímetros e espessura de 13 milímetros, com muito baixa concentração de poros.

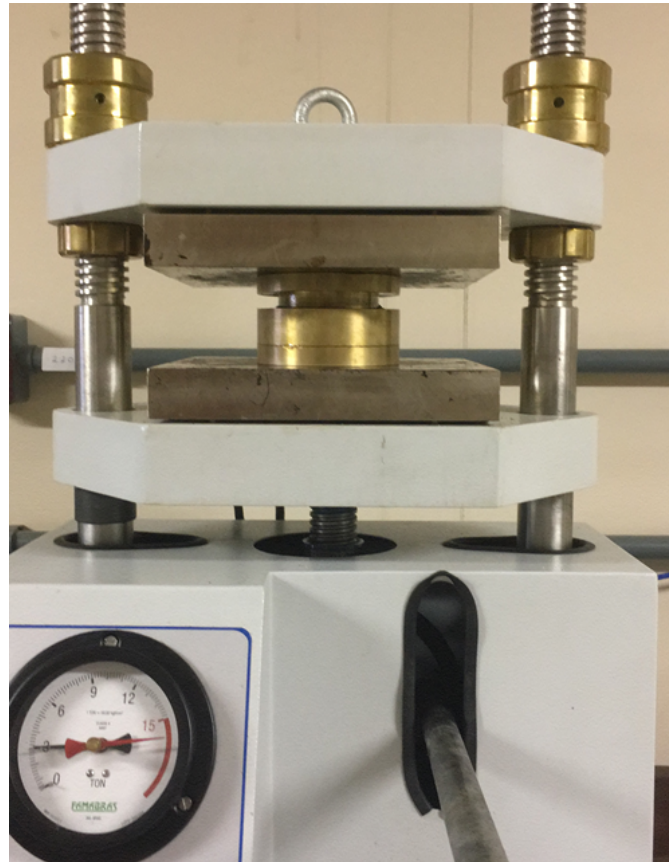


FIG. 3.8: Molde com material polimérico sendo prensado.

3.3.3 PREPARO DOS MATERIAIS PARA ENSAIOS MECÂNICOS

Após a produção do polímero termorrígido na forma cilíndrica, iniciou-se o preparo dos corpos de prova (CP) de compressão. Os CPs foram usinados nas dimensões de 8 milímetros de diâmetro como prevista na norma ASTM D695 em uma fresa de bancada com 5000 rotações por minuto como pode ser visto na Figura 3.9.



FIG. 3.9: Usinagem dos corpos de prova.

3.4 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

Os polímeros obtidos por meio do óleo de soja epoxidado e do óleo de girassol epoxidado foram caracterizados por meio de ensaios físico-químicos. Os materiais degasados e não degasados foram caracterizados por meio de ensaio mecânico e análise fractográfica. A Figura 3.10 demonstra as etapas de caracterização do presente trabalho.

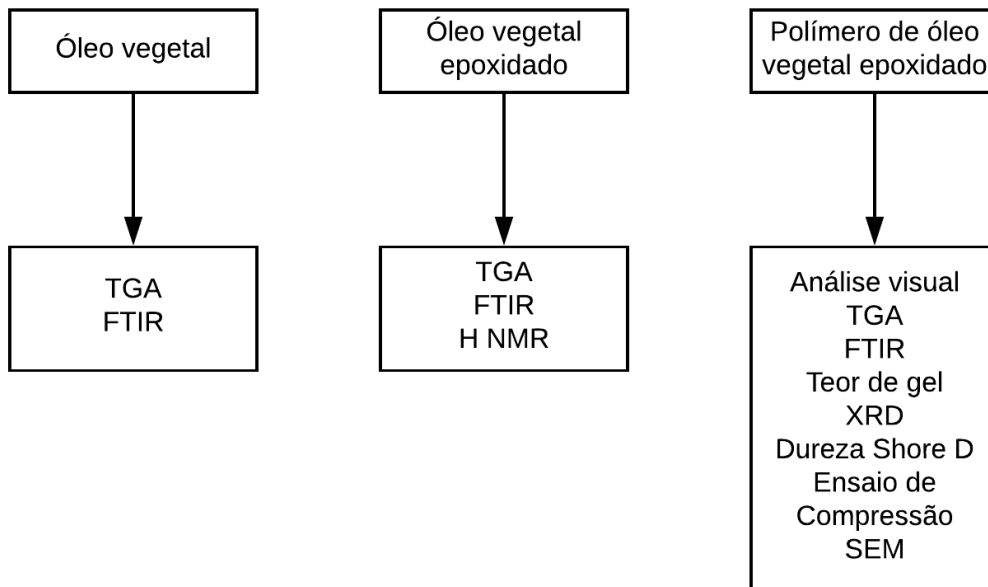


FIG. 3.10: Esquema das caracterizações realizadas.

3.5 GRUPOS DE AVALIAÇÃO

As amostras para os ensaios físico-químicos foram separadas em dois grupos de avaliação. O primeiro grupo é constituído pelas amostras a base de óleo de soja, enquanto que o segundo grupo é constituído pelas amostras a base de óleo de girassol. Para os corpos de prova que foram ensaiados mecanicamente, os polímeros de óleo de soja e de girassol epoxidados foram separados também em dois grupos de avaliação. O primeiro grupo compõe os corpos de prova não degasados enquanto que o segundo grupo de avaliação é constituído pelos polímeros degasados.

3.5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

As caracterizações físico-químicas tiveram como objetivo acompanhar as modificações químicas sofridas pelo óleo após a reação de epoxidação e das modificações sofridas pelo óleo epoxidado após a reação de polimerização. As modi-

ficações químicas sofridas pelo polímero foram analisadas e correlacionadas com o resultado do ensaio mecânico. Os óleos de soja e girassol como o recebido e os óleos epoxidados e caracterizados por meio dos seguintes ensaios: Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), ressonância magnética nuclear com núcleo de Hidrogênio ($^1\text{H NMR}$). Os polímeros obtidos a partir dos óleos de soja e girassol epoxidados foram caracterizados por meio dos seguintes ensaios: Determinação do grau de reticulação, Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA) e difração de raios-X (XRD). As amostras para o ensaio mecânico de compressão foram obtidos por meio de usinagem mecânica das peças cilíndricas e as amostras para as demais análises físico-químicas foram obtidas por meio das peças cilíndricas geradas no molde.

DETERMINAÇÃO DO GRAU DE RETICULAÇÃO

O percentual de gel, considerado como um grau de reticulação dos materiais poliméricos sintetizados neste trabalho, foi obtido para os polímeros óleos de soja e girassol epoxidados nas diferentes concentrações de agente de cura. O percentual de material que foi reticulado foi determinado por meio da solubilização e posterior extração da fase que não participou do processo de polimerização (fase não reticulada) em um extrator do tipo Soxhlet. O sistema de extração pode ser vista na Figura 3.11. Este sistema é composto por uma manta de aquecimento, um balão de fundo redondo com duas bocas esmerilhadas, um extrator do tipo Soxhlet e um condensador de refluxo. O material polimérico ficou no interior de uma gaiola metálica durante o ensaio. Empregou-se a norma ASTM D2765 com adaptações, tendo sido utilizado tetrahidrofurano (THF) grau PA como solvente. O material foi ensaiado durante um período de 12 horas sob refluxo, a uma vazão aproximada de 60 gotas por minuto. A secagem do material insolúvel foi realizada a temperatura ambiente, durante 24 horas. A massa inicial da amostra variou de 0,3 a 0,7 gramas.

O cálculo da fração insolúvel dos polímeros foi realizado por meio da Equação 3.1, abaixo:

$$Gel = \left(\frac{W}{W_0}\right).100 \quad (3.1)$$

Onde:

W = Peso da amostra após a pesagem;

W_0 = Peso da amostra antes da extração.



FIG. 3.11: Sistema de extração do tipo Soxhlet.

ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi realizada em um espectrômetro da marca BRUKER, modelo Alpga, na região entre 4000-525 cm^{-1} empregando-se a técnica de transmitância. Esta técnica proporciona a aquisição de dados referentes aos modos vibracionais de uma determinada molécula tal seus grupamentos químicos. O espectro obtido apresenta bandas que estão associadas aos modos vibracionais de um determinado grupo funcional ou de certos tipos de ligações do composto examinado. Sendo assim, a epoxidação e a polimerização foram avaliadas por meio do emprego desta técnica afim de obter os espectros e observar a formação e o desaparecimento de bandas específicas.

ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) dos óleo de soja e girassol antes e após a reação de epoxidação e dos polímeros obtidos por meio dos óleos epoxidados, será realizada de acordo com a norma ASTM D3418 em um equipamento TA Instruments modelo Q-500, disponível no Instituto de Macromoléculas (IMA). Para as amostras líquidas, foi extraída uma pequena parcela dos materiais. As amostras sólidas foram obtidas através da raspagem das peças cilíndricas, em cada condição, e foram submetidas a um fluxo de nitrogênio de 30ml/min, a uma variação de temperatura de 30°C até 500 °C, a uma velocidade de 10°C/min. Foi avaliada a temperatura de decomposição dos materiais em função da perda de massa das amostras.

DIFRAÇÃO DE RAIOS X (XRD)

A análise de difração de raios-X foi realizada em um equipamento da marca Bruker, modelo D8 Advance, aplicando-se a técnica de espalhamento a altos ângulos na condição de focalização de Bragg-Brentano e radiação de Cu K α ($\lambda=1,5418$), (35kV/40mA) e 2θ na faixa de 5° a 80° à temperatura ambiente. Foi verificada por

meio desta análise a possibilidade de ocorrência de cristalinidade nos polímeros sintetizados.

3.5.2 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

A caracterização mecânica foi realizada nos polímeros de óleo de soja e de girassol para cada concentração de iniciador empregada nas reações de polimerização e para os materiais que foram degasados e os não degasados por meio de ensaios de dureza e compressão. Foi empregada a técnica de microscopia eletrônica de varredura como apoio visando confirmar os resultados dos ensaios mecânicos.

ENSAIO DE DUREZA SHORE D

O ensaio de dureza foi realizado a temperatura ambiente, através do durômetro Shore do tipo D, modelo TH210 da marca Panabra de acordo com a norma ASTM D2240. Foram realizadas 5 endentações para cada condição e foram realizadas em uma das faces das peças cilíndricas, calculando-se um valor médio das durezas.

ENSAIO DE COMPRESSÃO

O ensaio de compressão foi realizado a temperatura ambiente em uma máquina universal da marca EMIC, modelo DL 3000 como observado na Figura 3.12, do Instituto de Macromoléculas (IMA) de acordo com a norma ASTM D695-15 na velocidade de ensaio de 1,3 mm/min. Foram ensaiados 5 corpos de prova em cada condição (polímeros de óleo de soja e girassol epoxidado não degasados e degasados com 4%, 5% e 6% em massa de agente de cura), determinando-se para cada uma dessas condições, por meio da curva tensão-deformação, a tensão máxima em compressão suportada pelo material. Os corpos de prova cilíndricos foram obtidos por meio de usinagem mecânica. Os corpos de prova podem ser observados na Figura 3.13 .



FIG. 3.12: Equipamento universal empregado para ensaio de compressão.



FIG. 3.13: Corpos de prova empregados no ensaio de compressão.

3.5.3 CARACTERIZAÇÃO VISUAL E MICROSCÓPICA

Essas caracterizações tiveram como objetivo avaliar as peças cilíndricas obtidas após a polimerização assim como a superfície de fratura das amostras não degasadas e as degasadas além de verificar a ocorrência ou não de poros no interior dos corpos de prova, tal como os mecanismos de fratura que podem estar atuando no ensaio mecânico. Os polímeros obtidos a partir de diferentes fontes (soja e girassol), degasados e não degasados, foram avaliados por meio da caracte-

terização visual e análise fratográfica por microscopia eletrônica de varredura.

EXAME VISUAL

O exame visual das amostras que foram degasadas e das não degasadas foram realizadas com objetivo de observar os aspectos macroscópicos das peças cilíndricas obtidas por meio da polimerização no interior do molde.

ANÁLISE FRATOGRÁFICA

A análise fratográfica foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura da marca Jeol, modelo JSM 5800LV, utilizando-se energia do feixe de elétrons de 15 e 30 kV. A metalização com ouro, em atmosfera ambiente, foi realizada previamente sob a superfície das amostras em um Sputtering Leica modelo EM ACE 600. A investigação da superfície de fratura, das amostras ensaiadas foi conduzida afim de avaliar as mudanças ocorridas no material que foi processado. Nesta análise procurou-se observar, por meio da superfície fraturada no ensaio de compressão, mudanças ocorridas no comportamento mecânico dos materiais que foram degasados em relação aos materiais não degasados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo tem como objetivo apresentar e discutir os resultados obtidos neste trabalho através das análises físico-químicas, mecânicas e óticas dos polímeros a base de óleos vegetais.

4.1 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICA DOS ÓLEOS VEGETAIS EPOXIDADOS

As análises físico-químicas (TGA e FTIR) foram realizadas nos óleos vegetais antes e após a reação de epoxidação com o objetivo de indicar possíveis modificações químicas. A análise de $^1\text{H NMR}$ foi realizada nos óleos já epoxidados afim de comprovar a eficácia da reação.

4.1.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A Figura 4.1 apresenta uma sobreposição de termogramas do Óleo de Soja como recebido (OS) e do Óleo de Soja Epoxidado (OSE), onde observa-se um ponto de inflexão para ambas as curvas. As temperaturas de início de decomposição do óleo de soja antes e após a epoxidação pode ser vista na Tabela 4.1.

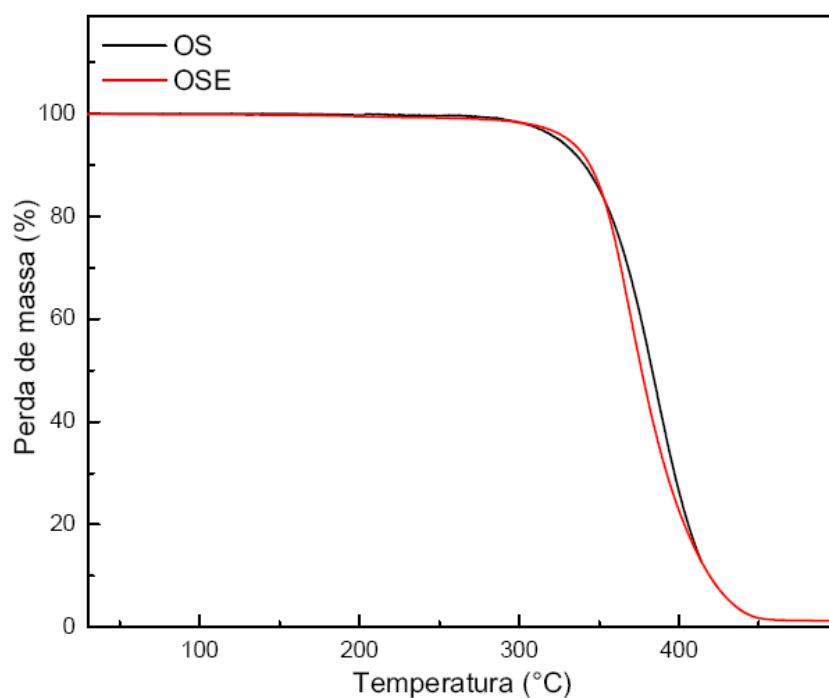


FIG. 4.1: Sobreposição dos termogramas de TGA dos óleo de soja antes e após a reação de epoxidação.

TAB. 4.1: Temperatura de início de decomposição dos óleos de soja antes e após a epoxidação.

Material	T onset (°C)
OS	348,83
OSE	345,58

A Figura 4.2 apresenta uma sobreposição de termogramas para o óleo de girasol antes e após a reação de epoxidação onde pode ser notado um ponto de inflexão para ambas as curvas. As temperaturas de início de decomposição do óleo de soja antes e após a epoxidação pode ser vista na Tabela 4.2.

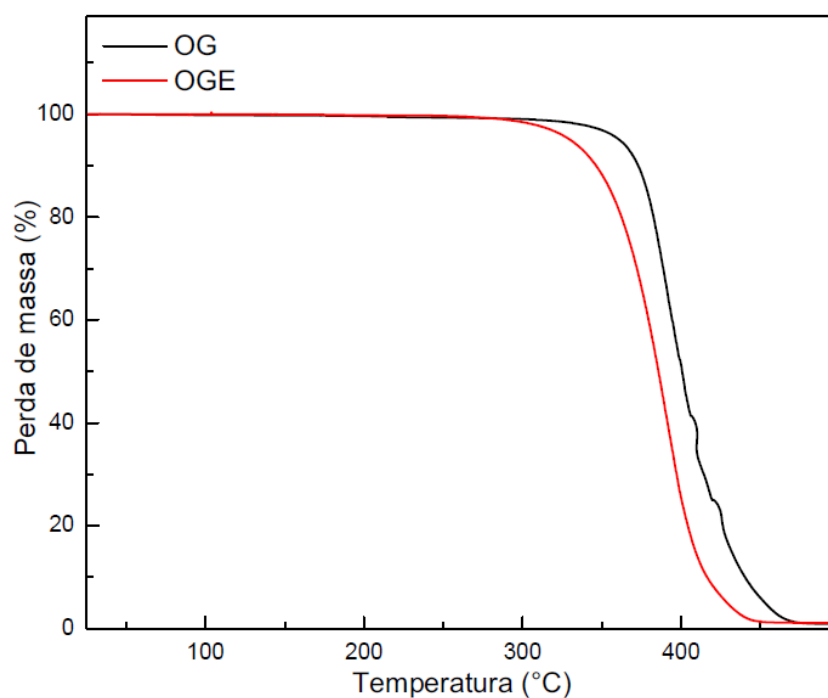


FIG. 4.2: Sobreposição dos termogramas de TGA dos óleo de girassol antes e após a reação de epoxidação.

TAB. 4.2: Temperatura de início de decomposição dos óleos de girassol antes e após a epoxidação.

Material	T onset (°C)
OG	372,84
OGE	357,51

Pode-se notar que o início da decomposição dos óleos de girassol e de soja epoxidado ocorrem a temperaturas inferiores às dos óleos como recebido, evidenciando uma diminuição na temperatura de decomposição do substrato gerado através da reação de epoxidação. Estas alterações na temperatura de decomposição podem estar associadas com a inserção do grupamento epóxido nas moléculas de triglicerídeos dos óleos de soja e girassol [CORTÉS-TRIVIÑO (2018)].

4.1.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

As Figura 4.3 e Figura 4.4 demonstram os espectros de FTIR do óleo de soja como recebido (OS) e do óleo de soja que foi submetido a reação de epoxidação bem como a do óleo de girassol como recebido (OG) e do óleo de girassol que foi submetido a reação de epoxidação (OGE) respectivamente.

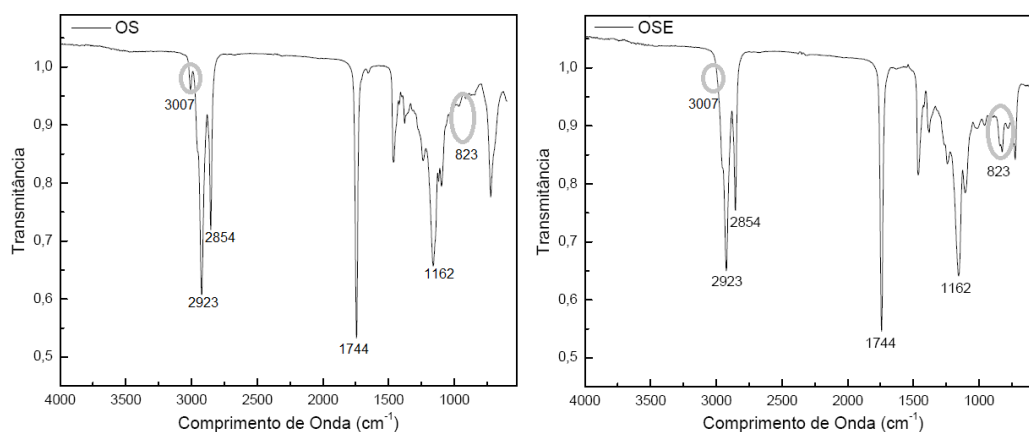


FIG. 4.3: Espectro em transmitância obtido do óleo de soja antes e após a reação de epoxidação.

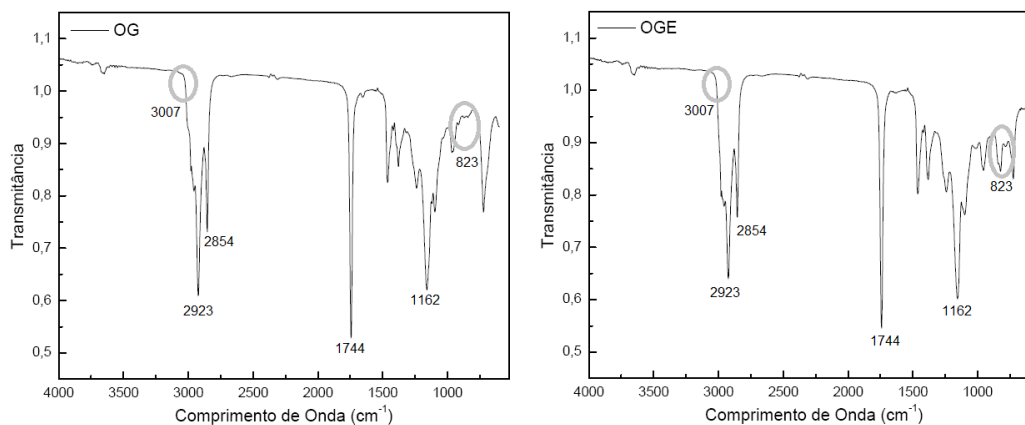


FIG. 4.4: Espectro em transmitância obtido do óleo de girassol antes e após a reação de epoxidação.

A banda em 2923 cm^{-1} é atribuído ao estiramento do grupamento metileno ($-\text{CH}_2$) e a banda na região de 2854 cm^{-1} está associada ao grupamento metila ($-\text{CH}_3$) absorções características de cadeias longas de ácidos graxos que constituem as moléculas de triglicerídeos [PAWAR (2016)]. O estiramento do grupamento ($\text{C}=\text{O}$) pode ser observado na banda de 1744 cm^{-1} comum à molécula de triglicerídeo [MASHHADI (2018)].

Foi realizada um aumento dos espectros na região próxima de 823 cm^{-1} , como pode ser observados na Figura 4.5 e na Figura 4.6, para demonstrar com maior clareza os eventos químicos. A formação do grupamento epóxido nos óleos de soja e de girassol pode ser confirmado a partir do surgimento das bandas de absorção de 823 cm^{-1} correspondente ao movimento de estiramento do anel epoxídico. Estas bandas não podem ser observadas nos óleos como recebido [NOSAL (2016)].

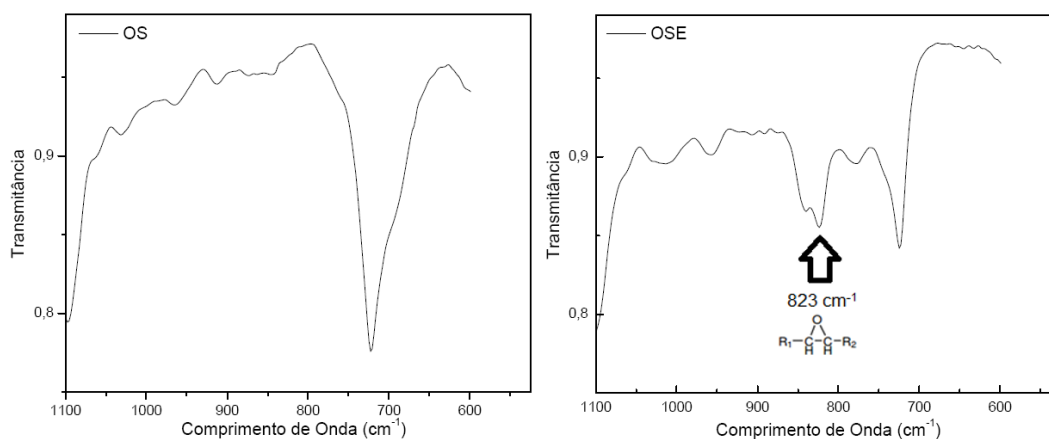


FIG. 4.5: Espectro em transmitância obtido do óleo de soja antes e após a reação de epoxidação na região do grupamento epóxido.

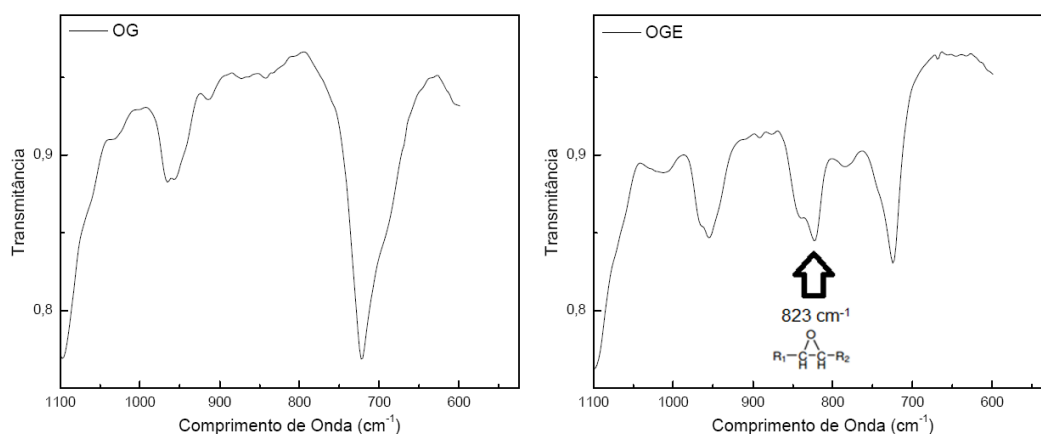


FIG. 4.6: Espectro em transmitância obtido do óleo de girassol antes e após a reação de epoxidação na região do grupamento epóxido.

A Figura 4.7 e a Figura 4.8 demonstram a aproximação dos espectros na região de insaturação da molécula. Pode-se notar o desaparecimento da banda de 3007 cm^{-1} nos óleos vegetais após a epoxidação indicando a formação do grupamento epóxido que ocorreu nas posições de insaturação das moléculas de triglicerídeos dos óleos de soja e girassol [HAZMI (2013)]. Por meio dos espectros de infravermelho e dos resultados de TGA, pode-se sugerir que as mudanças químicas produzidas nos óleos gerou novas funcionalizações nas moléculas de triglicerídeos.

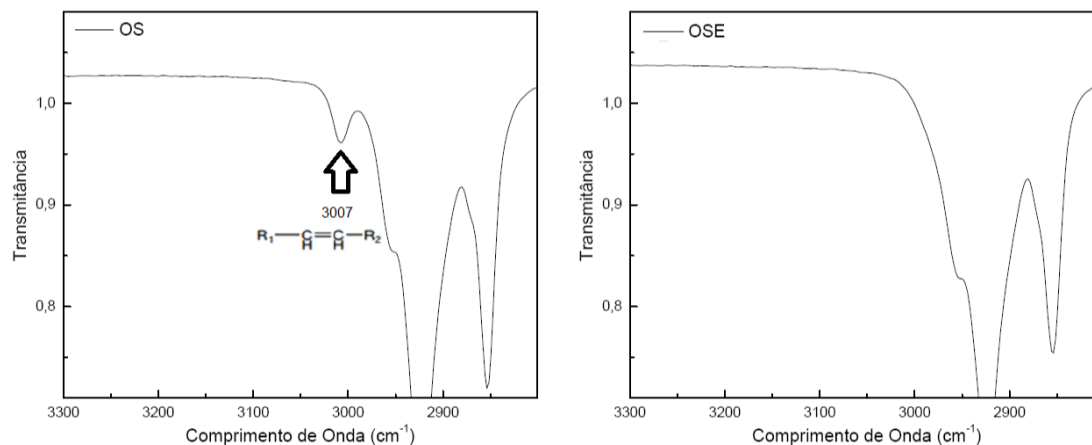


FIG. 4.7: Espectro em transmitância obtido do óleo de soja antes e após a reação de epoxidação na região da insaturação.

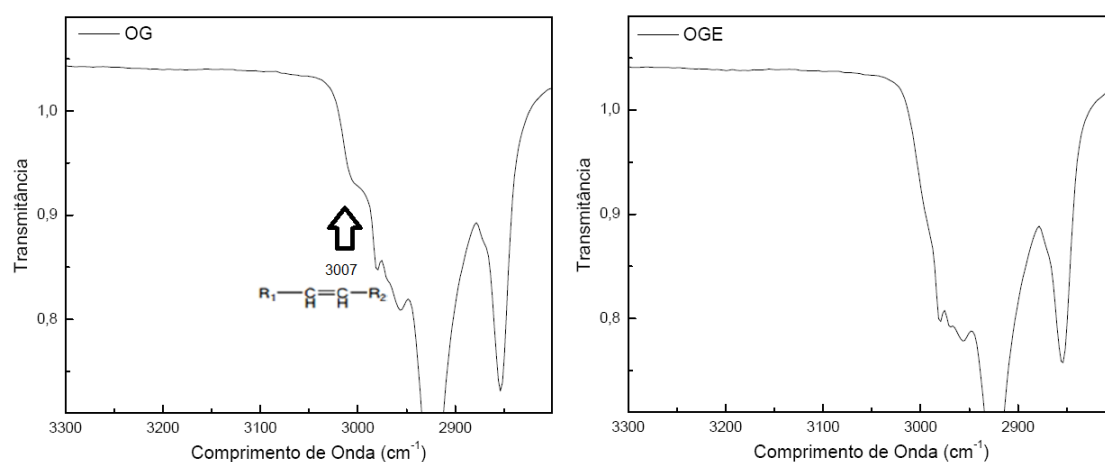


FIG. 4.8: Espectro em transmitância obtido do óleo de girassol antes e após a reação de epoxidação na região da insaturação.

4.1.3 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR COM NÚCLEO DE HIDROGÊNIO (H NMR)

Os espectros de ressonância magnética nuclear com núcleo de hidrogênio do óleo de soja epoxidado e do óleo de girassol epoxidado podem ser observados na Figura 4.9 e na Figura 4.10 respectivamente.

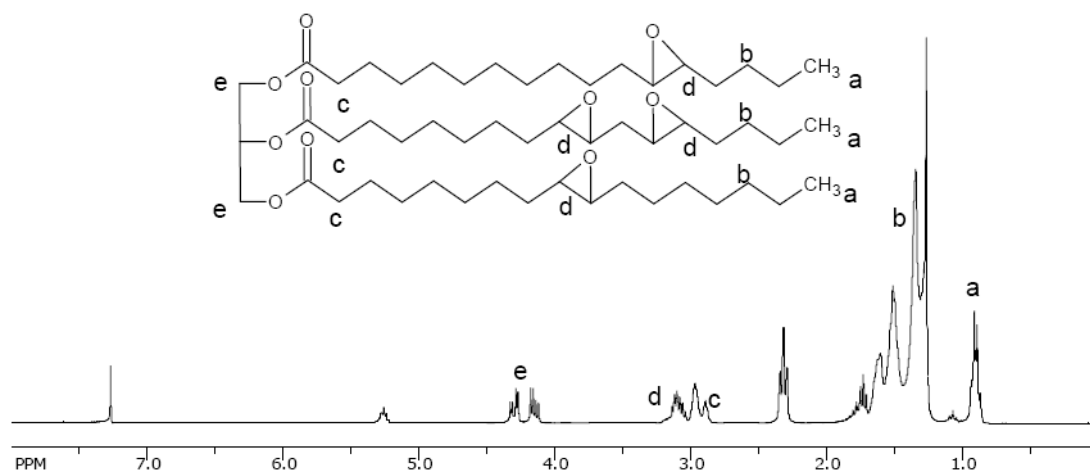


FIG. 4.9: Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio obtido do óleo de soja epoxidado.

Os espectros revelaram picos em uma faixa de δ 0,9 - 0,8 ppm referentes as

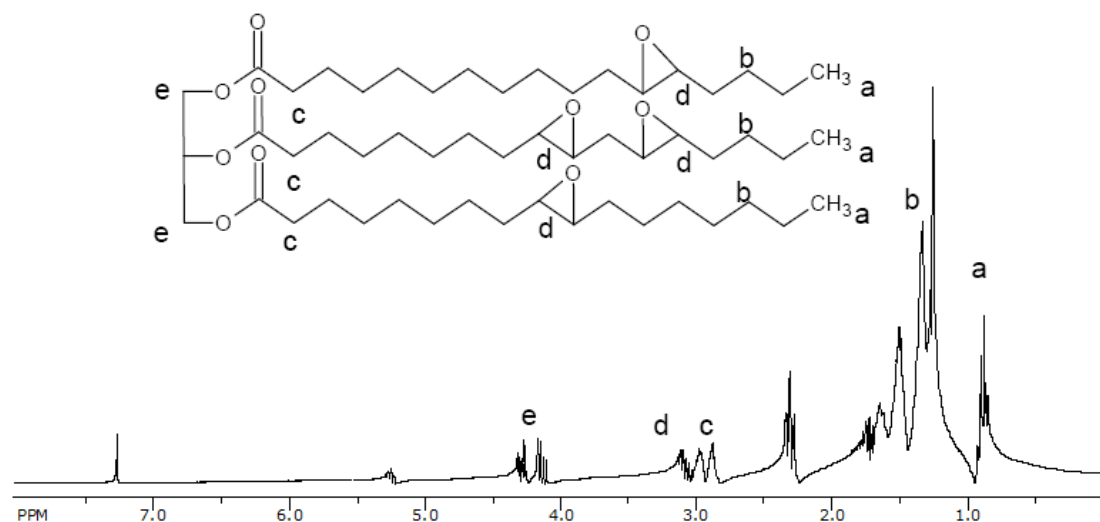


FIG. 4.10: Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio obtido do óleo de girassol epoxidado.

assinaturas dos prótons do grupamento metila (-CH₃) que estão presentes na região terminal das moléculas de triglicerídeos [LI (2017)]. As assinaturas dos prótons do grupamento metileno (-CH₂) que está presente ao longo das cadeias dos ácidos graxos podem ser vistas nos picos na faixa de δ 1.24 - 1.38 ppm [KADAM (2015)]. Os picos que estão na faixa de δ 2,88 ppm estão associados aos prótons de metileno (-CH₂) que são adjacentes ao grupo carbonila (-C=O) e os picos que surgem em δ 3,0 - 3,20 ppm estão associados ao grupo epoxídico [PAWAR (2016)]. Os picos que aparecem na região δ 4,0 - 4,4 ppm indica a ressonância do glicerol no centro da molécula de triglicerídeo e a região δ 5,2 - 5,5 ppm indicam uma possível insaturação nas estrutura química [KIM (2012)].

4.2 ANÁLISE VISUAL DOS POLÍMEROS

A Figura 4.11 apresenta os aspectos óticos macroscópicos do polímero que não sofreu degasagem e do material degasado.



FIG. 4.11: Peças cilíndricas poliméricas: (a) Material não degasado; (b) Material degasado.

O material não degasado apresenta opacidade. Isso provavelmente ocorre devido a alta concentração de poros no interior do polímero que favorece o espalhamento de luz, dificultando sua passagem através do material. Já o polímero degasado apresenta uma característica ótica translúcida. Podendo estar associado ao fato de haver uma concentração baixa ou nenhuma de poros no interior do material, favorecendo a passagem da luz ao longo do polímero [FORMARIZ (2005)].

4.3 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DOS POLÍMEROS DE ÓLEOS VEGETAIS EPOXIDADOS

As análises físico-químicas (TGA e FTIR) foram realizadas nos óleos vegetais epoxidados e nos polímeros sintetizados após o processo de cura com o objetivo de indicar possíveis modificações químicas sofridas pelo material. O ensaio de reticulação foi realizado nos polímeros com diferentes concentrações de agentes de cura para avaliar o percentual de reticulação bem como o grau do mesmo em cada condição.

4.3.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A Figura 4.12 apresenta a sobreposição dos termogramas do óleo de soja epoxidado e do polímero de óleo de soja epoxidado (POSE) e a Figura 4.13 apresenta a sobreposição dos termogramas do óleo de girassol epoxidado e do polímero de óleo de girassol epoxidado (POGE). As temperaturas de início de decomposição para o óleo de soja epoxidado e para o polímero de óleo de soja podem ser vistos na Tabela 4.3. As temperaturas de início de decomposição para o óleo de girassol epoxidado e para o polímero de óleo de girassol podem ser vistos na Tabela 4.4.

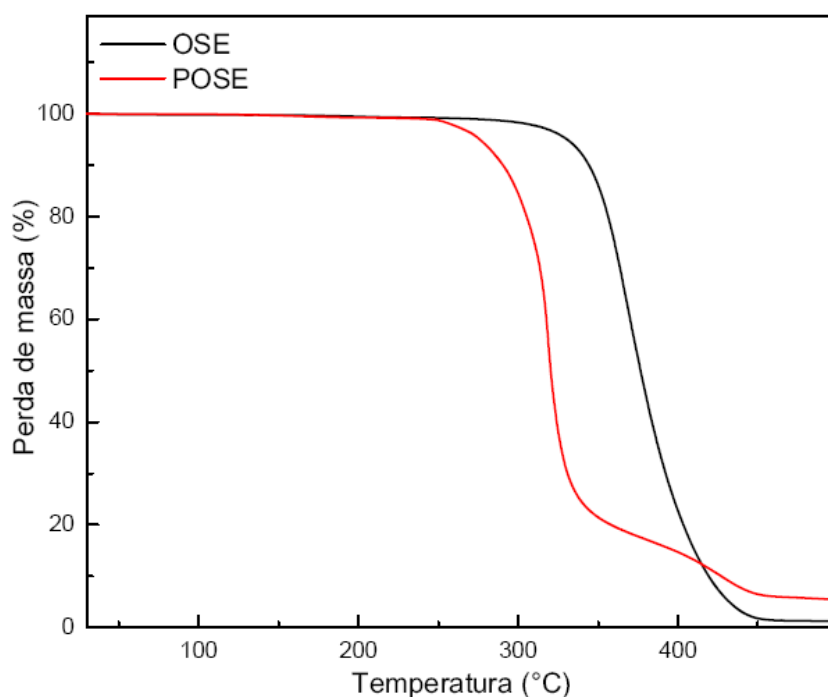


FIG. 4.12: Sobreposição dos termogramas de TGA dos óleo de soja epoxidado e do polímero de óleo de soja.

TAB. 4.3: Temperatura de início de decomposição dos óleos de soja epoxidado e do polímero de óleo de soja.

Material	T onset (°C)
OSE	345,58
POSE	306,74

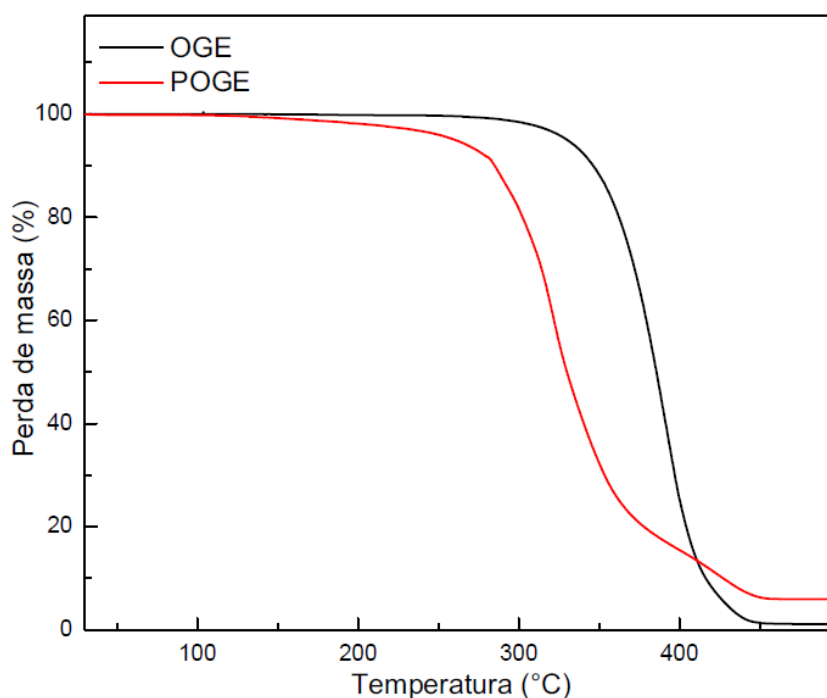


FIG. 4.13: Sobreposição dos termogramas de TGA dos óleo de girassol epoxidado e do polímero de óleo de girassol.

TAB. 4.4: Temperatura de início de decomposição dos óleos de girassol epoxidado e do polímero de óleo de girassol.

Material	T onset (°C)
OGE	357,51
POGE	295,56

A temperatura de início de decomposição diminui com a cura do material, indicando que a reticulação produzida no material reduz a estabilidade térmica dos polímeros obtidos a partir do óleo de soja e do óleo de girassol epoxidados [KHUNDAMRI (2019).]

4.3.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADAS DE FOURIER (FTIR)

A Figura 4.14 apresenta os espectros de FTIR do óleo de soja epoxidado antes e após o processo de cura e a Figura 4.15 apresenta os espectros de FTIR do óleo

de girassol epoxidado antes e após o processo de cura.

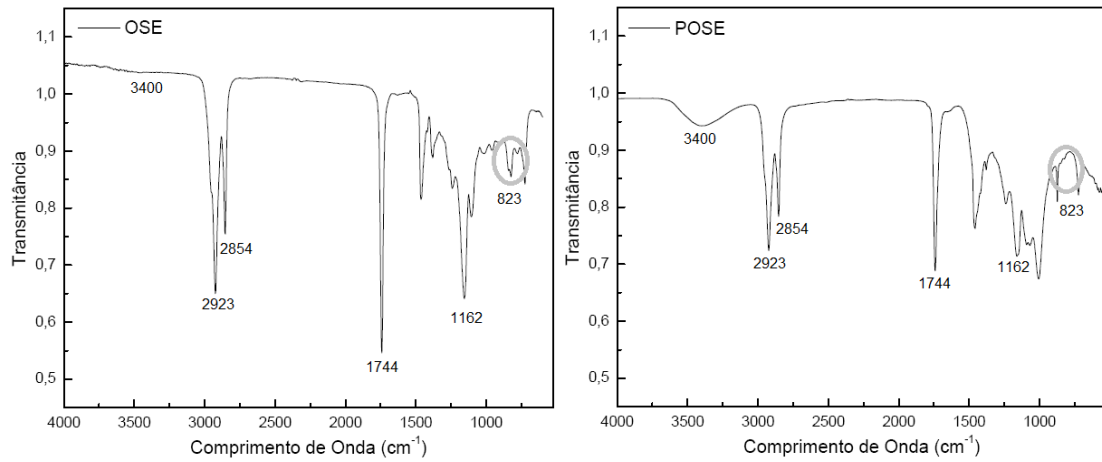


FIG. 4.14: Espectro em transmitância obtido do óleo de soja epoxidado antes e após a cura.

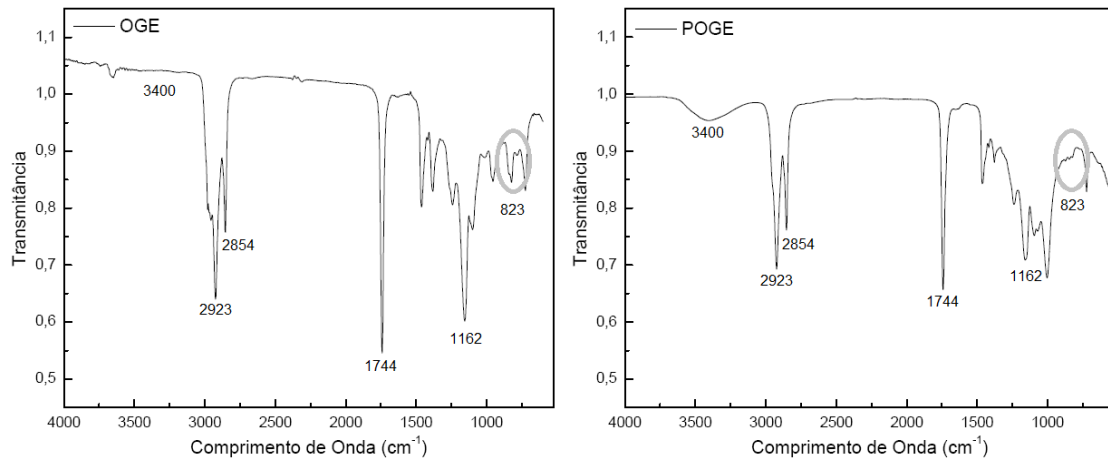


FIG. 4.15: Espectro em transmitância obtido do óleo de girassol epoxidado antes e após a cura.

Pode ser observado que nos polímeros de óleos de soja e girassol epoxidados há o surgimento de uma banda na região de 3400 cm^{-1} . Esta banda refere-se ao movimento de estiramento do grupamento químico hidroxila (-OH), sugerindo que ocorreu uma reação de polimerização por abertura de anel [SAHOO (2018)]. Ocorreu uma outra modificação na região delimitada por um círculo no espec-

tro. Foi realizada uma ampliação dessa região para que se possa visualizar com maior clareza o fenômeno ocorrido, sendo representadas nas Figura 4.16 e Figura 4.17 onde fica evidente que após a reticulação, os materiais sintetizados não possuem mais a banda na região de 823 cm^{-1} referente ao estiramento do grupo epóxido, sugerindo que ocorreu uma reação nessa região da molécula de triglicerídeo através do mecanismo de polimerização por abertura de anel [ZENG (2017)]. Pode-se observar por meio das análises de TGA e FTIR que as mudanças químicas ocorridas no material produziu polímeros reticulados.

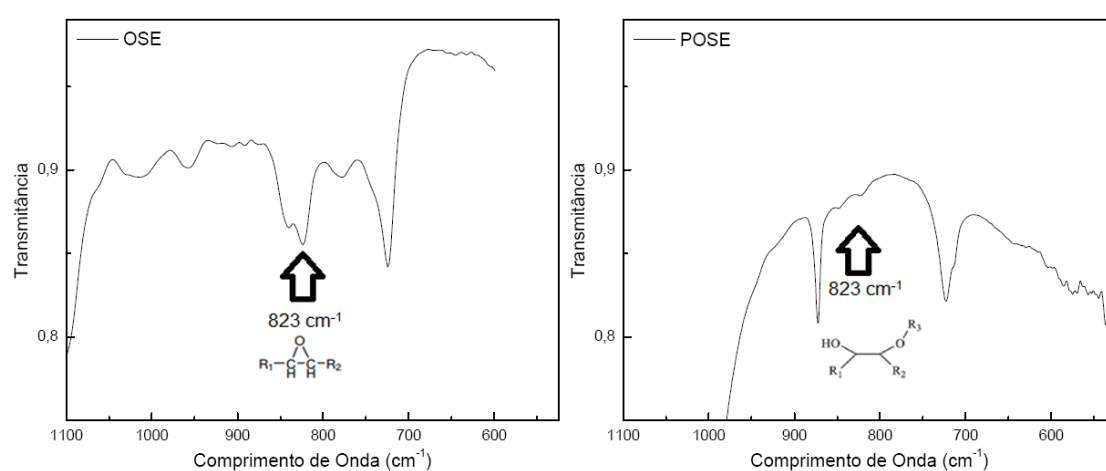


FIG. 4.16: Espectro em transmitância na região do epóxido do óleo de soja epoxidado antes e após a reação de cura.

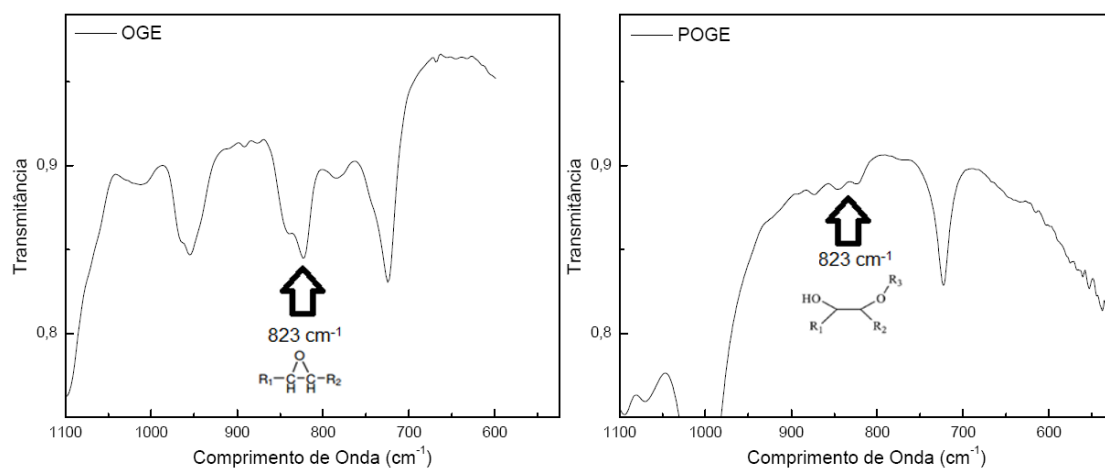


FIG. 4.17: Espectro em transmitância na região do epóxido do óleo de girassol epoxidado antes e após a reação de cura.

4.3.3 GRAU DE RETICULAÇÃO

A Figura 4.18 apresenta o grau de reticulação dos polímeros de óleo de soja e girassol epoxidado, em função da quantidade de iniciador empregado para a reação e polimerização. Os valores da reticulação estão expressos na Tabela 4.5.

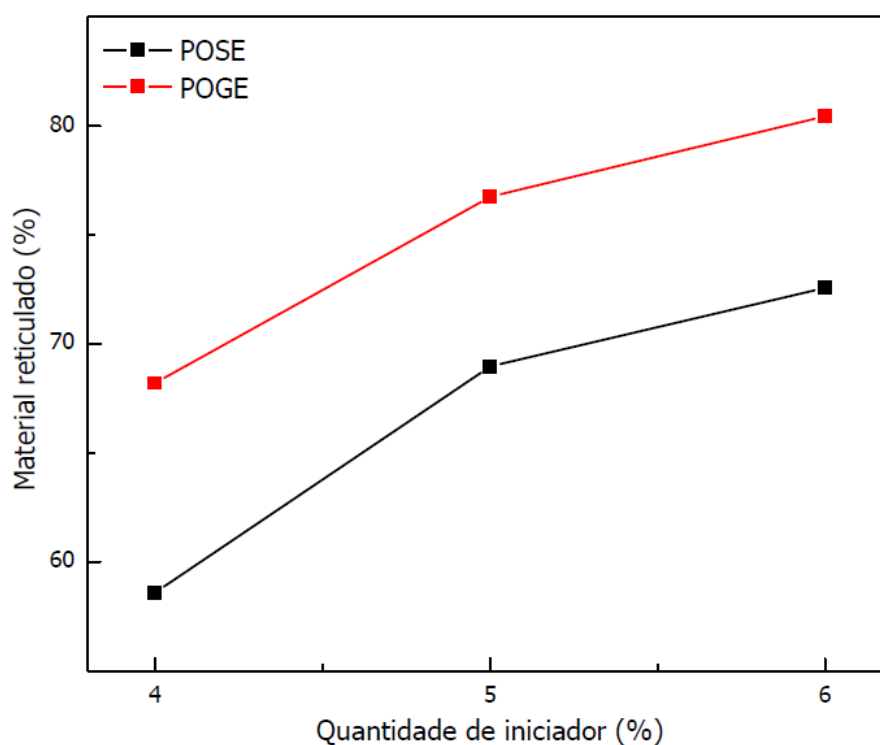


FIG. 4.18: Curvas do grau de reticulação em função da concentração de iniciador.

TAB. 4.5: Grau de reticulação dos polímeros de óleo de soja e girassol para diferentes concentrações de ácido fosfórico.

Ácido Fosfórico (%)	POSE Reticulado (%)	POGE Reticulado (%)
4	58,59	68,19
5	68,97	76,76
6	72,58	80,45

Pode-se observar que para cada concentração de ácido fosfórico, houve um grau de reticulação diferente. As menores concentrações de agente de cura, dão origem a polímeros pouco reticulados e a medida que a concentração de iniciador aumenta, tem a tendência a obter materiais mais reticulados devido a maior disponibilidade desse agente no meio reacional [LEE (2019) KHUNDAMRI (2019)].

4.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (XRD)

As Figura 4.19 e Figura 4.20 apresentam os espectros de difração de raios-X por espalhamento a altos ângulos dos polímeros de óleo de soja e de girassol não degasados.

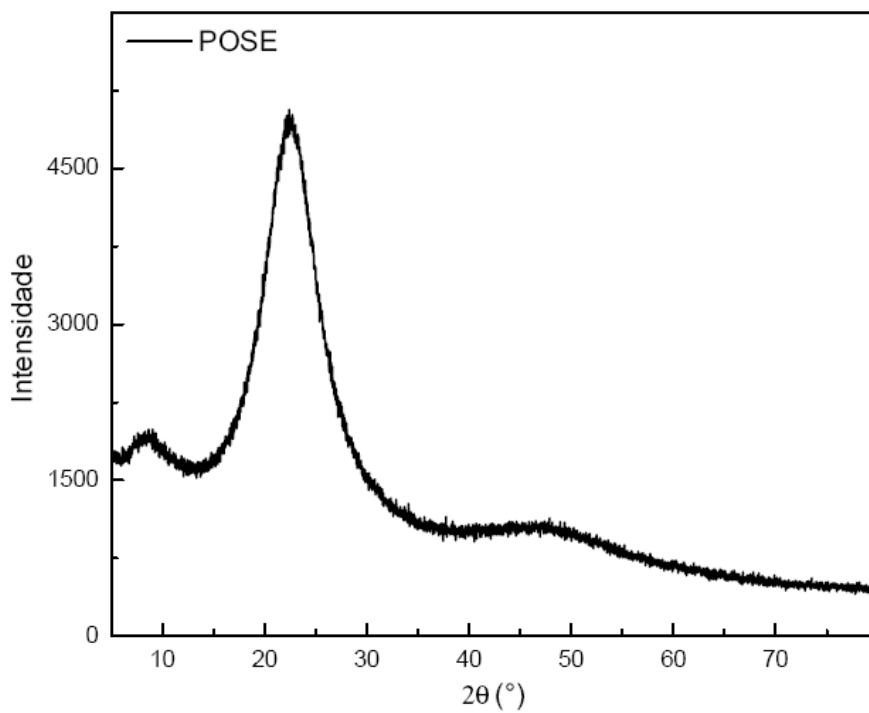


FIG. 4.19: Espectros de difração de raios-X a altos ângulos do polímero de óleo de soja.

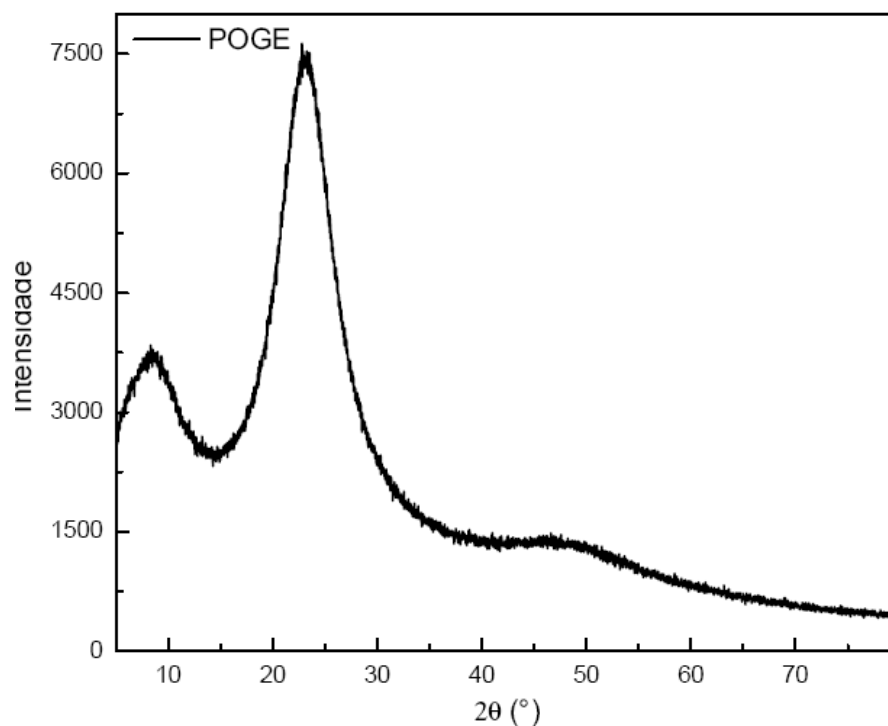


FIG. 4.20: Espectros de difração de raios-X a altos ângulos do polímero de óleo de girassol.

Observa-se que os difratogramas são semelhantes, não ocorrendo variações no perfil, indicando que os materiais de diferentes fontes oleaginosas não produziram cristalinidades que possam ser detectadas através deste método. Por meio da análise de difração de raios-X, pode-se verificar a tendência de formação de polímeros amorfos a partir dos óleos vegetais epoxidados [GOGOI (2015)].

4.5 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO

O comportamento mecânico dos polímeros a base de óleo de soja e girassol foram avaliados por meio dos ensaios de dureza e compressão e complementados pela análise fractográfica das superfícies de fratura dos corpos de prova de compressão.

4.5.1 ENSAIO DE DUREZA SHORE D

A Figura 4.21 e a Tabela 4.6 apresentam as durezas Shore D encontradas para os polímeros estudados neste trabalho.

Pode ser notado que há uma tendência de aumento da dureza diretamente proporcional a fração de agente de cura na formulação e, conseqüentemente, à densidade de ligações cruzadas, como observado no ensaio de reticulação [FERNANDES (2017)]. Observa-se também que em todas as concentrações de agentes de cura, o material degasado obteve uma dureza maior.

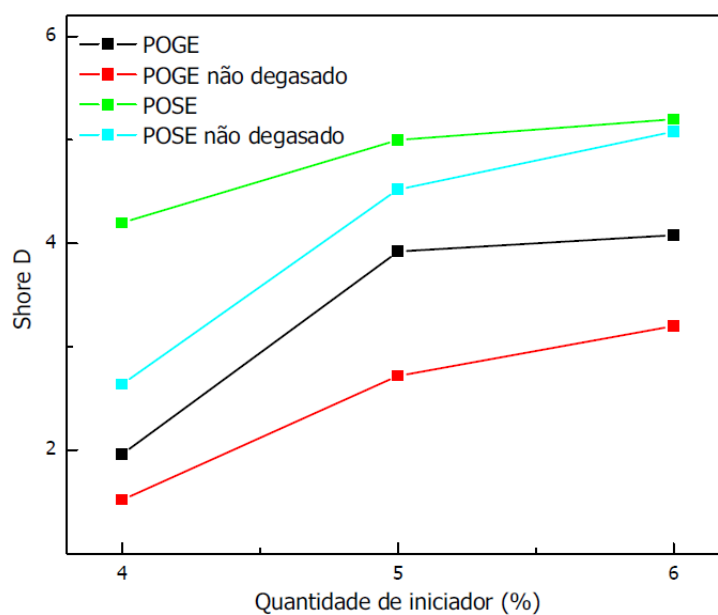


FIG. 4.21: Curva da dureza Shore D em função da quantidade de agente de cura para polímeros de óleo de soja e girassol degasados e não degasados.

TAB. 4.6: Dureza Shore D para cada condição.

Material	Dureza Shore D
POSE 4%	4,2
POSE 5%	5
POSE 6%	5,2
POSE 4% ND	2,64
POSE 5% ND	4,52
POSE 6% ND	5,08
POGE 4%	1,96
POGE 5%	3,92
POGE 6%	4,08
POGE 4% ND	1,52
POGE 5% ND	2,72
POGE 6% ND	3,2

4.5.2 ENSAIO DE COMPRESSÃO

As Figuras 4.22 e 4.23 demonstram respectivamente as curvas de tensão-deformação dos polímeros de óleos de soja e girassol submetidos ao processo de degasagem durante a polimerização. Já as Figuras 4.24 e 4.25 demonstram as curvas dos polímeros de óleos de soja e girassol não submetidos ao processo de degasagem.

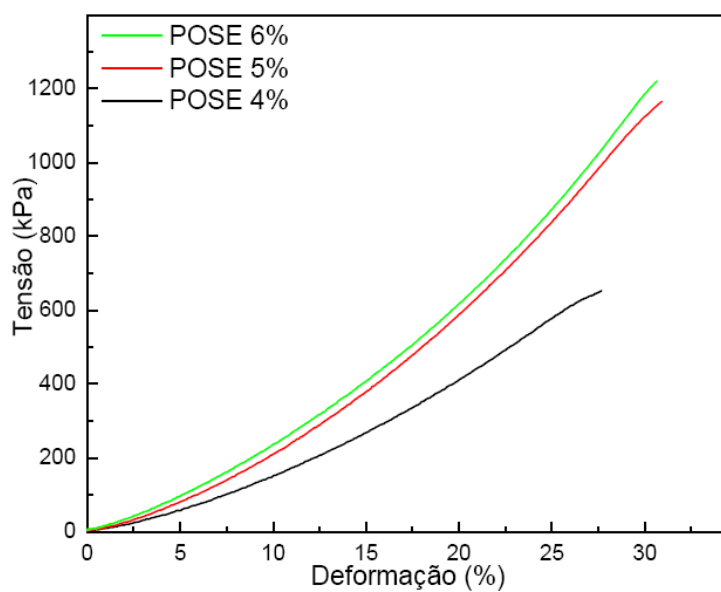


FIG. 4.22: Curva tensão-deformação para polímeros de óleo de soja curados com diferentes concentrações em massa de ácido fosfórico.

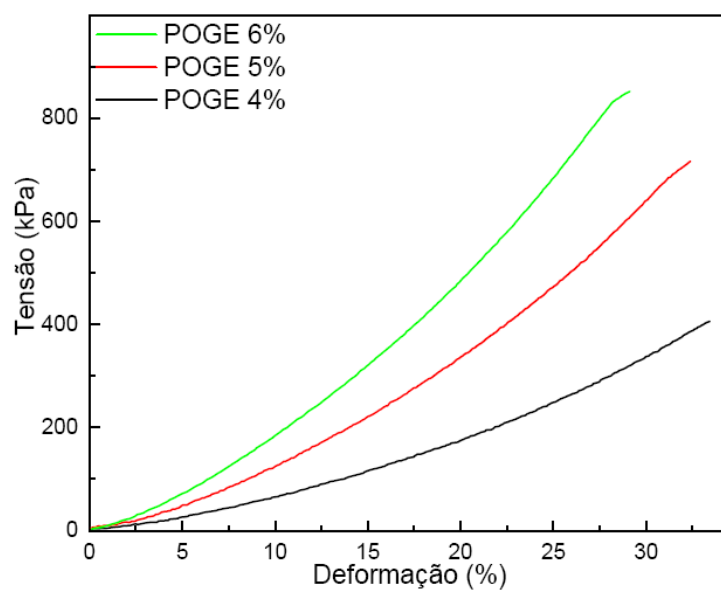


FIG. 4.23: Curva tensão-deformação para polímeros de óleo de girassol curados com diferentes concentrações em massa de ácido fosfórico.

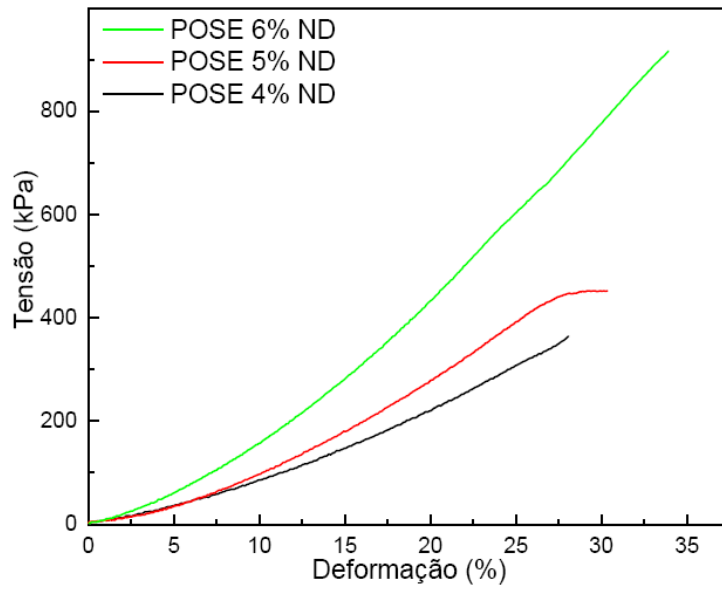


FIG. 4.24: Curva tensão-deformação para polímeros de óleo de soja curados com diferentes concentrações em massa de ácido fosfórico e não degasados.

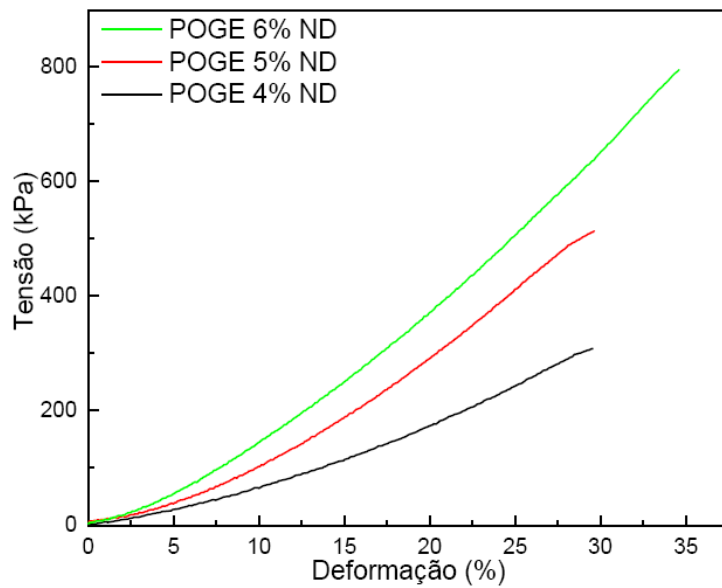


FIG. 4.25: Curva tensão-deformação para polímeros de óleo de girassol curados com diferentes concentrações em massa de ácido fosfórico e não degasados.

As Figuras 4.26, 4.27, 4.28 e a Tabela 4.7 representam as tensões máximas (tensão de ruptura), as deformações de ruptura e os módulos de elasticidade dos

produtos obtidos em função da quantidade de agente de cura empregada na reação de polimerização para os materiais degasados e não degasados.

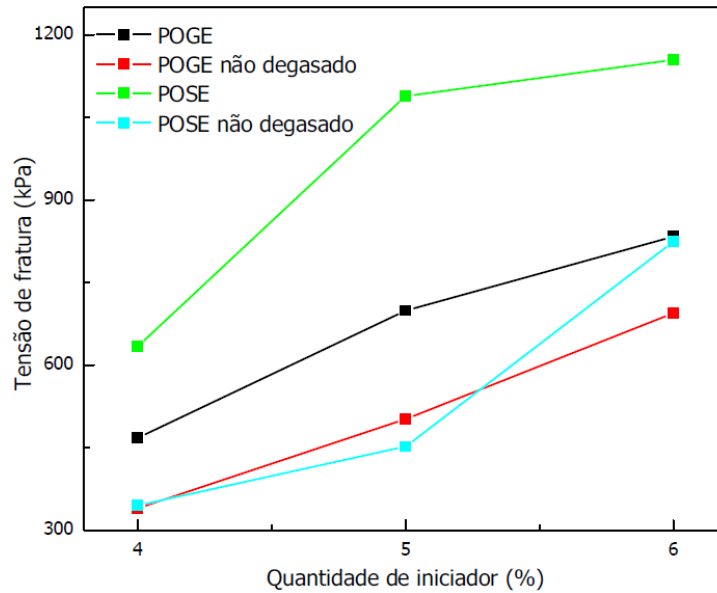


FIG. 4.26: Curva da tensão de ruptura em função da concentração de agente de cura para polímeros de óleo de soja e girassol (degasados e não degasados).

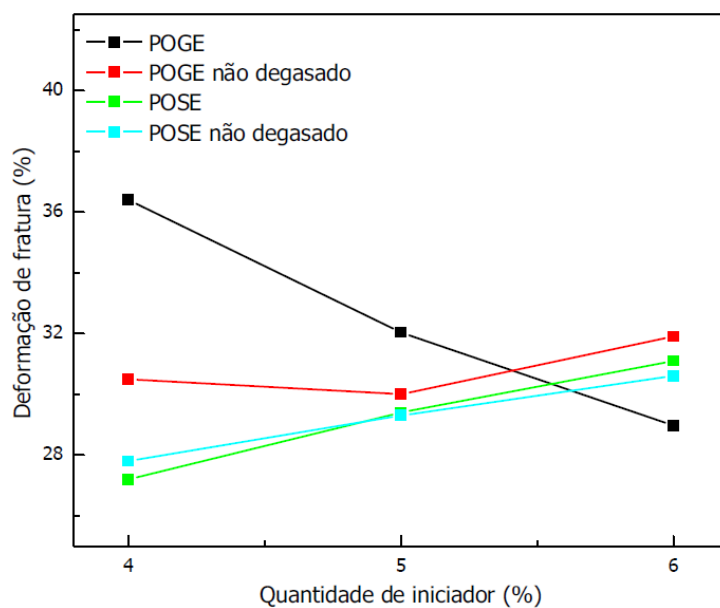


FIG. 4.27: Curva da deformação de ruptura em função da concentração de agente de cura para polímeros de óleo de soja e girassol (degasados e não degasados).

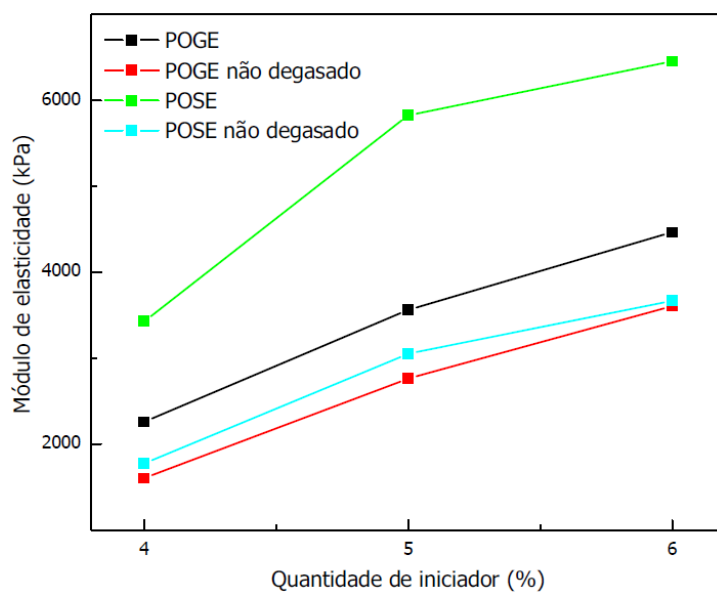


FIG. 4.28: Curva do módulo de elasticidade em função da concentração de agente de cura para polímeros de óleo de soja e girassol (degasados e não degasados).

TAB. 4.7: Tensão máxima e deformação máxima dos polímeros de óleo de girassol para cada condição.

Material	Tensão Máxima (kPa)	Deformação Máxima (%)	Módulo de elasticidade (kPa)
POSE 4%	634,4 ± 10,4	27,2 ± 0,5	3430 ± 113,4
POSE 5%	1089,1 ± 80,9	29,4 ± 2,2	5826,7 ± 853,3
POSE 6%	1155,1 ± 14,4	31,1 ± 1,1	6456,7 ± 462
POSE 4% ND	345,4 ± 2,8	27,8 ± 0,8	3430 ± 113,4
POSE 5% ND	452,3 ± 18,9	29,3 ± 0,7	5826,7 ± 853,3
POSE 6% ND	824,1 ± 90,3	30,6 ± 4,1	6456,7 ± 462
POGE 4%	467,4 ± 30,5	36,4 ± 1,3	2260 ± 112,2
POGE 5%	699,2 ± 50,1	32 ± 0,4	3563,3 ± 192,6
POGE 6%	833,5 ± 62,9	29 ± 1,4	4466,7 ± 359,4
POGE 4% ND	340 ± 7,6	30,5 ± 0,5	1603,3 ± 81,8
POGE 5% ND	501,8 ± 2,4	30 ± 2,2	2763,3 ± 402,7
POGE 6% ND	694,6 ± 78,3	32 ± 2	3606,7 ± 444

Observa-se que a diminuição da quantidade de agente de cura no processo de polimerização, diminui a resistência mecânica do material em compressão. Para os polímeros de óleo de soja, a diminuição de 6% para 5% de ácido fosfórico na reação de polimerização gerou uma diminuição de 5,71% na tensão máxima suportada pelo material. A diminuição de 5% para 4% gerou uma diminuição da tensão máxima em cerca de 41,75% na resistência mecânica em compressão.

Para os polímeros de óleo de girassol, a diminuição de 6% para 5% em massa de agente de cura acarretou em uma diminuição de aproximadamente 16,11% na resistência mecânica em compressão do material. A redução de 5% para 4% de ácido fosfórico gerou uma decréscimo de 33,15% na tensão máxima suportada pelo material.

Este comportamento confirma a tendência apresentada no ensaio de dureza e confirma a dependência da reticulação no comportamento mecânico do polímero estudado [KHUNDAMRI (2019)]. Com o aumento da reticulação, maior é a dificuldade de deslizamento das moléculas, oferecendo maiores resistências.

Na obtenção dos polímeros não degasados, pode-se observar que a medida

que ocorre a diminuição do emprego do agente de cura, ocorre uma tendência a diminuição das tensões máximas suportadas pelo material para cada condição.

Nos polímeros obtidos por meio do óleo de soja, a redução de 6% para 5% de agente de cura significa uma redução de aproximadamente 45,12% na tensão máxima suportada pelo polímero. A redução de 5% para 4% de agente de cura para a polimerização gerou uma redução de 23,63% nas propriedades mecânicas do material.

Nos polímeros de óleo de girassol, pode-se observar esta tendência. A redução de 6% para 5% no emprego de agente reticulante gerou um decréscimo de 27,76% na tensão máxima em compressão suportada pelo material. A redução de 5% para 4% de agente reticulante acarretou em uma diminuição de 32,24% na resistência mecânica em compressão do polímero.

Para todos os casos pode ser observado que ocorre uma diminuição do módulo de elasticidade em função da diminuição das ligações cruzadas. Esta diminuição faz com que o material se torne menos rígido.

Essa diminuição das propriedades mecânicas em função da quantidade de agente de cura está associada a densidade de ligações cruzadas geradas no material como foi visto no ensaio de reticulação. Essa propriedade físico-química tende a impactar na dureza e na tensão máxima suportada pelos materiais.

As Figuras 4.29 e 4.30 demonstram as curvas dos polímeros de óleo de soja e girassol curados com 6% em massa de ácido fosfórico degasados e não degasado. Pode ser notado que, para uma mesma concentração em massa de ácido fosfórico para a reação de polimerização do óleo de soja, há diferença nas tensões máximas suportadas pelo material. Os polímeros obtidos com 6% de agente de cura e não degasado, suporta 25,31% menos tensão em compressão em relação ao polímero degasado.

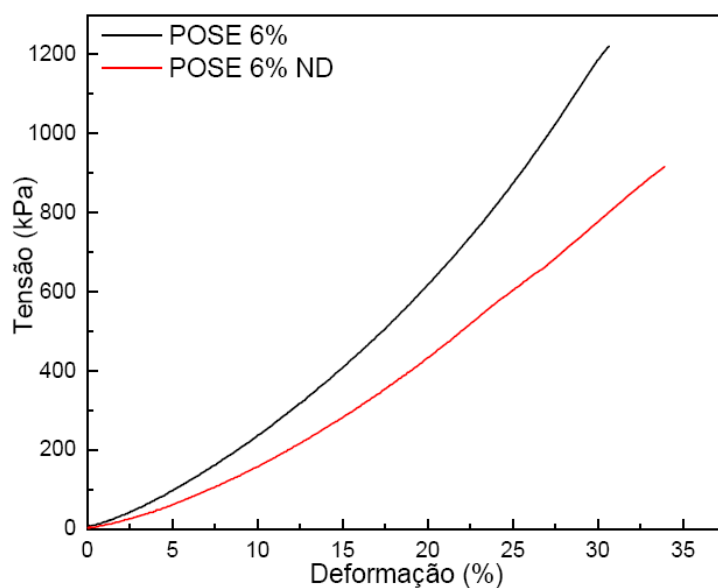


FIG. 4.29: Curva tensão-deformação para polímeros de óleo de soja curados com 6% em massa de ácido fosfórico degasados e não degasados.

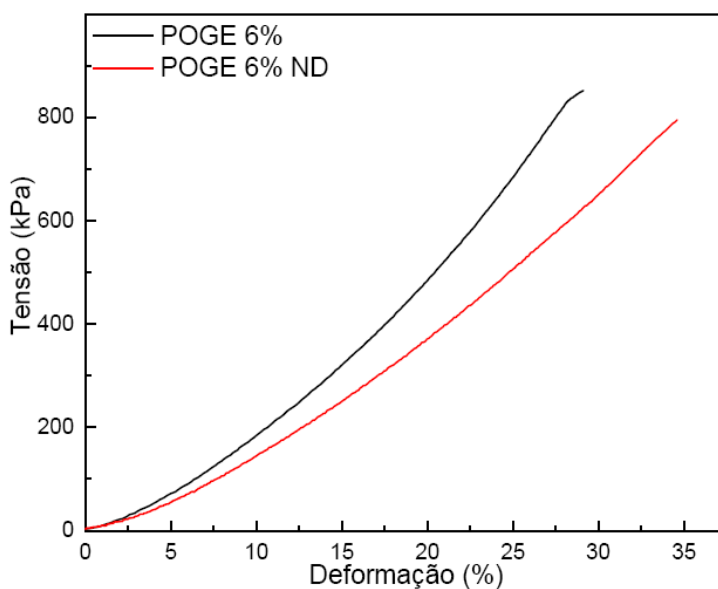


FIG. 4.30: Curva tensão-deformação para polímeros de óleo de girassol curados com 6% em massa de ácido fosfórico degasados e não degasados.

As Figuras 4.31 e 4.32 demonstram as curvas dos polímeros de óleo de soja e girassol curados com 5% em massa de ácido fosfórico degasados e não degasado.

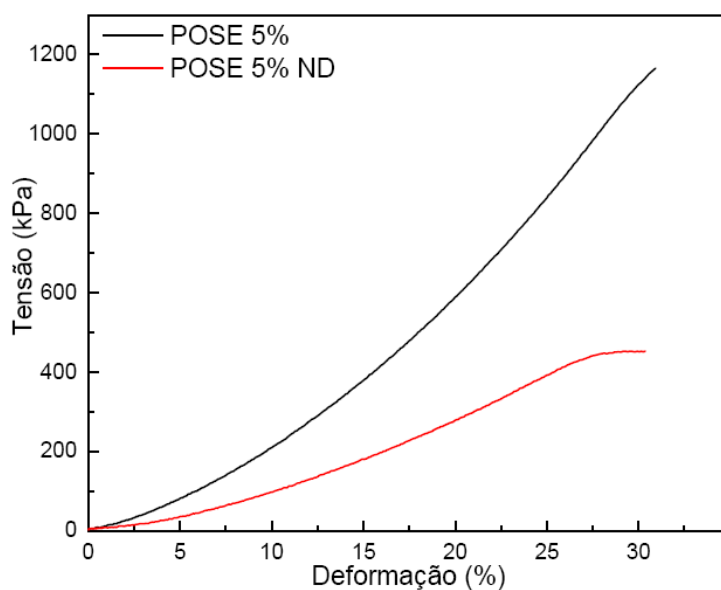


FIG. 4.31: Curva tensão-deformação para polímeros de óleo de soja curados com 5% em massa de ácido fosfórico degasados e não degasados.

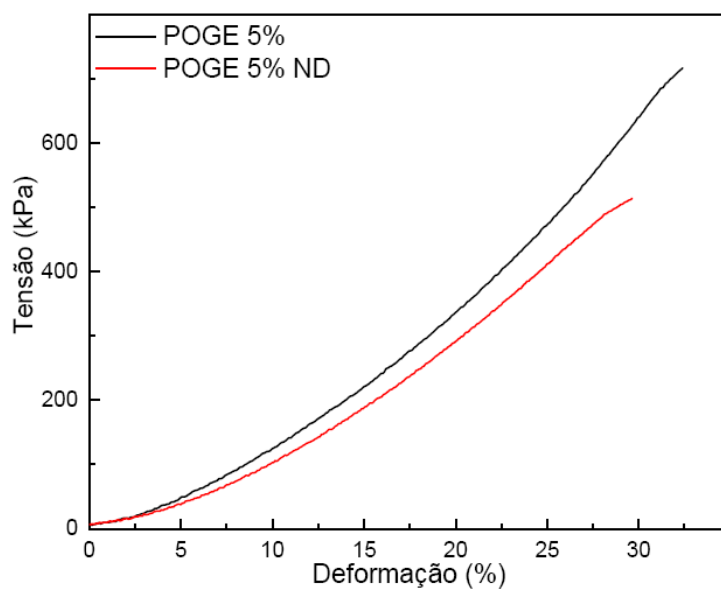


FIG. 4.32: Curva tensão-deformação para polímeros de óleo de girassol curados com 5% em massa de ácido fosfórico degasados e não degasados.

As Figura 4.33 e Figura 4.34 demonstram as curvas dos polímeros de óleo de soja e girassol curados com 4% em massa de ácido fosfórico degasados e não

degasado.

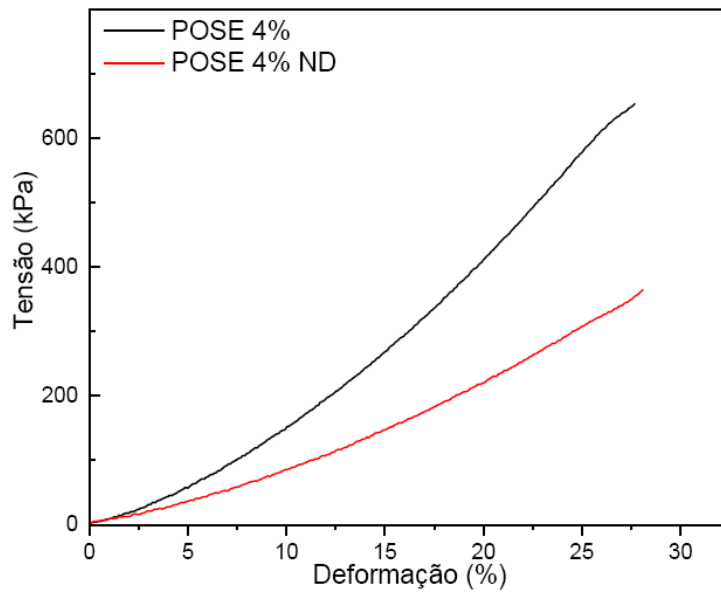


FIG. 4.33: Curva tensão-deformação para polímeros de óleo de soja curados com 4% em massa de ácido fosfórico degasados e não degasados.

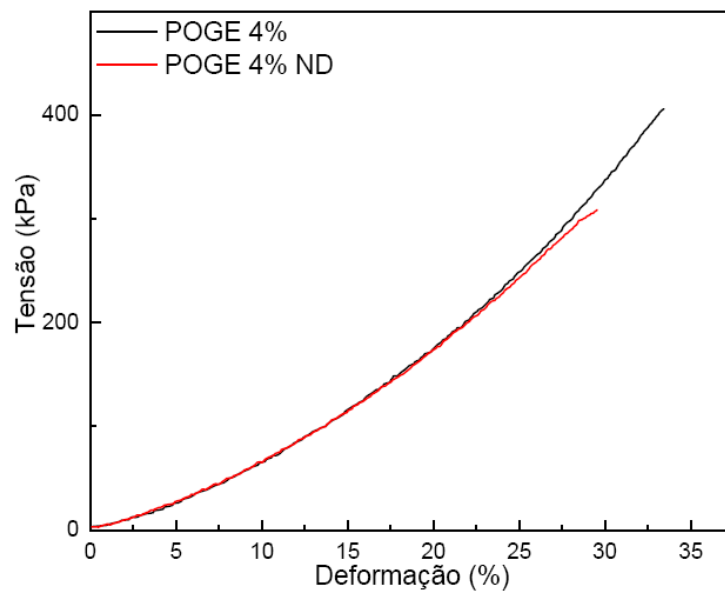


FIG. 4.34: Curva tensão-deformação para polímeros de óleo de girassol curados com 4% em massa de ácido fosfórico degasados e não degasados.

Os polímeros degasados suportaram tensões máximas superiores em relação aos não degasados. Esse padrão se manteve para os dois tipos de óleo para todas as concentrações de agente de cura. Essa melhora nas propriedades mecânicas dos materiais degasados em relação aos não degasados, pode estar atribuída aos poros existentes no interior do material, decorrentes do processo de polimerização [CALLISTER (2008)]. Esses vazios (poros) gerados durante a polimerização livre, podem funcionar como concentradores de tensão, fazendo com que o material tenha desempenhos mecânicos inferiores em relação aos que não possuem tais vazios.

4.5.3 ANÁLISE FRATOGRÁFICA

Uma avaliação das superfícies de fratura das amostras após os ensaios mecânicos quase estáticos podem revelar aspectos relevantes com relação aos processos que levaram o material a fratura. As micrografias realizadas por meio de microscopia eletrônica de varredura, das superfícies fraturadas dos corpos de prova de compressão, para os materiais que foram submetidos ao processo de degasagem por compressão e dos materiais não degasados. As Figura 4.35 e Figura 4.36 demonstram as imagens fratoográficas dos polímeros degasados (a) e não degasados (b) com um aumento de 50 vezes e 100 vezes respectivamente de regiões diferentes regiões da fratura.

No material que foi submetido ao processo de degasagem pode ser observado que a superfície de fratura não apresenta vazios em seu interior. Esta ausência de vazios pode ter corroborado para as melhores resistências mecânicas do material polimérico, em relação aos materiais não degasados, quando solicitado em compressão como pode ser comprovado por meio dos ensaios mecânicos. Pode ser observado que para os materiais não degasados há predominantemente a existência de vazios devido a forma que o material foi obtido. Estes vazios podem estar associados a diminuição das propriedades mecânicas em compressão. Esses defeitos deterioram a resistência à fratura, pois uma tensão aplicada pode ser amplificada ou concentrada na extremidade dos defeitos. No entanto, a magnitude dessa amplifi-

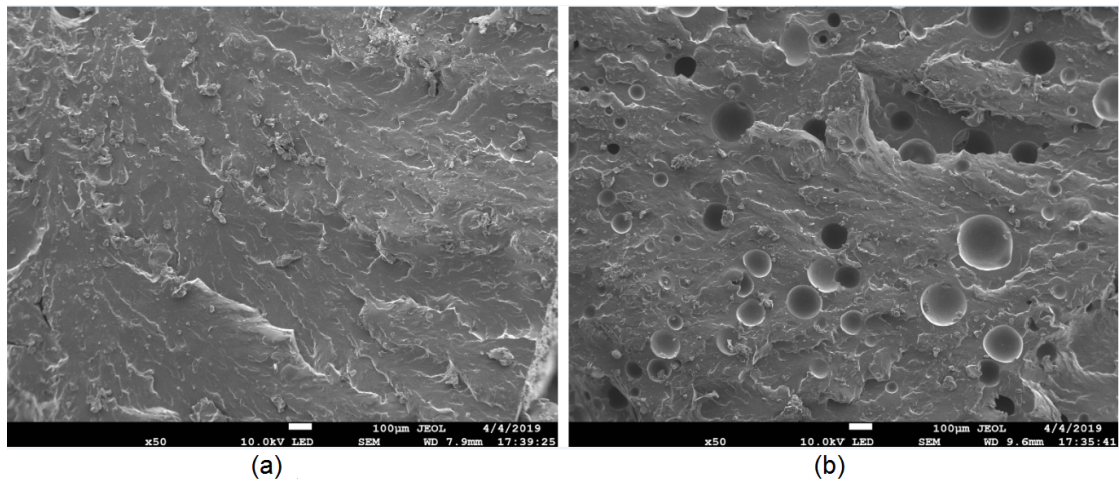


FIG. 4.35: Imagens de microscopia eletrônica de varredura com um aumento de 50 vezes, onde: (a) representa a superfície de fratura dos polímeros de óleo de soja degasados e (b) representa a superfície de fratura de polímeros de óleo de soja não degasados.

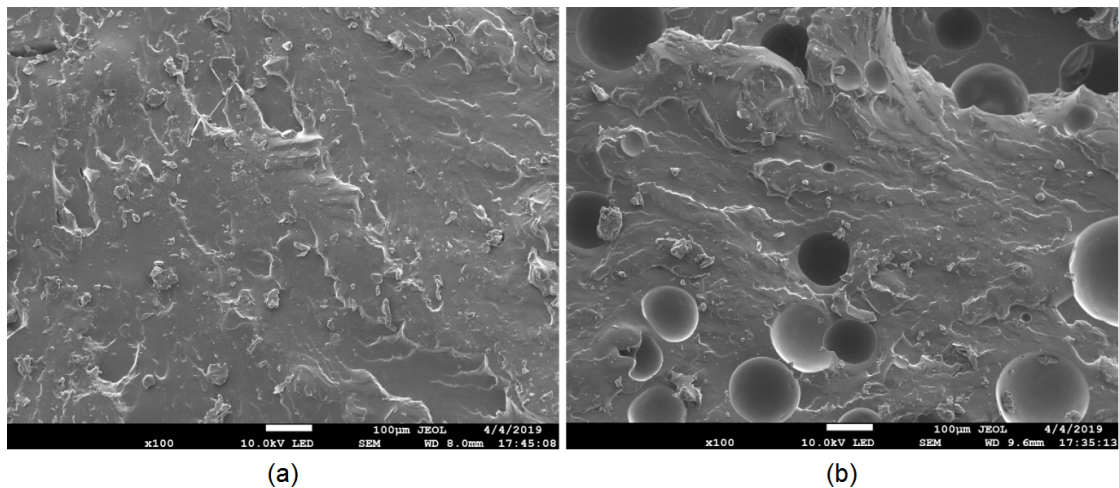


FIG. 4.36: Imagens de microscopia eletrônica de varredura com um aumento de 100 vezes, onde: (a) representa a superfície de fratura dos polímeros de óleo de soja degasados e (b) representa a superfície de fratura de polímeros de óleo de soja não degasados.

cação depende da orientação e da geometria da trinca [CALLISTER (2008)]. Logo as análises de MEV complementam as análises de resistência mecânica mostrando que esses defeitos interferem diretamente na resistência mecânica do material.

5 CONCLUSÕES

A análise dos resultados obtidos experimentalmente nesta dissertação e as informações contidas na literatura permite inferir que:

- Óleos de soja e girassol previamente epoxidados, são excelentes para a 7polimerização de materiais poliméricos reticulados;
- O ácido fosfórico funciona como agente de cura para os óleos de soja e girassol epoxidados;
- Os polímeros obtidos através desses processos de polimerização apresentam boa reticulação;
- A densidade de ligações cruzadas nos polímeros variam de acordo com a quantidade de agente de cura e do tipo de óleo utilizado, sendo o de girassol, o que produz maior reticulação, nas condições estudadas. Quanto maior a quantidade de ácido fosfórico mais reticulado se torna o material;
- Os polímeros de óleo de soja e girassol são amorfos;
- O comportamento mecânico em compressão e a dureza do material estão associadas a densidade de ligações cruzadas;
- A carga de 2 toneladas sobre o material que esta no processo de cura favorece a eliminação de porosidade remanescentes do processo de síntese;
- A degasagem favorece o comportamento mecânico dos polímeros estudados, fazendo com que a resistência mecânica a compressão seja superior em relação ao material não degasado;

- Os polímeros de óleo de soja apresentam tensões máximas em compressão superiores aos polímeros de óleo de girassol, apesar da quantidade de material reticulado ser menor em cada condição estudada.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados e conclusões desta dissertação são feitas as seguintes sugestões:

- Epoxidar e polimerizar óleos vegetais de descarte;
- Empregar ácidos orgânicos na síntese de polímeros com a finalidade de reduzir a cinética de reação;
- Otimizar a reação de epoxidação afim de obter maiores teores de oxigênio oxirâno;
- Desenvolver materiais compósitos utilizando como matriz polímeros de óleos vegetais epoxidados;
- Polimerizar o material em um sistema de vácuo, para realizar a degasagem.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUILERA, A. F., TOLVANEN, P., ERÄNEN, K., LEVENEUR, S. e SALMI, T. Epoxidation of oleic acid under conventional heating and microwave radiation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 102:70 – 87, 2016. ISSN 0255-2701. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0255270116300113>.
- ASHTER, S. A. 3 - chemistry of biomass. Em ASHTER, S. A., editor, *Technology and Applications of Polymers Derived from Biomass*, Plastics Design Library, págs. 37 – 55. William Andrew Publishing, 2018. ISBN 978-0-323-51115-5. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780323511155000037>.
- ATAEI, S., KHORASANI, S. N. e NEISIANY, R. E. Biofriendly vegetable oil healing agents used for developing self-healing coatings: A review. *Progress in Organic Coatings*, 129:77 – 95, 2019. ISSN 0300-9440. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944018309214>.
- BROSTOW, W., GOODMAN, S. H. e WAHRMUND, J. 8 - epoxies. Em DODIUK, H. e GOODMAN, S. H., editores, *Handbook of Thermoset Plastics (Third Edition)*, págs. 191 – 252. William Andrew Publishing, Boston, third edition edition, 2014. ISBN 978-1-4557-3107-7. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781455731077000087>.
- BRYDSON, J. 26. - epoxide resins. Em BRYDSON, J., editor, *Plastics Materials (Fifth Edition)*, págs. 697 – 728. Butterworth-Heinemann, fifth edition edition, 1989. ISBN 978-0-408-00721-4. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780408007214500308>.
- CALLISTER, W. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. Livros Técnicos e Científicos, 2008. ISBN 9788521615958. URL <https://books.google.com.br/books?id=R3BwPgAACAAJ>.
- CANEVAROLO, S. *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. Artliber, 2002. ISBN 9788588098107. URL <https://books.google.com.br/books?id=Vm00AQAACAAJ>.
- CAULLET, C. e NÔTRE, J. L. Chapter 5 - vegetable oil biorefineries. Em PANDEY, A., HÖFER, R., TAHERZADEH, M., NAMPOOTHIRI,

- K. M. E LARROCHE, C., editores, *Industrial Biorefineries and White Biotechnology*, págs. 247 – 270. Elsevier, Amsterdam, 2015. ISBN 978-0-444-63453-5. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444634535000070>.
- CORNILLE, A., AUVERGNE, R., FIGOVSKY, O., BOUTEVIN, B. e CAILLOL, S. A perspective approach to sustainable routes for non-isocyanate polyurethanes. *European Polymer Journal*, 87:535 – 552, 2017. ISSN 0014-3057. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305716313593>.
- CORTÉS-TRIVIÑO, E., VALENCIA, C., DELGADO, M. e FRANCO, J. Rheology of epoxidized cellulose pulp gel-like dispersions in castor oil: Influence of epoxidation degree and the epoxide chemical structure. *Carbohydrate Polymers*, 199:563 – 571, 2018. ISSN 0144-8617. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014486171830849X>.
- DABI, M. e SAHA, U. K. Application potential of vegetable oils as alternative to diesel fuels in compression ignition engines: A review. *Journal of the Energy Institute*, 2019. ISSN 1743-9671. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1743967118305907>.
- DUPUIS, A., PERRIN, F.-X., TORRES, A. U., HABAS, J.-P., BELEC, L. e CHAILAN, J.-F. Photo-oxidative degradation behavior of linseed oil based epoxy resin. *Polymer Degradation and Stability*, 135:73 – 84, 2017. ISSN 0141-3910. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391016303561>.
- EBEWELE, R. *Polymer Science and Technology*. CRC Press, 2000. ISBN 9781420057805. URL <https://books.google.com.br/books?id=2Xfe3G8g1loC>.
- FERNANDES, F. C., KIRWAN, K., LEHANE, D. e COLES, S. R. Epoxy resin blends and composites from waste vegetable oil. *European Polymer Journal*, 89:449 – 460, 2017. ISSN 0014-3057. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305716314367>.
- FERTIER, L., KOLEILAT, H., STEMMELLEN, M., GIANI, O., JOLY-DUHAMEL, C., LAPINTE, V. e ROBIN, J.-J. The use of renewable feedstock in uv-curable materials – a new age for polymers and green chemistry. *Progress in Polymer Science*, 38(6):932 – 962, 2013. ISSN 0079-6700. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670012001256>.

- FILHO, A. A. B. *TACO: Tabela Brasileira de Composição de alimentos*. NEPA-UNICAMP, 2006. URL <https://books.google.com.br/books?id=MbX8ewEACAAJ>.
- FORMARIZ, THALITA PEDRONI, U. M. C. C. S. J. A. A. D. G. M. P. D. O. A. G. D. Microemulsões e fases líquidas cristalinas como sistemas de liberação de fármacos. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, 41:301–313, 09 2005. URL http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-93322005000300003&lang=pt.
- FOURATI, Y., HASSEN, R. B., BAYRAMOĞLU, G. e BOUFI, S. A one step route synthesis of polyurethane network from epoxidized rapeseed oil. *Progress in Organic Coatings*, 105:48 – 55, 2017. ISSN 0300-9440. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944016310050>.
- GARRISON, T. F., KESSLER, M. R. e LAROCK, R. C. Effects of unsaturation and different ring-opening methods on the properties of vegetable oil-based polyurethane coatings. *Polymer*, 55(4):1004 – 1011, 2014. ISSN 0032-3861. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386114000299>.
- GERSSSEN-GONDELACH, S., SAYGIN, D., WICKE, B., PATEL, M. e FAAIJ, A. Competing uses of biomass: Assessment and comparison of the performance of bio-based heat, power, fuels and materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 40:964 – 998, 2014. ISSN 1364-0321. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032114006571>.
- GOBIN, M., LOULERGUE, P., AUDIC, J.-L. e LEMIÈGRE, L. Synthesis and characterisation of bio-based polyester materials from vegetable oil and short to long chain dicarboxylic acids. *Industrial Crops and Products*, 70:213 – 220, 2015. ISSN 0926-6690. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669015002307>.
- GOGOI, P., HORO, H., KHANNAM, M. e DOLUI, S. K. In situ synthesis of green bionanocomposites based on aqueous citric acid cured epoxidized soybean oil-carboxylic acid functionalized multiwalled carbon nanotubes. *Industrial Crops and Products*, 76:346 – 354, 2015. ISSN 0926-6690. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669015302235>.
- GUPTA, M. K. *Practical Guide to Vegetable Oil Processing*. AOCS Press, 2 edition, 2017.
- HAZMI, A. S. A., AUNG, M. M., ABDULLAH, L. C., SALLEH, M. Z. e MAHMOOD, M. H. Producing jatropa oil-based polyol via epoxidation and

- ring opening. *Industrial Crops and Products*, 50:563 – 567, 2013. ISSN 0926-6690. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669013004159>.
- HWANG, S., CHOI, C. Y. e LEE, E. Y. Bio- and chemo-catalytic preparations of chiral epoxides. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16(1):1 – 6, 2010. ISSN 1226-086X. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X1000002X>.
- JIN, F.-L., LI, X. e PARK, S.-J. Synthesis and application of epoxy resins: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 29:1 – 11, 2015. ISSN 1226-086X. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X15001033>.
- JOHN, G., NAGARAJAN, S., VEMULA, P. K., SILVERMAN, J. R. e PILLAI, C. Natural monomers: A mine for functional and sustainable materials – occurrence, chemical modification and polymerization. *Progress in Polymer Science*, 92:158 – 209, 2019. ISSN 0079-6700. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670018300273>.
- KADAM, A., PAWAR, M., YEMUL, O., THAMKE, V. e KODAM, K. Biodegradable biobased epoxy resin from karanja oil. *Polymer*, 72:82 – 92, 2015. ISSN 0032-3861. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386115300847>. Macromolecular Engineering - Dedicated to Professor Krzysztof Matyjaszewski on the Occasion of his 65th Birthday.
- KARAK, N. 6 - vegetable oil-based polyurethanes. Em KARAK, N., editor, *Vegetable Oil-Based Polymers*, págs. 146 – 179. Woodhead Publishing, 2012. ISBN 978-0-85709-710-1. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780857097101500069>.
- KHUNDAMRI, N., AOUF, C., FULCRAND, H., DUBREUCQ, E. e TANRAT-TANAKUL, V. Bio-based flexible epoxy foam synthesized from epoxidized soybean oil and epoxidized mangosteen tannin. *Industrial Crops and Products*, 128:556 – 565, 2019. ISSN 0926-6690. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669018310379>.
- KIM, J. R. e SHARMA, S. The development and comparison of bio-thermoset plastics from epoxidized plant oils. *Industrial Crops and Products*, 36(1):485 – 499, 2012. ISSN 0926-6690. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669011004286>.
- KIM, M., YAN, J., JOO, K., PANDEY, J. K., KANG, Y. e AHN, S. Synergistic effects of carbon nanotubes and exfoliated graphite nanoplatelets for

- electromagnetic interference shielding and soundproofing. *Journal of Applied Polymer Science*, 130(6):3947–3951, 12 2013. ISSN 1097-4628. URL <https://doi.org/10.1002/app.39605>.
- KUMAR, S., SAMAL, S. K., MOHANTY, S. e NAYAK, S. K. Study of curing kinetics of anhydride cured petroleum-based (dgeba) epoxy resin and renewable resource based epoxidized soybean oil (eso) systems catalyzed by 2-methylimidazole. *Thermochimica Acta*, 654:112 – 120, 2017. ISSN 0040-6031. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603117301314>.
- LEE, T. H., PARK, Y. I., LEE, S.-H., SHIN, J., NOH, S. M. e KIM, J. C. A crack repair patch based on acrylated epoxidized soybean oil. *Applied Surface Science*, 476:276 – 282, 2019. ISSN 0169-4332. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433218336158>.
- LEVENEUR, S., LEDOUX, A., ESTEL, L., TAOUK, B. e SALMI, T. Epoxidation of vegetable oils under microwave irradiation. *Chemical Engineering Research and Design*, 92(8):1495 – 1502, 2014. ISSN 0263-8762. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263876214001865>. Green Processes and Eco-technologies – Focus on Biofuels.
- LI, S., BOUZIDI, L. e NARINE, S. S. Polyols from self-metathesis-generated oligomers of soybean oil and their polyurethane foams. *European Polymer Journal*, 93:232 – 245, 2017. ISSN 0014-3057. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305717302070>.
- LIANG, H., FENG, Y., LU, J., LIU, L., YANG, Z., LUO, Y., ZHANG, Y. e ZHANG, C. Bio-based cationic waterborne polyurethanes dispersions prepared from different vegetable oils. *Industrial Crops and Products*, 122:448 – 455, 2018. ISSN 0926-6690. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669018305077>.
- LUNA, F. J. e SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. *Química Nova*, 24:885 – 892, 12 2001. ISSN 0100-4042. URL http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422001000600027&nrm=iso.
- MANO, E. *Introdução a polímeros*. Edgar Blucher, 1999. ISBN 9788521202479. URL <https://books.google.com.br/books?id=AeO9AAAACAAJ>.
- MASHHADI, F., HABIBI, A. e VARMIRA, K. Enzymatic production of green epoxides from fatty acids present in soapstock in a microchannel bioreactor.

- Industrial Crops and Products*, 113:324 – 334, 2018. ISSN 0926-6690. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669018300529>.
- MCNUTT, J. e HE, Q. S. Development of biolubricants from vegetable oils via chemical modification. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 36:1 – 12, 2016. ISSN 1226-086X. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X16000708>.
- MIAO, S., WANG, P., SU, Z. e ZHANG, S. Vegetable-oil-based polymers as future polymeric biomaterials. *Acta Biomaterialia*, 10(4):1692 – 1704, 2014. ISSN 1742-7061. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1742706113004327>. Biological Materials.
- NOSAL, H., NOWICKI, J., WARZAŁA, M., SEMENIUK, I. e SABURA, E. Synthesis and characterization of alkyd resins based on camelina sativa oil, glycerol and selected epoxidized vegetable oils as functional modifiers. *Progress in Organic Coatings*, 101:553 – 568, 2016. ISSN 0300-9440. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944016305392>.
- ODIAN, G., ODIAN, U., SONS, J. W. . e SERVICE), W. O. L. O. *Principles of Polymerization*. Wiley, 2004. ISBN 9780471274001. URL <https://books.google.com.br/books?id=GbLrBgAAQBAJ>.
- PANG, Q., LI, Y., MENG, L., LI, G., LUO, Z. e FAN, R. Neurotoxicity of bpa, bps, and bpb for the hippocampal cell line (ht-22): An implication for the replacement of bpa in plastics. *Chemosphere*, 226:545 – 552, 2019. ISSN 0045-6535. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004565351930623X>.
- PAWAR, M., KADAM, A., YEMUL, O., THAMKE, V. e KODAM, K. Biodegradable bioepoxy resins based on epoxidized natural oil (cottonseed and algae) cured with citric and tartaric acids through solution polymerization: A renewable approach. *Industrial Crops and Products*, 89:434 – 447, 2016. ISSN 0926-6690. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669016303454>.
- RATNA, D. *Handbook of Thermoset Resins*. Handbook Series. iSmithers, 2009. ISBN 9781847354112. URL <https://books.google.com.br/books?id=iA4TQgAACAAJ>.
- SAHOO, S. K., KHANDELWAL, V. e MANIK, G. Development of completely bio-based epoxy networks derived from epoxidized linseed and castor oil cured with citric acid. *Polymers for Advanced Technologies*, 29(7):2080–2090, 2018. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pat.4316>.

- SCHIPFER, F., KRANZL, L., LECLÈRE, D., SYLVAIN, L., FORSELL, N. e VALIN, H. Advanced biomaterials scenarios for the eu28 up to 2050 and their respective biomass demand. *Biomass and Bioenergy*, 96:19 – 27, 2017. ISSN 0961-9534. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953416303440>.
- SHAARANI, F. W. e BOU, J. J. Synthesis of vegetable-oil based polymer by terpolymerization of epoxidized soybean oil, propylene oxide and carbon dioxide. *Science of The Total Environment*, 598:931 – 936, 2017. ISSN 0048-9697. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004896971731029X>.
- SHARMIN, E., ZAFAR, F., AKRAM, D., ALAM, M. e AHMAD, S. Recent advances in vegetable oils based environment friendly coatings: A review. *Industrial Crops and Products*, 76:215 – 229, 2015. ISSN 0926-6690. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669015301953>.
- SIENKIEWICZ, A. M. e CZUB, P. The unique activity of catalyst in the epoxidation of soybean oil and following reaction of epoxidized product with bisphenol a. *Industrial Crops and Products*, 83:755 – 773, 2016. ISSN 0926-6690. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669015305719>.
- SINGH, K., OHLAN, A. e DHAWAN, S. *Nanocomposites - New Trends and Developments*. intechopen, 9 2012. URL <https://doi.org/10.5772/50408>.
- SINGH, R., KUMAR, S. e SINGH, K. N. One pot synthesis of α , β -epoxy ketones by oxidative coupling of methyl arenes with cinnamic acids involving c(sp³)—h activation and decarboxylative strategy. *Tetrahedron*, 73(21):3074 – 3078, 2017. ISSN 0040-4020. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040402017303976>.
- SMITH, M. B. Chapter 6 - functional group exchange reactions: Oxidations. Em SMITH, M. B., editor, *Organic Synthesis (Fourth Edition)*, págs. 215 – 307. Academic Press, Boston, fourth edition edition, 2017. ISBN 978-0-12-800720-4. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128007204000064>.
- SROUR, H., MAUX, P. L., CHEVANCE, S. e SIMONNEAUX, G. Metal-catalyzed asymmetric sulfoxidation, epoxidation and hydroxylation by hydrogen peroxide. *Coordination Chemistry Reviews*, 257(21):3030 – 3050, 2013. ISSN 0010-8545. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010854513001239>.

- TALSI, E. P. e BRYLIAKOV, K. P. Chemo- and stereoselective ch oxidations and epoxidations/cis-dihydroxylations with h₂o₂, catalyzed by non-heme iron and manganese complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 256(13):1418 – 1434, 2012. ISSN 0010-8545. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010854512000872>.
- VON HOLLEBEN, M. L. A. e SCHUCH, C. M. Ativação do peróxido de hidrogênio para a epoxidação de olefinas não-funcionalizadas. *Química Nova*, 20:58 – 71, 02 1997. ISSN 0100-4042. URL http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40421997000100008&nrm=iso.
- ZENG, R.-T., WU, Y., LI, Y.-D., WANG, M. e ZENG, J.-B. Curing behavior of epoxidized soybean oil with biobased dicarboxylic acids. *Polymer Testing*, 57:281 – 287, 2017. ISSN 0142-9418. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014294181631162X>.
- ZHANG, C., GARRISON, T. F., MADBOULY, S. A. e KESSLER, M. R. Recent advances in vegetable oil-based polymers and their composites. *Progress in Polymer Science*, 71:91 – 143, 2017. ISSN 0079-6700. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670016301198>. Topical Volume on Polymeric Biomaterials.