

**Universidade de Brasília
Instituto de Química
Curso de Pós-Graduação em Química**



**Síntese de poliésteres a partir do óleo de mamona e sua utilização
como matriz polimérica para nanocompósitos magnéticos e
estudos sobre reticulação com glicerol**

Tese de Doutorado apresentada ao programa de Pós-Graduação do Instituto de Química da Universidade de Brasília, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor.

Eduardo Ulisses Xavier Péres

Orientador: Prof. Dr. Paulo A. Z. Suarez
Co-Orientador: Prof. Dr. Fabricio M. Silva

Brasília – 2014

Universidade de Brasília

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

**Síntese de poliésteres a partir do óleo de mamona e sua utilização
como matriz polimérica para nanocompósitos magnéticos e
estudos sobre reticulação com glicerol**

Eduardo Ulisses Xavier Péres

Orientador: Prof. Dr. Paulo A. Z. Suarez
Co-Orientador: Prof. Dr. Fabricio M. Silva

Brasília – 2014

Aos meus orientadores:

Paulo Anselmo Ziani Suarez

e

Fabricio Machado Silva

Minha sincera gratidão a esses dois homens que fizeram uma mudança tão significativa no meu modo de pensar e de se comportar em relação à experimentação e ao estudo da Química.

“Se eu vi mais longe, foi por estar de pé sobre ombros de gigantes.”

Sr. Isaac Newton

ÍNDICE

- i) Agradecimentos
- ii) Resumo
- iii) Abstract
- iv) Lista de Tabelas
- v) Lista de Figuras e Esquemas
- vi) Justificativa

1. Introdução	10
1.1. Óleos Vegetais	10
1.1.1. Óleo de Mamona	13
1.2. Polímeros	16
1.3. Polímeros produzidos a partir de Óleos Vegetais	20
1.4. Reticulação de Cadeias	26
1.5. Nanopartículas Magnéticas	28
1.6. Compósitos	32
1.7. Objetivos do Trabalho	35
2. Metodologia	38
2.1. Síntese do Ácido Ricinoléico	38
2.2. Síntese da Nanopartícula Magnética	40
2.3. Modificação da Superfície da Nanopartícula	42
2.4. Síntese de Complexos Metálicos	43
2.5. Síntese do Material Polimérico com e sem Nanopartículas	43
2.6. Estudo da Reticulação das Cadeias Poliméricas	46
3. Discussão dos resultados	49
4. Conclusões	81
5. Referências Bibliográficas	83

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. *Fernando Gomes de Souza Júnior* do IMA/UFRJ, pela receptividade e ajuda na parte de medição de força magnética dos materiais sintetizados, além das conversas produtivas sobre polímeros, entre outras atitudes tão amigáveis.

Ao Aluno de Pós-Graduação do Prof. Dr. Fernando, *Edson Rodrigo Fernandes dos Santos*, por ter me recebido no laboratório LaBioS do IMA/UFRJ e ter auxiliado em diversas medidas.

Ao Prof. Dr. *Marcelo Henrique Sousa* da UnB, que com muita dedicação e prestatividade contribuiu para a elaboração desse trabalho.

A todos do *Laboratório de Materiais e Combustíveis* (LMC), que diretamente ou indiretamente ajudaram a confeccionar essa pesquisa, mesmo aqueles que já saíram.

A todos do *Laboratório de Química Medicinal e Tecnológica* (LaQuiMet), que contribuíram também para a produção e aperfeiçoamento desse trabalho.

Aos amigos, Melquizedeque, Jefferson, Gustavo, André (Cabelo), Flávia, Gabriella, Helena, todos da velha-guarda do LMC... Quantas risadas e frustrações tivemos...

Aos professores, *Alexandre Perez Umpierre* e *Brenno Amaro da Silveira Neto*, pelas contribuições tão decisivas em assuntos obscuros ao meu entendimento.

Aos meus orientadores, *Paulo Anselmo Ziani Suarez* e *Fabricio Machado Silva*, pela paciência, dedicação, momentos que abriram mão de estar com seus familiares para me ajudarem a entender um pouco mais sobre a Química, além da amizade incomparável.

Aos meus familiares, Cristine, Nadjla, Rafaella, Renata e Rossana (irmãs), Ivan, Paulo (irmãos), Sandra (Mãe), Adalberto (avô), Tia mana... E a todos do Rio de Janeiro que sempre me receberam de braços abertos.

A minha amada Bruna Dayane dos Santos Cruz, que apareceu na minha vida para somar e me motivar a continuar trabalhando e pesquisando... o que mais gosto.

A Prof^a. Dr. Eloisa Biasotto Mano, que tive o imenso prazer de conhecer, e por conta desse encontro, me motivou a continuar sempre trilhando minha vida na pesquisa de polímeros.

Resumo

Esse trabalho apresenta um estudo sobre a produção de biopoliéster baseado no ácido ricinoleico derivado do óleo de mamona (*Ricinus communis*) com e sem inserção de nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 com a sua superfície modificada por moléculas orgânicas. Reações auto-catalisadas, devido a doação de próton H^+ do ácido ricinoleico, que se comporta como um ácido de Brønsted-Lowry, foram realizadas pelo processo em batelada por polimerização em massa e alguns estudos cinéticos foram realizados. Também foi observado que as nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 funcionam como catalisadores de ácido de Lewis durante a polimerização. As formações de ésteres foram seguidos pela análise do índice de acidez e espectros FTIR. Foi observado para as reações sem nanopartículas magnéticas (apenas reações auto-catalisada por ácido de Brønsted) atingiram o seu estado estacionário após 14 h. Para as reações na presença de nanopartículas magnéticas com superfície modificada por moléculas orgânicas o estado estacionário foi alcançado em 6 h. Na ausência de nanopartículas magnéticas, observou-se a 190 °C que o consumo do ácido ricinoleico segue um comportamento de segunda ordem e aumentando 20 °C a velocidade da reação foi 61% mais rápido. Os materiais poliméricos foram caracterizados, a fim de fornecer informações sobre suas características estruturais e térmicas. Observou-se que a resistência térmica do produto é significativamente aumentada com a conversão da reação. Medidas magnéticas foram realizados e mostraram que o material tinha um comportamento superparamagnético ao usar nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 . Também foram realizados estudos de reticulação de cadeias poliméricas com glicerol. Nessa parte do trabalho foram realizadas reações com diversas concentrações de glicerol. Para realizar um estudo cinético, as reações de reticulação foram efetuadas na presença de catalisadores de estanho (óxido dibutil estanho e dilaurato dibutil estanho) e auto-catalisadas. Análises de Índice de acidez (I.A.), Viscosidade, Espectroscopia de Infravermelho (I.V.), Ressonância Magnética Nuclear ^1H (RMN ^1H), análises Térmicas (DSC) e processos de extração foram realizadas para compreender as estruturas formadas.

Abstract

This work presents a study on the production of ricinoleic acid-based biopolyester derived from castor (*Ricinus communis*) oil with and without insertion of magnetic Fe₃O₄ nanoparticles with the surface modified using organic molecules. Self-catalyzed reactions, due to proton H⁺ from ricinoleic acid, which behaves as a Brønsted-Lowry acid, were performed in a batch bulk polymerization process and some kinetic studies were carried out. It was also observed that the magnetic Fe₃O₄ nanoparticles act as Lewis acid catalysts during the polymerization. The ester formations were followed by acid value and FTIR spectra measurements and it was observed for the reactions without magnetic nanoparticles (only Brønsted self-catalyzed reaction) reached their steady state after 14 h. For the reactions with magnetic nanoparticles with the surface modified by organic molecules the steady state was reached in 6 h. In the absence of the magnetic nanoparticles, it was observed at 190 °C that the consumption of the ricinoleic acid follows a third order behavior and increasing 20 °C the reaction rate was 61 % faster. The polymeric materials have been characterized in order to provide information on their structural and thermal features. It was observed that the thermal resistance of the product is significantly increased with the reaction conversion. Magnetic measurements were performed, showing that the material presented a superparamagnetic behavior when using magnetic Fe₃O₄ nanoparticles. Additionally, crosslinking studies of polymer chains with glycerol have been done. In this part, several reactions with different glycerol concentration were carried out in presence of the tin catalysts (dibutyltin oxide and dibutyltin dilaurate) and self-catalyst reaction. The value acid (I.A.), viscosity, Infrared spectroscopy (FTIR), Nuclear magnetic resonance spectroscopy ¹H (NMR ¹H), Thermal analysis (DSC) and extraction processes were done to comprehend the formed structures.

Lista de Tabelas

Tabela 1. Nomenclatura e Propriedades Físicas de Alguns Ácidos Graxos	11
Tabela 2. Composição e propriedades físicas do óleo de mamona	13
Tabela 3. Viscosidade de óleos vegetais, em função da temperatura	15
Tabela 4. Valores médios das características físico-químicas do óleo de mamona das cultivares BRS-149 Nordestina e BRS-188 Paraguaçu	16
Tabela 5. Especificações internacionais do óleo de mamona	16
Tabela 6. Viscosidade dos padrões do Viscosímetro de Bolha Gardner	45
Tabela 7. Valores de rendimento teóricos da reação	49
Tabela 8. Porcentagens de nanopartículas inseridas com o desenvolvimento da reação e perdas de massa com a variação da temperatura	62
Tabela 9. Dados da reticulação de cadeias poliméricas auto-catalisadas	67
Tabela 10. Dados da reticulação de cadeias poliméricas com catalisador de óxido de butil estanho.	68
Tabela 11. Dados da reticulação de cadeias poliméricas com catalisador de dibutil dilaurato de estanho	68
Tabela 12. Dados de viscosidade do processo de reticulação de cadeias	69
Tabela 13. Conteúdo extraído das reações dos diversos polímeros com glicerol	79

Lista de Figuras e Esquemas

Esquema 1. Reação de esterificação entre ácidos graxos e glicerol	10
Esquema 2. Representação do Ácido Ricinoléico	14
Esquema 3. (I) Representação da polimerização em cadeia e (II) em etapas	19
Esquema 4. Reação de policondensação entre um diálcool e um diácido formando poliéster e água	19
Esquema 5. Reações de obtenção de resinas alquídicas	22
Esquema 6. Reação de esterificação usando óxido de dimetil estanho	23
Esquema 7. Mecanismo de polimerização oxidativa	24
Esquema 8. Mecanismo de homometátese de olefinas a partir da espécie metal-carbeno	25
Esquema 9. Mecanismos de ativação na reação de formação de uretana	26
Esquema 10. Representação esquemática da ligação entre isocianato e o complexo metálico ...	26
Esquema 11. Representação de cadeia reticulada	27
Esquema 12. Orientação dos spins para os diferentes tipos de magnetismo	29
Esquema 13. Célula unitária de espinélio	31
Esquema 14. Arranjo dos momentos magnéticos iônicos em uma ferrita como a magnetita (Fe ₃ O ₄)	32
Esquema 15. Representação da nanopartícula passivada com ligantes orgânicos	34
Esquema 16. Representação da reação de Saponificação de triglicerídeos	38
Esquema 17. Reação de acidificação do sal de ácido graxo	39
Esquema 18. Representação esquemática da produção de mistura de ácidos graxos derivadas do óleo de mamona	40
Esquema 19. Representação esquemática da síntese de nanopartículas de ferrita	41
Esquema 20. Representação esquemática da modificação das nanopartículas de ferrita	42
Esquema 21. Sistema reacional de poliesterificação	44
Esquema 22. Sistema reacional de reticulação de cadeias	46
Esquema 23. Figura representativa da reação de poliesterificação do ácido ricinoléico	49
Figura 1. Aparato experimental construído com uma balança analítica para medida de força magnética	45
Figura 2. Quantidade de líquido recolhido durante a reação a 190 °C	49
Figura 3. Índice de acidez versus tempo para a reação auto-catalisada	51
Figura 4. Gráfico do modelo cinético de segunda ordem da reação auto-catalisada.....	52
Figura 5. Gráfico do modelo cinético de terceira ordem da reação auto-catalisada	53
Figura 6. Viscosidade aproximada (cSt) para a polimerização a 190 °C	54
Figura 7. Viscosidade aproximada (cSt) para a polimerização a 210 °C	54
Figura 8. Espectros de Infravermelho das amostras coletadas durante a reação auto-catalisada	55
Figura 9. Espectros de RMN- ¹ H do Polímero (a) e do ácido ricinoléico (b)	56
Figura 10. Difratograma de Raio-X (DRX) das nanopartículas magnéticas	57
Figura 11. Termograma das nanopartículas de magnetita	58
Figura 12. Termograma das nanopartículas de magnetita com superfície modificada	58
Figura 13. Espectros de Infravermelho das amostras coletadas da reação com nanopartículas ..	59
Figura 14. Curvas de magnetização das nanopartículas e nanocompósitos de poliéster	60
Figura 15. Curvas de magnetização dos nanocompósitos de poliéster	61
Figura 16. Curvas de magnetização relativa das nanopartículas e nanocompósitos de poliéster..	61

Figura 17. Força magnética das nanopartículas e das amostras poliméricas	64
Figura 18. Força magnética relativa das nanopartículas e das amostras poliméricas	64
Figura 19. Gráfico de termogravimetria do ácido ricinoléico, polímero sem nanopartículas e polímero com nanopartículas	65
Figura 20. Gráfico de DSC dos materiais poliméricos e diversas taxas de aquecimento	66
Figura 21. Índice de acidez das reações de polimerização do ácido graxo do óleo de mamona	67
Figura 22. Infravermelho dos polímeros obtidos com e sem catalisadores de estanho	70
Figura 23. Infravermelho dos materiais reticulados da reação auto-catalisada	70
Figura 24. Infravermelho dos materiais reticulados da reação com dibutil dilaurato de estanho ...	71
Figura 25. Infravermelho dos materiais reticulados da reação com óxido dibutil de estanho	72
Figura 26. Gráficos de DSC dos materiais reticulados com concentração de 15% em massa	73
Figura 27. Gráficos de DSC dos materiais reticulados sob taxa de aquecimento de 5 °C/mim	74
Figura 28. RMN- ¹ H dos materiais reticulados da reações auto-catalisadas em diversas concentrações	75
Figura 29. RMN- ¹ H dos materiais reticulados das reações com dilaurato em diversas concentrações	76
Figura 30. RMN- ¹ H dos materiais reticulados das reações com óxido dibutil em diversas concentrações	78

Justificativa

A polimerização de óleos vegetais é uma realidade absoluta nos dias atuais. Essa nova concepção de síntese polimérica a partir de fontes renováveis, visando a substituição ou diminuição da utilização do petróleo como matéria-prima, busca a produção de materiais com propriedades semelhantes, ou até mesmo superiores, aos materiais tradicionalmente produzidos a partir do petróleo.

Nesse sentido, a utilização do óleo de mamona é uma proposta viável para a síntese de materiais poliméricos. Esse óleo possui em sua constituição uma grande quantidade do ácido graxo conhecido como ácido ricinoléico. Nesse ácido graxo existem três pontos que diversificam a sua aplicação: (1) o grupo carboxila, (2) a dupla ligação e (3) o grupo hidroxila.

Além da produção de polímeros, também há a possibilidade de utilização dos mesmos como matriz para compósitos. Esses compósitos quando são produzidos utilizando fibras naturais possibilita a produção de compósitos com tempo de degradabilidade menor do que aqueles produzidos a partir de derivados do petróleo, sendo facilmente assimilados por microorganismos presentes no meio ambiente.

Outra possibilidade é a síntese de compósitos magnéticos, que podem ser utilizados nas mais diversas áreas, como gravação magnética, sensores, catálise, tratamento de efluentes, imobilização de enzimas, etc. São também amplamente utilizados como absorvedores de microondas e demais aplicações onde a flexibilidade e capacidade de moldagem são critérios importantes.

Sendo assim, propomos nesse trabalho, a síntese e caracterização de materiais poliméricos a partir de fontes renováveis e a inserção de nanopartículas magnéticas de superfícies modificadas através de reações químicas de esterificação. Além da síntese dos materiais poliméricos estudou-se também a reticulação dos mesmos com glicerol, visto que, o glicerol é um dos produtos da reação de produção de biodiesel e dessa forma está ocorrendo um aumento de sua produção, necessitando a busca por novas alternativas de utilização desse material.

Esse trabalho traz como inovação a utilização de fontes renováveis para a produção de polímeros, síntese de nanopartículas de superfície modificada utilizando as mesmas fontes renováveis para modificação da superfície e modificação das cadeias poliméricas com um dos produtos da síntese de biodiesel, o glicerol, gerando possibilidades de aplicação desse material.

Capítulo 1

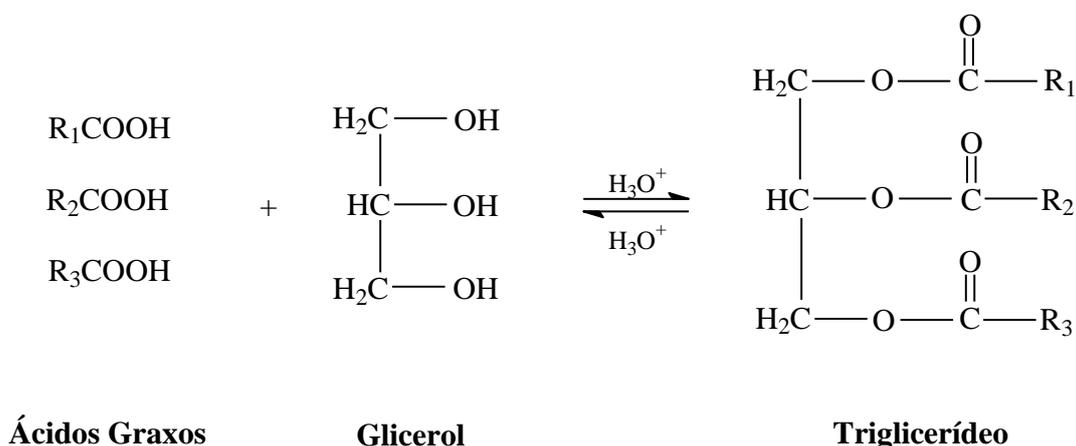
Introdução

1. Introdução

1.1. Óleos Vegetais

Os lipídeos fazem parte de um grupo de biomoléculas que envolvem uma ampla classe de substâncias que apresentam similaridades no que se refere à solubilidade – serem pouco ou nada solúveis em água e solúveis em solventes apolares.¹ Como se percebe essa definição está baseado na propriedade física da solubilidade e não considera outras características, tais como a estrutura das biomoléculas. Desta forma, inclui-se nesse grupo uma variedade de tipos estruturais: óleos e gorduras, ceras, fosfolipídeos, prostaglandinas, esteróides, terpenos e terpenóides.¹⁻³

Pertencente à classe dos lipídeos, os óleos e gorduras são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), formados predominantemente por uma mistura ésteres de ácidos graxos e glicerol, chamados de triacilglicerídeos,⁴ como representado no Esquema 1. Cerca de dois terços dos óleos ou gorduras extraídos de fontes oleaginosas são usados na indústria alimentícia e/ou na dieta humana. Porém, além de ser fonte de alimento, os óleos e gorduras e seus derivados são utilizados nas indústrias de várias formas, como por exemplo, ácidos graxos, glicerina, carburantes, biodiesel, polímeros entre outras inúmeras aplicações.⁵⁻⁷



Esquema 1. Reação de esterificação entre ácidos graxos e glicerol. Adaptado da referência 51.

Além dos triacilglicerídeos, os óleos e gorduras também contêm vários outros componentes em menor proporção, como os mono e diacilglicerídeos (importantes como emulsionantes), ácidos graxos livres, tocoferol (importante antioxidante), proteínas, esteróis e vitaminas.^{6,8} Quando se trabalha na área de óleos e gorduras é necessário realizar distinções entre esses dois termos. Existe certa confusão quando

se trata da diferenciação entre óleos e gorduras. Segundo a resolução da ANVISA de 1999: “O produto que se apresenta na forma líquida à temperatura de 25 °C é designado “Óleo” e o produto que se apresenta na forma sólida ou pastosa à temperatura de 25 °C pode ser designado de “gordura”.⁹

Desta forma aqui apresentado é comum reunir as substâncias que constituem os óleos e gorduras em duas grandes categorias: glicerídeos e não-glicerídeos. A classe dos glicerídeos pode ser definida como o produto da esterificação de uma molécula de glicerol com até três moléculas de ácidos graxos. Ácidos graxos são ácidos carboxílicos de cadeia longa e linear, que podem ser saturados ou insaturados, livres ou esterificados, que constituem os óleos e gorduras.⁴ Quando a cadeia do ácido graxo é saturada, isto é, possui apenas ligações simples entre carbonos, esses ácidos possuem pouca reatividade. Porém, quando os ácidos graxos possuem a cadeia carbônica com insaturações, uma ou mais duplas ligações, são mais reativos e mais suscetíveis a degradação termo-oxidativa, em maior ou em menor grau, de acordo com o número e a posição das insaturações.¹⁰ Na Tabela 1 são apresentadas a nomenclatura e propriedades físicas de alguns ácidos graxos.

Tabela 1. Nomenclatura e Propriedades Físicas de Alguns Ácidos Graxos. Adaptado da Ref. 11.

Ácido	Símbolo	Ponto de Fusão (°C)
Butírico (butanóico)	4:0	- 4,2
Capróico (hexanóico)	6:0	- 3,4
Caprílico (octanóico)	8:0	16,7
Cáprico (decanóico)	10:0	31,6
Láurico (dodecanóico)	12:0	44,2
Mirístico (tetradecanóico)	14:0	54,4
Palmítico (hexadecanóico)	16:0	62,9
Esterárico (octadecanóico)	18:0	69,6
Araquídico (eicosanóico)	20:0	75,4
Behênico (docosanóico)	22:0	80,0
Lignocérico (tetracosanóico)	24:0	84,2
Oléico (9(Z)-octadecenóico), (ω -9)	18:(1)	16-17
Ricinoléico (9(Z)-12(R)-hidroxiocetadecenóico)	18:(1)	5
Linoléico (9(Z),12(Z)-octadecadienóico, (ω -6)	18:(2)	- 5,0
Linolênico (9(Z),12(Z),15(Z) - octadecatrienóico, (ω -3)	18:(3)	- 11,0

Já os não glicerídeos estão presentes em todos os óleos e gorduras e são encontrados em pequenas quantidades.⁴ Os óleos e gorduras brutos possuem

menos de 5 % e os óleos refinados menos de 2 %. Quando realizado o refino, os componentes são removidos completamente ou parcialmente. Aqueles componentes que ainda permanecem no óleo já refinado, ainda que em pouca quantidade, podem afetar a características dos óleos devido a algumas propriedades, como: apresentar ação pró ou antioxidante, atuar no odor, sabor ou cor. Alguns exemplos de grupos não-glicerídeos são os esteróis (estigmasterol); ceras (palmitato de cetila); hidrocarbonetos insolúveis (esqualeno); carotenóides; clorofila; tocoferóis (vitamina E); lactonas e metilcetonas.⁵

Diversas propriedades físicas ou organolépticas dos óleos e gorduras, como as já citadas acima, estão intimamente ligadas a essas duas categorias de compostos químicos. As propriedades físicas dos óleos e gorduras estão relacionadas às estruturas das cadeias carbônicas que fazem parte da categoria dos acilglicerídeos. Nos ácidos graxos saturados as cadeias carbônicas podem adotar uma ampla variedade de conformações, essa variedade visa minimizar o efeito estéreo, e, por consequência, essas cadeias tendem a ser completamente estendidas.³ As fortes interações que ocorrem que são do tipo Van der Waals, realizam o empacotamento das cadeias, gerando materiais com elevado ponto de fusão, quando comparados com os ácidos graxos insaturados. Já os ácidos graxos insaturados, possuem geralmente duplas ligações com configuração *cis*, o que implica uma angulação rígida de 30° na cadeia, interferindo no empacotamento das cadeias.¹ Quando comparado ácidos graxos saturados com os insaturados com o mesmo número de carbonos, ou número de carbonos na cadeia muito próximos, os ácidos graxos insaturados possuem pontos de fusão mais baixos decorrentes das interações de Van der Waals fracas entre as cadeias. Isso pode ser estendido aos triacilglicerídeos: aqueles formados principalmente de ácidos graxos saturados possuem pontos de fusão mais elevados e são sólidos à temperatura ambiente – gorduras –, ao passo que triacilglicerídeos com grande proporção de ácidos graxos insaturados possuem pontos de fusão mais baixos e são líquidos na mesma temperatura – óleos.³

Quando trabalhamos com esses tipos de materiais também é necessária a realização do controle de qualidade e essa ação visa melhor aproveitamento da matéria-prima e controle do pós-processo químico que esses produtos podem sofrer. Diversos métodos analíticos foram desenvolvidos para avaliar a qualidade dos óleos e gorduras, por exemplo, a determinação dos índices de iodo, peróxido e acidez. O índice de acidez é a técnica na qual se determina a quantidade de KOH, em

miligramas, necessário para neutralizar os ácidos graxos livres em um grama de amostra.⁴ O índice de iodo é uma medida utilizada para avaliar o grau de insaturação dos ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras.^{4,12,13} Essa medida refere-se a quantidade em gramas de iodo que reagem com 100 g da amostra. Nessa análise, o iodo é adicionado quantitativamente às duplas ligações das cadeias carbônicas dos ácidos graxos. Dessa forma, quanto maior a quantidade de insaturações na cadeia, maior o índice de iodo, que em análise de reatividade, reflete o quanto um ácido graxo insaturado pode ser reativo. Então os óleos vegetais são classificados, segundo o seu índice de iodo, em secativos (maior que 130), semi-secativos (entre 90 e 130) e não secativos (menor que 90).¹²

1.1.1. Óleo de Mamona

Como nesse trabalho será abordada a utilização do óleo de mamona, é necessário também fazermos uma análise dessa espécie. O óleo de mamona é extraído de bagas da mamoneira, que pertence à classe Dicotyledoneae, série Geraniales, família Euforbiácea e espécie (*Ricinus communis L.*).¹⁴ Trata-se de uma xerófila de origem afro-asiática, bastante tolerante à escassez de água, porém não suporta excesso de umidade; sendo exigente em calor e luminosidade. Desde a antiguidade é conhecido por suas propriedades medicinais e como óleo para iluminação e lubrificação. Atualmente, essa cultura vem despertando interesse comercial, em virtude da elevação do preço do óleo e do desenvolvimento das indústrias de beneficiamento.¹⁵ Esse óleo também é conhecido como óleo de rícino e, internacionalmente, como *castor oil*. Diferencia-se dos demais óleos vegetais pela presença de um ácido graxo que contém um grupo hidroxila ligado ao carbono 12 de sua cadeia alquílica, o qual é conhecido como ácido ricinoléico. A presença deste ácido nos triacilglicérides é de 90%, aproximadamente, como relatado no trabalho de Costa et al.¹⁶ que está descrito na Tabela 2.

Esse ácido contém três grupos altamente reativos (a carboxila, a hidroxila e a dupla ligação), conforme pode ser evidenciado no Esquema 2. Esses grupos permitem obter um grande número de reações químicas.

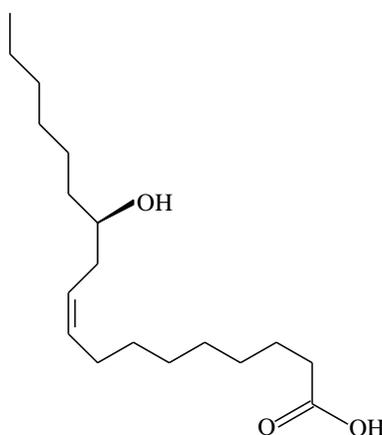
A presença do grupo carboxila no carbono 1 permite que o ácido sofra as seguintes reações: esterificação, saponificação, amidação e redução. A dupla ligação no carbono 9 permite as seguintes reações com esse ácido: oxidação/polimerização, hidrogenação, epoxidação, halogenação e sulfonação. O

grupo hidroxila no carbono 12 permite obter as seguintes reações químicas: desidratação, pirólise, halogenação, esterificação, reação de uretanação e sulfonação.¹⁷ A presença desses grupos (hidroxila, carboxila e dupla ligação) na cadeia também influencia nas propriedades específicas à produção de inúmeros produtos industriais.¹⁸ Embora seja considerado impróprio para consumo humano, o ácido ricinoleico é uma importante fonte de matéria-prima no segmento industrial usada para a fabricação de uma enorme gama de produtos.¹⁹

Tabela 2. Composição e propriedades físicas do óleo de mamona. Retirado da referência 16.

Ácido Graxos	%
Ricínoléico	89,5
Linoléico	4,2
Oléico	3,0
Palmítico	1,0
Esteárico	1,0
9,10-di-hidroxi-esteárico	0,7
Eicosanóico	0,3
Linolênico	0,3

Propriedades	Especificações
Claridade	Limpo
Valor de hidroxila	160-168
Perda ao fogo, % máx.	0,3
Valor de saponificação	176-184
Gravidade específica (25/25 °C)	0,957-0,961
Índice de refração	1,4470-1,4780



Esquema 2. Representação do Ácido Ricínoléico.

O grupo hidroxila confere ao ácido ricinoleico estabilidade e alta viscosidade, mesmo em largas faixas de temperatura, além de solidificarem em baixas temperaturas, explicado pela formação das interações intermoleculares conhecidas como ligações de hidrogênio,²⁰ além de possuírem também elevada estabilidade oxidativa. Graças a presença do grupo hidroxila, o ácido ricinoleico apresenta solubilidade em álcool,¹⁴ sendo o único óleo natural solúvel em álcool;²¹ Possui elevada densidade e viscosidade, o que o caracteriza como um dos mais densos e mais viscosos de todos os óleos vegetais e animais, cuja viscosidade é cerca de dez vezes maior que o óleo de girassol e outros óleos vegetais, conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3. Viscosidade de óleos vegetais, em função da temperatura. Retirado da referência 22.

Óleo	Viscosidade (cSt)			
	37,8 °C	50,0 °C	60,0 °C	70,0 °C
Mamona	285,0	140,0	82,0	52,0
Macaúba (polpa)	50,0	30,0	20,2	14,7
Pinhão-manso	31,5	19,8	14,0	10,5
Índia-rasteiro (polpa)	45,0	27,8	19,2	14,3
Índia-rasteiro (amêndoa)	31,0	19,8	14,0	10,5
Piqui (polpa)	47,0	28,2	19,8	14,0
Piqui (amêndoa)	40,0	24,8	17,5	13,0
Tinqui	41,0	25,0	17,5	12,8
Buriti	35,0	21,8	15,4	11,5
Dendê	43,0	27,0	18,5	13,5
Babaçu	36,5	23,0	16,2	12,0
Cotieira	25,8	16,7	12,0	9,2

Assim como as demais fontes oleaginosas, a composição química do óleo de mamona muda em decorrência da variedade e região de cultivo,²³ o que faz variar as suas propriedades físico-químicas. No processo de extração, o óleo pode ser obtido através de diferentes métodos, como por exemplo, extração por solvente ou, ainda, pela prensagem, a frio ou a quente. A extração por prensagem a frio é utilizada para a elaboração do óleo industrial.²⁴ A Tabela 4 traz exemplos das características físico-químicas do óleo de mamona de diferentes cultivares.

Outras características físico-químicas estão na Tabela 5, que traz informações das especificações internacionais do óleo de mamona.

Tabela 4. Valores médios das características físico-químicas do óleo de mamona das cultivares BRS-149 Nordestina e BRS-188 Paraguaçu, Campina Grande, PB, 2006. Retirado da referência 25.

Variáveis	BRS-149	BRS-188	DMS**	Padrão Internacional (AOCS*)
Teor de água (%)	0,44	0,50	0,016	–
Índice de acidez (mgKOH/g)	1,66	0,24	0,242	4 máx
Índice de Iodo (g I/100g)	92,27	93,10	3,852	81 – 91
Índice de saponificação (mg KOH/g)	168,57	141,92	9,723	176 – 187
Índice de peróxido (meq/1000g)	0,57	0,10	0,061	–
Índice de refração	1,47	1,46	0,0003	1,473 – 1,4773

*American Oil Chemists' Society

** Diferença mínima significativa entre as cultivares, pelo teste de Tukey, expresso em porcentagem da média, a 5% de probabilidade.

Tabela 5. Especificações internacionais do óleo de mamona. Retirado da referência 25.

Especificações	British standard first quality	U.S. n° 1	A.O.C.S
Índice de acidez (mg KOH/g)	4 máx.	3 máx.	4 máx.
Índice de saponificação (mg KOH/g)	177 – 187	179 – 185	176 – 187
Índice de iodo (g I/100 g)	82 – 90	82 – 88	81 – 91
Índice de R-M	–	–	Abaixo de 0,5
Índice de polenske	–	–	Abaixo de 0,5
Índice de acetila	140 min.	–	144 – 150
Índice de hidroxila (mg KOH/g)	156	–	161 – 169
Insaponificáveis (%)	1,0 máx.	0,5	Abaixo de 1
Índice de refração, 20°C	1,477 – 1,481	–	1,473 – 1,477
Índice de refração, 40°C	–	–	1,466–1,4773
Gravidade específica a 15,5/15,5°C	0,958 – 0,969	0,961–0,963	0,958 – 0,968
Viscosidade a 25°O (Stokes)	–	U+ ½	–
Cor	2,2Y – 0,3R máx.	3 máx.	–
Temp. crítica da solução em etanol (°C)	Abaixo de 0 °C	–	–

1.2. Polímeros

A busca por novos materiais impulsionou o homem nos dois últimos séculos para a descoberta de polímeros sintéticos e seus derivados. Existem relatos de que os primeiros polímeros foram sintetizados para substituírem ou imitarem polímeros

naturais. A procura por polímeros sintéticos vem aumentando substancialmente por apresentarem propriedades muitas vezes superiores aos encontrados na natureza.²⁶

A aplicação dos materiais poliméricos vai além da percepção cotidiana e imaginar a vida atual sem esses materiais é praticamente impossível. Desde o século passado até os dias atuais, a utilização de materiais poliméricos tem-se intensificado cada vez mais na sociedade. Basta uma rápida análise ao redor para se perceber a gigantesca quantidade de objetos produzidos pelo homem e que se utilizam polímeros como matéria-prima para suas diferentes elaborações. Das garrafas de refrigerantes, passando pelas hastes de cotonetes, sacos de supermercados, tubos de PVC, estofamento, dentaduras, revestimentos de painéis e de latas de conserva, mamadeiras, tintas para paredes, próteses, escovas de dente, para-choques e painéis de veículos, tapetes, cobertores, pneus ou suportes para componentes eletrônicos, os polímeros estão presentes em quase a totalidade dos utensílios de uso cotidiano.²⁷ A dependência do homem por materiais poliméricos, dos mais variados tipos, é tão grande que não parece absurdo considerar que vivemos a “idade dos plásticos”²⁶.

Até a metade do Século XX, a produção industrial mundial anual não ultrapassava 350 mil toneladas de polímeros. Para avaliação de desenvolvimento, deve-se considerar que, na virada do século atingiu-se aproximadamente 200 milhões de toneladas de plásticos, fibras e elastômeros sintéticos no mundo.²⁸ Até 1929, período que ainda não havia consenso estabelecido sobre a natureza química dos produtos mais tarde conhecidos como polímeros, o conhecimento das reações limitava-se a extração de produtos naturais ou naturais quimicamente modificados, já que não havia desenvolvimento tecnológico (ou era limitado).

A partir da década de 1930 a tecnologia de polímeros se desenvolveu rapidamente. Os anos 1940 foram bastante férteis para a área de polímeros e o seu desenvolvimento científico e tecnológico foi bastante intenso, talvez por causa da época, uma vez que durante a II Guerra Mundial houve a necessidade de desenvolver novos materiais como forma de atingir superioridade frente ao inimigo. A década de 1950 destacou-se por novos tipos de polímeros obtidos essencialmente via poliadição, empregando principalmente catalisadores de coordenação, descobertos inicialmente por Karl Ziegler (Alemanha), que eram utilizados para síntese de polietilenos lineares, que em seguida foram utilizados por Giulio Natta (Itália) para síntese de polipropilenos. Ziegler e Natta foram agraciados com o Prêmio Nobel de Química em 1963 pelo desenvolvimento dos catalisadores de

coordenação, amplamente conhecidos como catalisadores Ziegler-Natta. Em contraste com as décadas de 1940 e 1950, a seguinte se focalizou na mistura de polímeros para se alcançar novos materiais, em detrimento da síntese de novos produtos. A partir desse ponto também se desenvolveu a pesquisa sobre a compatibilização de materiais poliméricos entre si e outros produtos de naturezas diversas.²⁸

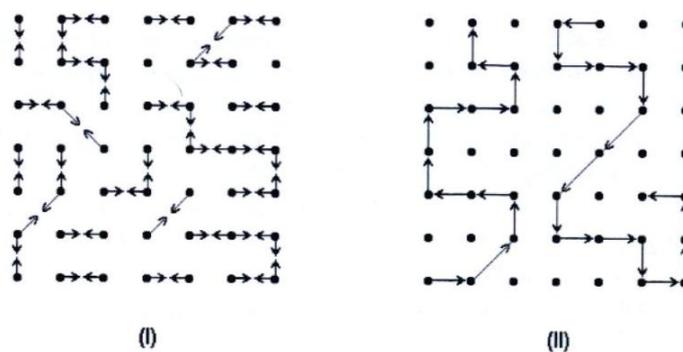
Pode-se perceber que a tecnologia de polímeros é uma área que pode englobar diversas ramificações, mas uma pergunta ainda é latente, o que são polímeros? A partir das definições expostas por Lucas et al.²⁹ “Polímero é uma macromolécula, de alto peso molecular, onde este alto peso molecular origina-se da repetição de segmentos ao longo da cadeia. O prefixo *poli* significa muitos e o sufixo *mero* significa partes”.²⁹ Apesar de polímeros serem macromoléculas, esses podem ser diferenciados de outras moléculas de alto peso molecular pela organização estrutural (repetição de um segmento ao longo da cadeia), mesmo assim os termos polímero e macromolécula, que são conceitos diferentes, são usados de modo indistinto pelas pessoas que estudam polímeros.

A compreensão e entendimento desses materiais requerem conhecimento de alguns conceitos, tais como: **monômero**, **mero**, **oligômero**, **polimerização** e **grau de polimerização**. O termo *monômero* refere-se a(s) substância(s) química(s) que irá(ão) reagir para a formação do polímero, *mero* representa a parte que se repete na estrutura do polímero que foi formado. *Oligômero* está relacionado a um polímero de baixo peso molecular, contendo aproximadamente até 10 unidades repetitivas, *polimerização* está relacionado a reação pela qual os monômeros combinam-se para formar o polímero e *grau de polimerização* é o número de unidades repetitivas da cadeia polimérica.³⁰

Os termos acima são complementares para um bom entendimento no estudo de materiais poliméricos, pois essas classificações são comumente utilizadas em artigos que estudam a ciência dos polímeros. Os materiais, assim produzidos, podem ser classificados de diversas maneiras, analisando desde a sua obtenção até o seu preparo. Essas classificações consideram propriedades mecânicas, esteroquímica, fusibilidade, solubilidade entre outros.

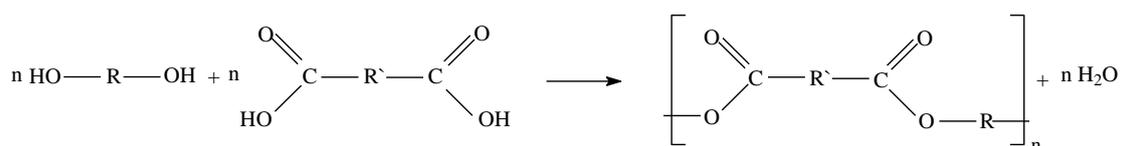
Com a evolução da ciência dos polímeros surgiram duas classificações para os métodos de preparação dos mesmos. A primeira, leva em consideração o tipo de reação de polimerização. Essa foi desenvolvida por W. H. Carothers, que classifica os polímeros em *polímeros de adição* e *polímero de condensação*. A outra, que foi

sugerida por J. P. Flory, e leva em consideração o mecanismo de reação de polimerização, dividindo os polímeros obtidos via *polimerização em etapas* (ou policondensação) e via *polimerização em (crescimento de) cadeia* (ou *poliadição*).³¹ Os termos condensação e etapa são usados, normalmente, como sinônimos, assim como, os termos adição e crescimento de cadeia. O Esquema 3 representa as possíveis formas de crescimento das cadeias poliméricas, segundo essas proposições.



Esquema 3. (I) Representação da polimerização em cadeia e (II) em etapas. Retirado da ref. 29.

Segundo a definição de Carothers, polímeros de condensação são aqueles formados a partir de monômeros polifuncionais, por meio de várias reações químicas com a eliminação de algumas moléculas pequenas. Por exemplo, a reação de diálcoois e diácidos formando poliésteres e eliminando água (Esquema 4).



Esquema 4. Reação de policondensação entre um diálcool e um diácido formando poliéster e água.

Com o aparecimento de novos métodos de polimerização e obtenção de novos materiais, a classificação de Carothers tornou-se obsoleta para certos casos. Por exemplo, os poliuretanos, que são formados pela reação de dióis com isocianatos, sem a eliminação de qualquer molécula pequena.²⁹ Para evitar a classificação incorreta dos poliuretanos e de outros polímeros, a classificação atual considera a estrutura química dos grupos presentes na cadeia polimérica. Desta forma, polímeros de condensação têm sido definidos como aqueles cujas unidades repetitivas são ligadas entre si por unidades funcionais distintas, por exemplo, éster, amida e uretano.

Em resumo, um polímero é classificado como um polímero de condensação se:

- Sua síntese envolve eliminação de moléculas pequenas, ou
- O polímero contém grupos funcionais como parte da cadeia polimérica, não como grupos pendentes.

As reações que envolvem a polimerização por condensação também possuem algumas características que as distinguem da polimerização por adição, que são elas:³¹

- A massa molar (ou peso molecular) aumenta devido ao acoplamento entre monômeros, oligômeros e cadeias longas, isto é, quaisquer espécies presentes no meio reacional podem combinar-se;
- É possível a previsão por cálculos do aumento da massa molar e sua distribuição com a conversão, ao longo do tempo (a massa molar está diretamente acoplada a conversão);
- Não há estágio de terminação das cadeias poliméricas e todos os grupamentos terminais são reativos durante toda a reação;
- O mesmo mecanismo opera durante o transcurso de toda a reação de polimerização.

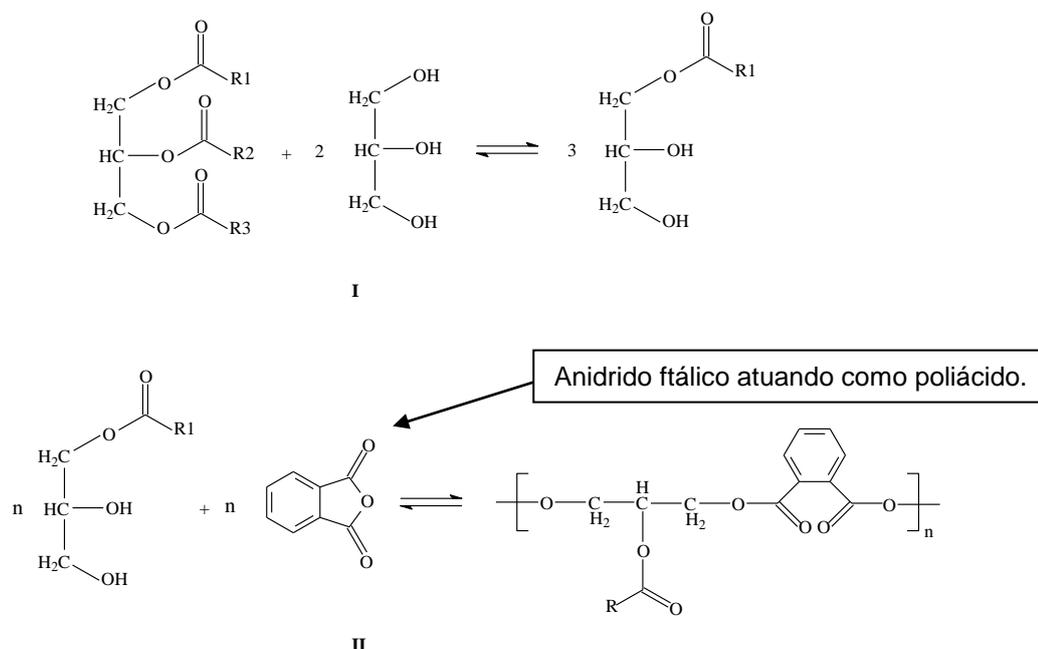
1.3. Polímeros Produzidos a partir Óleos Vegetais

A crescente preocupação sobre o futuro do planeta, principalmente sobre a manutenção do meio ambiente, está levando o homem a repensar seu modo de vida, produção e comportamento. Vários são os atos que demonstram essa conscientização. Por exemplo, nos últimos anos assistimos a entrega do Prêmio Nobel da Paz ao ex-vice presidente americano Al Gore e ao Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas, IPCC, demonstrando esforços para conscientizar a humanidade sobre as mudanças climáticas. Essas alterações de paradigmas nos conduzem a pensar um novo modo de produção de materiais, considerando o desenvolvimento sustentável. Segundo a Comissão Internacional de Meio Ambiente e Desenvolvimento, “desenvolvimento sustentável é aquele capaz de

suprir as necessidades da geração atual, sem comprometer a capacidade de atender as necessidades das gerações futuras".³²

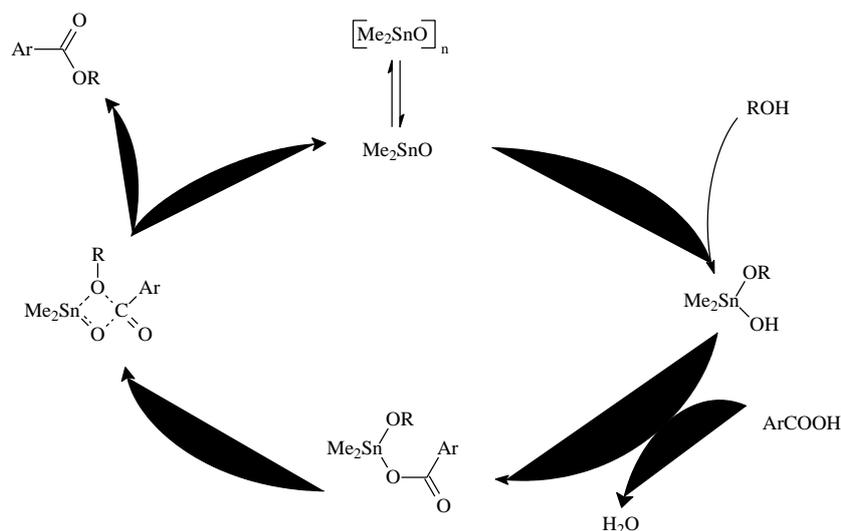
Historicamente a biomassa foi largamente empregada como fonte de obtenção de diversos materiais, tais como fibras, polímeros e combustíveis, e este interesse pode ser atribuído ao seu caráter renovável e sua ampla disponibilidade.³³ Os óleos vegetais como matérias-primas renováveis vêm sendo utilizado há décadas como monômeros na síntese de novos produtos de elevado peso molecular, como resinas, plásticos, plastificantes, revestimentos de pisos e superfícies, lubrificantes, veículos oleosos entre outros.^{34,35} A síntese e a modificação de polímeros a partir de óleos vegetais (mamona, feijão africano, castanha de caju, soja, entre outros), seja por interesses econômicos ou questões ecológicas, também vêm sendo bastante investigados.^{33,34,36} Isso por que, via de regra, os polímeros produzidos a partir de matérias-primas derivadas do petróleo não são biodegradáveis e o seu descarte em locais inapropriados polui o meio ambiente. Além disso, é preciso considerar que o petróleo é uma fonte não renovável. Associado a esse fator, também se deve ressaltar o constante aumento do consumo de petróleo que tornará essa fonte muito dispendiosa para a produção de materiais poliméricos.

Na literatura são descritos diversos mecanismos de polimerização concernentes à obtenção de materiais poliméricos, tais como: condensação, adição (radicalar, catiônico, aniônica) e metátase, etc.^{37,38} Os óleos vegetais e seus derivados podem ser polimerizados seguindo um desses mecanismos de reação. Na polimerização por condensação há reação de dois grupos funcionais podendo, ou não, ocorrer a eliminação de uma molécula de baixo peso molecular. Um exemplo de reação de condensação usando derivados de óleos com a liberação de molécula com baixo peso molecular é a síntese de resinas alquídicas.³⁹ Basicamente as resinas alquídicas são obtidas de reações de policondensação entre poliálcoóis e ácidos polibásicos (ou ácidos graxos insaturados). Esses tipos de resinas são poliésteres modificados com ácidos graxos ou óleos vegetais e que possuem, em comparação aos óleos puros, excelentes propriedades de grande interesse, por exemplo, nas indústrias de tintas: secagem rápida, resistências química e às intempéries, entre outras.⁴⁰⁻⁴² O método via ácido graxo está representado no Esquema 5. Nesse esquema a etapa I representa uma transesterificação e a etapa II uma poliesterificação.



Esquema 5. Reações de obtenção de resinas alquídicas. Retirado da referência 33.

Tanto a transesterificação como a poliesterificação podem ocorrer na presença de catalisadores. A etapa de transesterificação é normalmente catalisada por bases de Brønsted, visto que, numa primeira fase ocorrerá a formação de um alcóxido pela reação entre a base e o álcool. Posteriormente as carbonilas do triacilglicerídeo sofrerão um ataque nucleofílico do alcóxido formando um intermediário tetraédrico e posterior formação do éster.⁴⁴ Já a etapa de poliesterificação é catalisada industrialmente por compostos de estanho (IV).⁴³ Quando as reações ocorrem na presença de complexos metálicos de estanho atuando como sítios ácidos de Lewis o ciclo reacional inicia-se pelo ataque nucleofílico do grupo hidroxila do álcool ao metal da espécie cataliticamente ativa, formando um complexo de quatro membros, contendo os grupos hidroxila e carbonila⁴⁵. A esterificação desse composto com ácido carboxílico gera um intermediário com liberação de água. Nesse intermediário ocorrerá um ataque nucleofílico no grupo carbonila pelo ligante alcóxido, conforme mecanismo proposto e representado pela Esquema 6 que mostra a esterificação usando óxido de dimetil estanho.⁴⁶

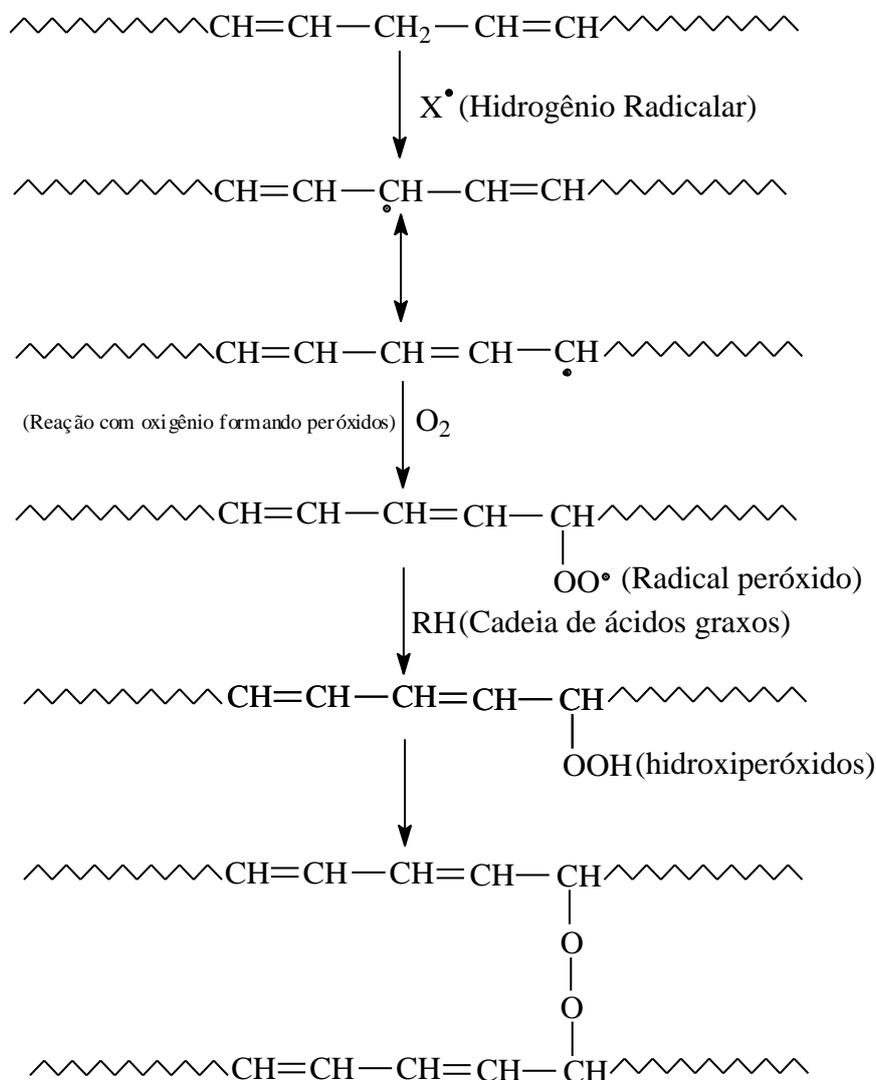


Esquema 6. Reação de esterificação usando óxido de dimetil estanho. Retirado da referência 46.

Um dos exemplos de complexos metálicos contendo sítios ácidos de Lewis que são utilizados para as polimerizações de óleos podem ser os carboxilatos.⁴⁷ Esses compostos são sais orgânicos sintetizados a partir de ácidos graxos e um metal de transição, isso porque os metais de transição possuem sítios vacantes que irão participar do processo catalítico. Além desse aspecto, os carboxilatos possuem afinidade com o meio reacional, já que as cadeias conectadas ao metal são cadeias de ácidos graxos.

Outro método bastante comum no preparo de polímeros a partir de óleos vegetais é a polimerização oxidativa.¹² Esse processo vem sendo largamente utilizado para a produção de revestimentos, pois as propriedades finais, tais como a alta viscosidade é fundamental para essa aplicação.⁴⁸ Normalmente o produto proveniente desse método também são as resinas alquídicas. O termo “resina alquídica” é bastante abrangente e se refere a uma grande variedade de polímeros com diferentes propriedades. Esse tipo de material polimérico é amplamente utilizado como veículo na indústria de tintas devido às suas propriedades, que permitem a sua utilização numa variada gama de segmentos.⁴⁹ Essa oxidação é uma reação radicalar em cadeia que pode ser descrita em etapas de iniciação propagação e terminação.⁵⁰ A iniciação ocorre com a abstração de um hidrogênio radicalar de um grupo metileno na posição α às duplas ligações na presença de traços de metal, luz ou calor. O radical lipídico formado reage, então com o oxigênio para formar radicais peróxidos. Na etapa de propagação, esses radicais reagem com outras cadeias de ácidos graxos insaturados originando hidroperóxidos, que são produtos primários da autooxidação. Pela sua reação com oxigênio, formam-se os produtos secundários, tais como epoxihidroperóxidos, cetohidroperóxidos, entre

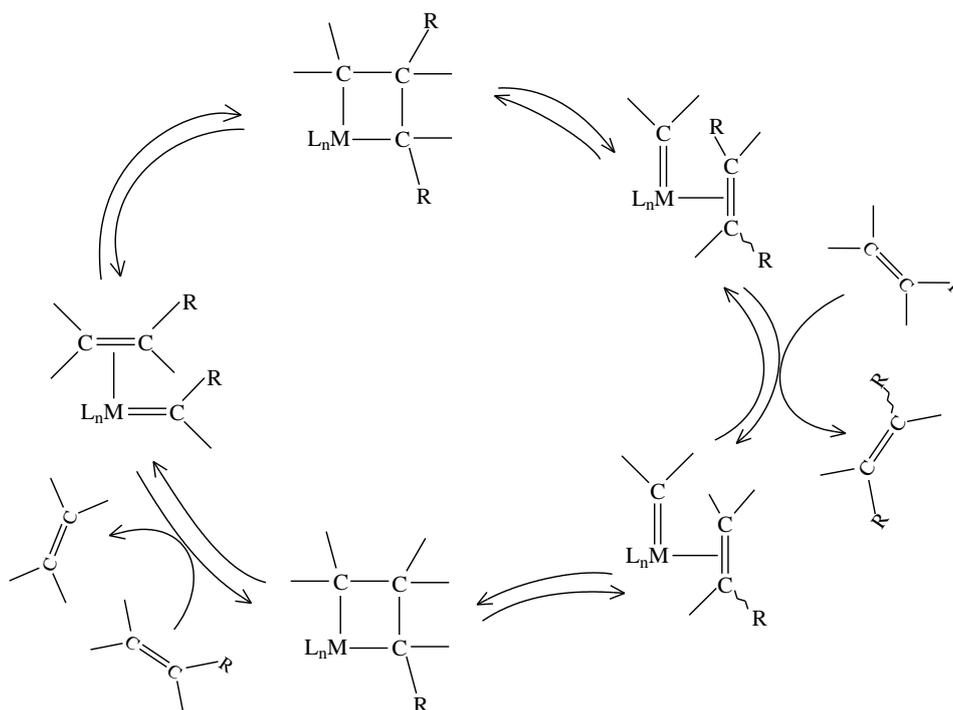
outros. Na terminação, essas espécies podem se decompor originando produtos voláteis, tais como, aldeídos, cetonas e alcoóis (responsáveis pelo odor observado durante o processo) ou se combinar originando dímeros e polímeros.^{51,52} O Esquema 7 traz uma representação simplificada desse processo.



Esquema 7. Mecanismo de polimerização oxidativa. Adaptado da referência 12.

Outro método promissor para a obtenção de polímeros a partir de óleos vegetais é a metátese. Como sabemos boa parte dos óleos vegetais apresentam em sua estrutura ligações insaturadas entre carbonos. A reação de metátese visa, na presença de catalisadores, romper essas insaturações levando à formação de novas estruturas através da recombinação de fragmentos. Os catalisadores utilizados nesse processo são normalmente metais de transição, dentre esses metais pode-se citar W, Mo, Re e Ru e acredita-se que a espécie ativa da reação seja um

intermediário metal carbeno ($M = C$).⁵³ O mecanismo atualmente aceito, que passa pelo intermediário já citado, está representado no Esquema 8.



Esquema 8. Mecanismo de homometátese de olefinas a partir da espécie metal-carbeno. Retirado da referência 33.

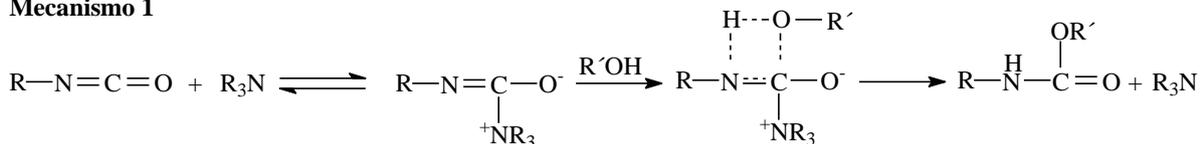
Normalmente o processo de metátese que é utilizado para a produção de polímeros através de óleos vegetais é conhecido como polimerização via metátese de dienos acíclicos (ADMET),^{33,34} sendo possível a obtenção de polímeros com elevado peso molecular, maiores que 100 kDa.⁵⁴

Por último, mas não menos importante, temos a síntese de poliuretanas. Esses materiais foram sintetizados pela primeira vez por Bayer em 1937⁵⁵ e dessa época até os dias atuais estão presentes nas mais diversas aplicações. Poliuretanas são polímeros contendo o grupo uretana ($-NHCOO-$) em sua cadeia principal e suas aplicações vão desde espumas flexíveis ou rígidas (dependendo do grau de reticulação), elastômeros, fibras, moldes, tintas e adesivos.⁵⁶ A formação desses materiais ocorre na presença de catalisadores onde poliálcoois são adicionados em isocianatos. A utilização de óleos vegetais nesse tipo de polimerização vem encontrando espaço, graças à diversidade dessas fontes naturais. Pode-se utilizar, por exemplo, o óleo de mamona que possui em sua estrutura grupos hidroxilas ou ainda o glicerol que é um produto da reação entre óleos vegetais e bases fortes.

Nas reações de síntese de poliuretanas vários compostos metálicos são usados como catalisadores, em especial β -dicetonas são frequentemente

citadas.^{57,58} Pesquisas mais recentes demonstram também que aminas terciárias podem catalisar a produção de poliuretanas. Normalmente a amina terciária se coordena com o carbono do grupo NCO ou como o hidrogênio do grupo OH formando um estado de transição para ativar a reação de formação da uretana.⁵⁹ O mecanismo que descreve esse processo está representado no Esquema 9.

Mecanismo 1

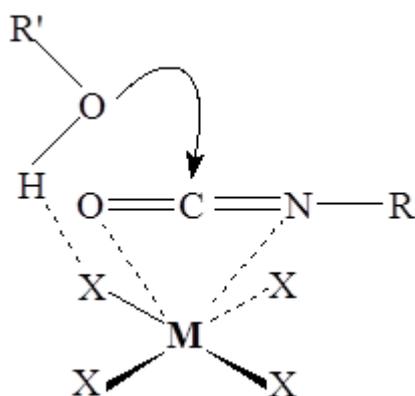


Mecanismo 2



Esquema 9. Mecanismos de ativação na reação de formação de uretana. Retirado da referência 59.

Já na catálise conduzida por complexos metálicos, que atuam como ácidos de Lewis, ocorre uma coordenação do complexo com o isocianato, através dos átomos de oxigênio e nitrogênio. A reação de produção de uretanas ocorre via ataque nucleofílico dos polióis, ativados devido a interações com os ligantes presentes no complexo, sobre a molécula de poliisocianato coordenada,⁶⁰ conforme Esquema 10.



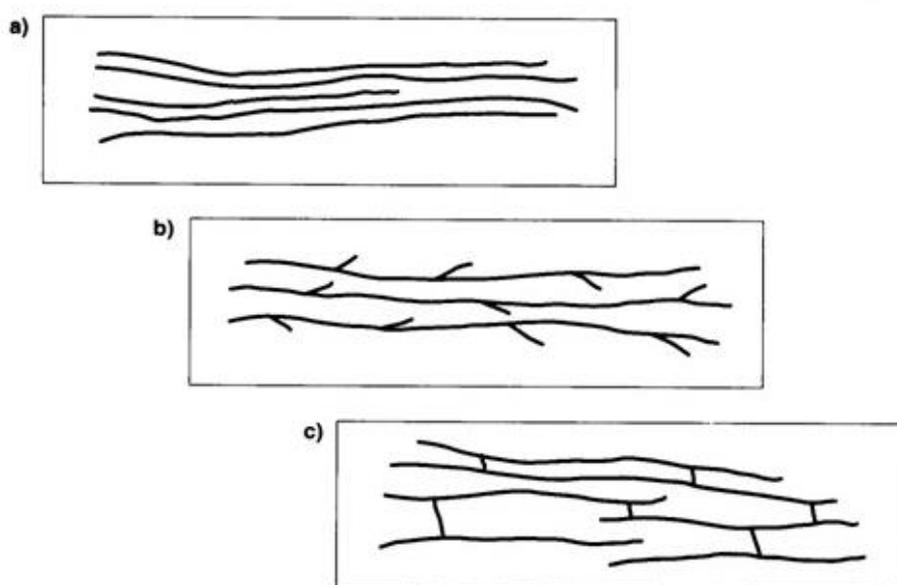
Esquema 10. Representação esquemática da ligação entre isocianato e o complexo metálico.

Adaptado da referência 60.

1.4. Reticulação de Cadeias

O processo de reticulação de cadeias poliméricas consiste em, interligar cadeias lineares ou ramificadas, no intuito de se alterar as propriedades do material

original. Essas modificações nas propriedades vão desde a modificação da fusibilidade e solubilidade até o quesito de inchamento por solvente. O entendimento dessas modificações está intimamente relacionado à estrutura do material produzido. Quando se realiza a reticulação de cadeias poliméricas, formam-se estruturas bi ou tridimensionais com alta massa molar, resultando na dificuldade de aproximação das cadeias poliméricas, com isso diminuindo as interações intermoleculares e acarretando modificações nas propriedades diversas do material formado.³⁰ O esquema 11 traz a representações de diversos tipos de cadeias poliméricas.



Esquema 11. Representação de cadeias poliméricas. (a) cadeias sem ramificações, (b) cadeias com ramificações e (c) Cadeias reticuladas. Retirado da referência 30.

O processo de reticulação de cadeias poliméricas é utilizado para diversos fins e essa utilização está diretamente relacionada ao grau de reticulação, o qual influencia diretamente na sua rigidez. Dentre as aplicações, podem ser citadas: produção de tintas e vernizes, polímeros de alta resistência usados em engenharia,⁶¹ revestimento adesivo em fios esmaltados,⁶² entre outros. A polimerização/reticulação de polímeros sintetizados a partir de fontes renováveis (óleos vegetais) também pode ser realizada para gerar novos materiais com propriedades diferenciadas nas mais diversas áreas e aplicações. Os óleos vegetais, como o óleo de mamona ou de soja, vêm despontando como expoentes nesse processo de polimerização/reticulação, através de policondensação, por

características que vão desde a biodegradabilidade^{63,64} e como fontes renováveis, como citado anteriormente.

As resinas poliéster reticuladas encontram diversas aplicações nas áreas de tintas, vernizes e revestimentos. Alguns casos citam que a produção desses produzem materiais até de melhor qualidade do que os produtos comerciais já existentes produzidos por fontes petroquímicas,⁶⁵ isso se deve a quantidade de grupos hidroxilas presentes nesses materiais.

1.5. Nanopartículas Magnéticas

O estudo do magnetismo envolve uma grandeza conhecida como campo magnético, quando este é externo e aplicado a um material ocorre uma mudança nos dipolos magnéticos do material dando origem a uma resposta macroscópica conhecida como magnetização. Os materiais podem ser separados em classes de acordo com a orientação de seus momentos magnéticos em relação ao campo externo, essas classes são assim conhecidas como: diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos.⁶⁶

O **diamagnetismo** é um fenômeno que ocorre em materiais cujas moléculas não têm momentos magnéticos permanentes. Esse fenômeno ocorre em todos os materiais, nada mais é que a manifestação microscópica, que pode ser explicada pela Lei de Lenz, que diz que uma variação no fluxo magnético dá origem a uma corrente induzida no material que gera um fluxo magnético oposto ao inicial.

O **paramagnetismo** é uma resposta a um campo magnético externo aplicado bem menos intenso que o ferromagnetismo. O paramagnetismo ocorre em materiais cujos átomos, ou íons, têm momentos magnéticos permanentes onde ocorre a interação uns com os outros muito fracamente. Quando não há campo magnético externo, os momentos magnéticos estão orientados ao acaso. Na presença de um campo magnético externo, os momentos magnéticos tendem a se alinhar com o campo.

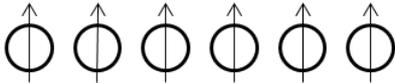
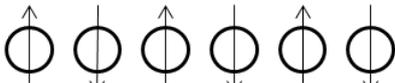
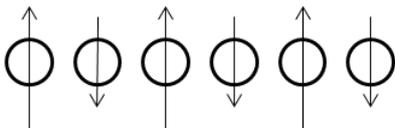
De forma resumida, podemos dizer que, materiais que possuem elétrons desemparelhados com fraca interação de longo alcance possuem os spins magnéticos orientados aleatoriamente. Porém, quando um campo magnético externo é aplicado, os spins magnéticos tendem a se alinhar, paralelamente ou antiparalelamente, com o campo aplicado. As primeiras são classificadas como paramagnéticas e a segunda como diamagnéticas.

Já as outras classes de materiais (ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos) são caracterizadas pelo ordenamento espontâneo de seus momentos magnéticos.

O **ferromagnetismo** se caracteriza pelo alinhamento espontâneo e o acoplamento de spin é paralelo, isto é, existe uma magnetização não nula mesmo na ausência de um campo aplicado.

No **antiferromagnetismo** o alinhamento entre os momentos é antiparalelo, isto é, possuem elétrons orientados antiparalelamente dentro dos domínios, logo a magnetização resultante é nula.

E por último, no **ferrimagnetismo** ocorre um alinhamento entre os momentos magnéticos antiparalelamente e esses momentos magnéticos não possuem a mesma magnitude. Logo, a magnetização resultante possuirá um momento magnético não nulo. O Esquema 12 traz um resumo de tudo que foi abordado nesse início de classificação dos materiais magnéticos.

Formação espontânea de domínio	(a) Ferromagnetismo	 <p>Momento dos átomos individuais alinhados.</p>
	(b) Antiferromagnetismo	 <p>Momento alternado de átomos vizinhos.</p>
	(c) Ferrimagnetismo	 <p>Momentos alternados desiguais.</p>
Sem domínio	(d) Paramagnetismo	Sem ordem de longo alcance, alinhamento paralelo ao campo aplicado.
	(e) Diamagnetismo	Sem ordem de longo alcance, alinhamento oposto ao campo aplicado.

Esquema 12. Orientação dos spins para os diferentes tipos de magnetismo. Retirado da ref. 67.

Existem materiais que se enquadram numa outra classe, conhecida como superparamagnetismo. Esse fenômeno ocorre em partículas muito pequenas, em

escala nanométrica e, portanto, comportam-se diferentemente do material maciço. As propriedades do magnetismo de pequenas partículas são bem descritas pela teoria superparamagnética desenvolvida por Bean e Livingston em seu trabalho de 1959.⁶⁸

Na teoria desenvolvida por Bean e Livingston, as pequenas partículas são consideradas monodomínios magnéticos, e seus momentos magnéticos totais são bem representados por um único vetor. Sistemas que envolvem nanopartículas, como os fluídos magnéticos, com dimensões próximas de 10 nm são monodomínios magnéticos por terem dimensões inferiores à parede de Bloch⁶⁹. Quando em baixas concentrações, esses sistemas se comportam magneticamente de forma análoga a um sistema paramagnético, onde os spins formam um conjunto com nenhuma ou quase nenhuma interação. Assim como em um material paramagnético, quando não há presença de campo magnético externo os spins magnéticos estão orientados ao acaso, sem evidência de magnetização. Já na presença do campo magnético externo, os momentos magnéticos tendem a se alinhar com o campo. Quando cessa a ação do campo externo os dipolos relaxam, desse modo o conjunto de partículas se comporta como um material paramagnético, mas com momentos magnéticos gigantes que são os momentos das partículas. Nesse processo de magnetização e desmagnetização dos sistemas superparamagnéticos não ocorre o que é conhecido como ciclo de histerese ou curva de histerese, pois a desmagnetização não é devida ao campo magnético, mas sim à temperatura. Dessa forma, a magnetização da amostra inverte quando o campo magnético externo inverte, devido a energia que ela precisa superar que é da mesma ordem que a energia térmica.⁷⁰ O uso de nanopartículas com características superparamagnéticas é essencial em aplicações que requerem magnetização apenas quando o material é exposto a um campo magnético externo, como, por exemplo, em tratamento de tumores.

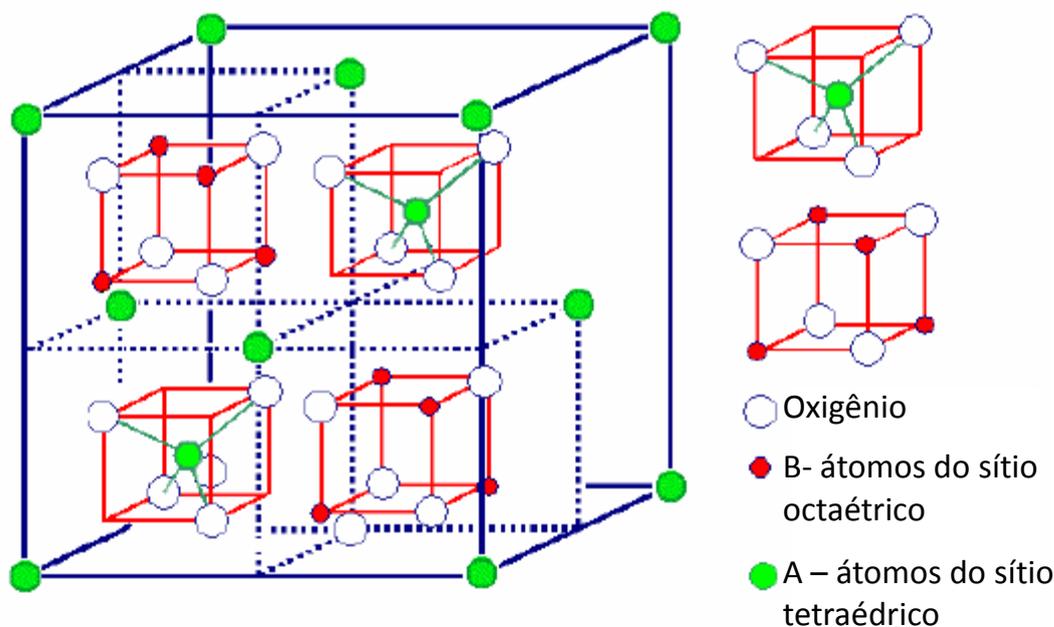
Pela teoria de Langevin que admite que átomos ou moléculas possuam dipolo magnético bem definido, as partículas superparamagnéticas em suas curvas de magnetização não possuem histerese. Porém essa teoria não leva em conta as interações que podem ocorrer entre as partículas, e também não aborda o fenômeno da anisotropia que ocorre devido a grande quantidade de momentos magnéticos na superfície em relação ao número total de momentos da partícula.

Acima de uma determinada temperatura, chamada de temperatura de bloqueio, as nanopartículas apresentam um comportamento superparamagnético que pode ser descrito pelo formalismo de Langevin. O valor dessa temperatura

depende de vários fatores, tais como: o material magnético produzido, o material onde as partículas magnéticas estão inseridas, o campo magnético externo aplicado, o tempo de medida entre outros fatores.

O interesse pelas nanopartículas magnéticas está voltado para a quantidade de aplicações tecnológicas que envolvem esse assunto. As aplicações vão desde o armazenamento de dados,⁷¹ imagens por ressonância magnética,⁷² catálise,⁷³ etc., até as aplicações biológicas e médicas, tais como a hipertermia,⁷⁴ carregamento de drogas⁷⁵ e imobilização de enzimas.⁷⁶ Atualmente a produção de nanopartículas magnéticas está voltada para a síntese de óxidos conhecidos como ferritas. Esses óxidos, em geral magnéticos, possuem estrutura interna num arranjo cristalino do tipo espinélio, assim designado por ser análogo ao do “mineral espinélio” ($MgAl_2O_4$). A estrutura desse arranjo cristalino é formada por um empacotamento cúbico de ânions, de tal forma que são gerados interstícios do tipo tetraédricos e octaédricos, parcialmente ocupados ($1/8$ dos sítios tetraédricos e $1/2$ dos octaédricos) por cátions metálicos.

No arranjo cristalino das ferritas o empacotamento cúbico é formado por átomos de oxigênio e os interstícios são compostos por átomos de Fe^{3+} e um metal divalente (M^{2+} : Mn, Zn, Cu, Co, Ni, Fe). A cela unitária desse tipo de óxidos está representada no Esquema 13.

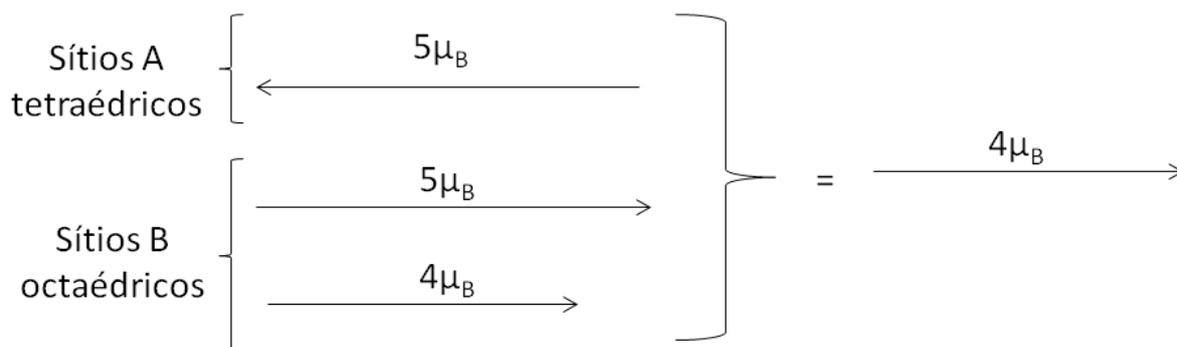


Esquema 13. Célula unitária de espinélio. Retirado da referência 77.

Neste trabalho será utilizado somente a ferrita conhecida como magnetita. A magnetita é um óxido magnético formado por íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , como citado anteriormente a sua estrutura cristalina é do tipo espinélio, onde os cátions Fe^{3+} ocupam os sítios tetraédricos (chamados de sítios A), enquanto que os sítios octaédricos (chamados de sítios B) são ocupados tanto pelos cátions Fe^{2+} e Fe^{3+} , dando a característica de ser chamado de espinélio invertido. Assim, o spin (ou momento) dos átomos de ferro no sítio A são antiparalelos em relação aos spins dos átomos de ferro no sítio B e diferentes em magnitude.⁷⁸

A fórmula molecular (unitária) da magnetita pode ser escrita sendo Fe_3O_4 . A partir dessa fórmula, e da estrutura citada no parágrafo anterior, os sítios A ocupados por um íon Fe^{3+} (com momento magnético $5\mu_B$), e dois sítios B ocupados por um íon Fe^{3+} e outro ocupado por íons Fe^{2+} (com momento magnético $4\mu_B$), interagem de forma antiferromagnética gerando um momento resultante que terá um valor igual a $4\mu_B$.⁷⁹

A explicação para o momento resultante é que a magnetita, $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$, contém um íon férrico no sítio A e outro no sítio B, anulando-se os momentos magnéticos um do outro. Dessa forma, o momento magnético resultante da rede cristalina será aquele do íon bivalente, isto é, do Fe^{2+} (com momento magnético $4\mu_B$),⁷⁷ esse entendimento pode ser melhor visualizado no Esquema 14.



Esquema 14. Arranjo dos momentos magnéticos iônicos em uma ferrita como a magnetita (Fe_3O_4). Retirado da referência 80.

1.6. Compósitos

A procura por novos materiais com propriedades melhoradas é uma busca intensa na ciência. Muitas aplicações modernas exigem materiais com combinações que geram propriedades que não pode ser vistas em materiais convencionais como

as ligas metálicas, cerâmicas e polímeros. O desenvolvimento de compósitos tem proporcionado aos cientistas novas possibilidades para solucionar tais problemas, trazendo novas alternativas para a utilização em novos produtos. Os compósitos são materiais formados pela união de outros materiais com a finalidade de se obter um produto final de melhor qualidade. Nessa união o material obtido terá a característica de possuir multifases, sendo que, as fases constituintes devem ser quimicamente diferentes. A melhora de qualidade surgirá pela combinação de propriedades de cada fase de sua composição⁸¹. Seguindo esse raciocínio, a combinação dos materiais que dão origem ao compósito, deve obter arranjos onde as propriedades obtidas são superiores aos dos materiais separados. Os materiais que dão origem aos compósitos são classificados de duas formas: O aglomerante (fase contínua ou matriz) e o reforçante (fase dispersa ou carga). Cada parte do compósito possui uma função bem definida, a matriz tem a função de manter a fase dispersa unida, transmitindo a estes o carregamento aplicado. Já o reforçante possui diversas aplicações, dependendo do uso que o compósito se destina, esse reforçante pode ser utilizado para suportar os carregamentos transmitidos pela matriz, transmitir calor, eletricidade, propriedades magnéticas, etc.⁸² Visando essas novas propriedades, muitos trabalhos recentes no estudo dos materiais que envolvem os compósitos devem satisfazer pelo menos três critérios para serem considerados compósitos: (1) ser constituído de duas fases com propriedades distintas; (2) conter uma proporção em torno de 5 % de uma das fases (não sendo incomum que sejam adicionadas cargas com concentração inferior/superior, dependendo da aplicação), geralmente a fase de reforço; e (3) ser um material final com propriedades claramente diferentes daquelas dos constituintes precursores.⁸³

Baseados nessas características muitos polímeros são utilizados como matrizes, e em específico, nos últimos anos, polímeros produzidos a partir de óleos vegetais já tem sido investigado e utilizados com resultados bastante promissores. As poliuretanas, por exemplo, que são materiais versáteis aplicados nas áreas automotivas, moveleira, construção civil, etc, são produzidos através da reação de um diisocianato com um polioliol que pode ser proveniente de óleos vegetais.⁸⁴ Esses compósitos, cuja matriz é uma poliuretana e o reforço podendo ser fibras naturais, podem apresentar elevada resistência a temperaturas extremas, corrosão e desgaste, especialmente em aplicações industriais.⁸⁵ Prevê-se que estes materiais tenham uma aplicação privilegiada em mercados avançados (militar, espacial e aeronáutico), representando mais uma possibilidade, de forma crescente, de somar-

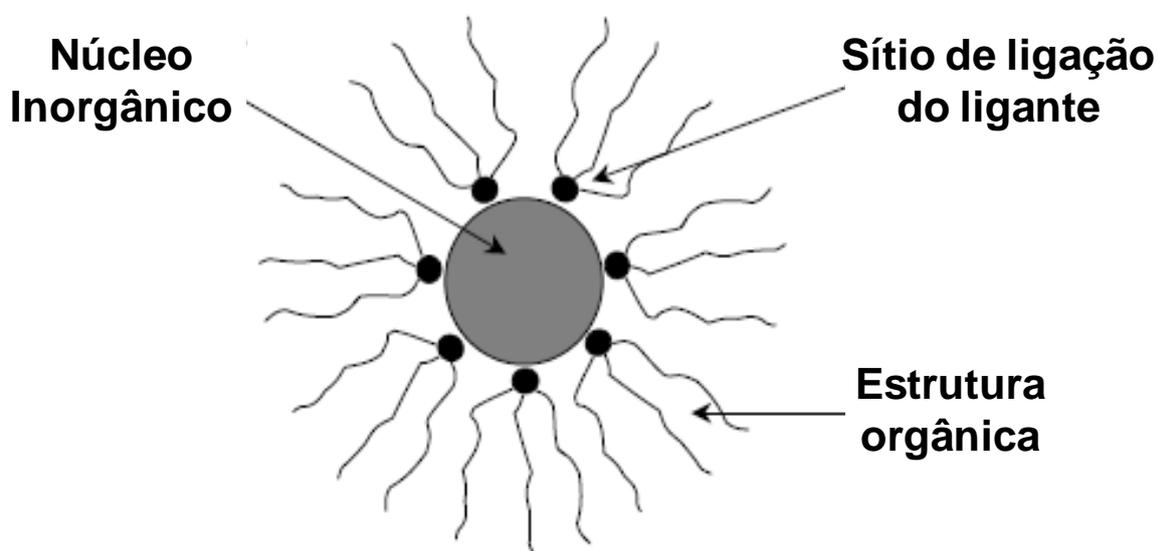
se aos materiais tradicionais (de origem petroquímica) em aplicações comuns de engenharia.⁶¹

Outra possibilidade de utilização de óleos vegetais na produção de polímeros baseia-se na produção de compósitos com tempo de degradabilidade menor do que aqueles produzidos a partir de monômeros derivados do petróleo. Os compósitos com tempo de degradabilidade menores são materiais produzidos totalmente por matéria-prima natural e vem chamando muita atenção da área biomédica, pois podem ser utilizados para substituir partes do organismo ou até mesmo atuar em funções específicas e posteriormente serem absorvidos pelo organismo. Esta nova aplicação despertou interesse no desenvolvimento de biocompósitos que apresentassem a característica de biocompatibilidade.⁸⁶

A busca por essas diversas aplicações levaram a produção de compósitos magnéticos, onde a matriz é um polímero e a carga seriam nanopartículas magnéticas. Uma das primeiras aplicações foi na Biologia e Biomedicina, por volta de 1970, onde cientistas perceberam o grande potencial de um material biologicamente compatível, com fortes propriedades magnéticas e possibilidade de monitoramento, vetorização e distribuição por tecidos e órgãos de animais e humanos. Os interesses de grupos de pesquisas por esse assunto, desde então, só aumenta e muitas dessas aplicações visam à produção de materiais com nanopartículas magnéticas cobertas com moléculas que os tornam biocompatíveis.⁸⁷ A aplicação desses materiais não fica restrita apenas na área médica, outra possibilidade de aplicação desses materiais seria a confecção de dispositivos (tintas e borrachas) destinados a bloquear a radiação eletromagnética na região de microondas (EMI).⁸⁸ A chave para o comportamento dessas nanopartículas são seus ligantes orgânicos que proporcionam uma camada protetora de encapsulamento para evitar agregação e degradação oxidativa ou química, os quais atuam para diminuir ou destruir a integridade nanoscópica e propriedades das nanopartículas,⁸⁹ uma representação desse material está no Esquema 15. Além disso, o método experimental empregado define a dimensão final das partículas magnéticas, que em última instância determina o caráter magnético do material final.

Para realizar a dispersão dessas nanopartículas, com ligantes orgânicos adsorvidos na superfície, em matrizes poliméricas devem ocorrer interações favoráveis entre os ligantes das nanopartículas e o ambiente polimérico. Várias abordagens têm sido investigadas, tais como: (1) a que imita a cobertura ligante das nanopartículas com cadeias da estrutura do polímero; (2) a preparação de polímeros

que contêm ligantes para conectar as nanopartículas; (3) a ligação de polímeros com as nanopartículas por cadeias funcionalizadas; e (4) fixação de iniciadores de polimerização na superfície das nanopartículas seguido por crescimento do polímero a partir desses iniciadores⁸⁹.



Esquema 15. Representação da nanopartícula passivada com ligantes orgânicos. Adaptado da referência 90.

Nos casos citados anteriormente, as estruturas devem possuir ligantes com grupos polares numa das extremidades, para se conectar as nanopartículas. A outra parte da estrutura deve possuir cadeia apolar, que estará voltada para o meio polimérico, permitindo a dispersão das nanopartículas nessa matriz. Essa modificação permite estabilização das nanopartículas frente à agregação, facilitando a dispersão.

1.7. Objetivos do Trabalho

Nessa perspectiva esse trabalho tem como objetivo geral sintetizar e avaliar materiais poliméricos produzidos a partir de fontes renováveis alternativas, tais como os óleos vegetais, em específico o óleo de mamona. Além de produzir os materiais poliméricos vislumbra-se incorporar nanopartículas magnéticas nessas matrizes poliméricas, com o intuito de produzir novos compósitos.

Os objetivos específicos foram:

- a) Sintetizar novos materiais poliméricos a partir da mistura de ácidos graxos obtidos a partir do óleo de mamona, que contém principalmente o ácido ricinoléico (aproximadamente 90% em sua constituição) como alternativa na substituição da matéria-prima petróleo;
- b) Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas;
- c) Incorporação, *in situ*, de nanopartículas magnéticas de ferrita (magnetita), com a superfície modificada por funcionalização com a mistura de ácidos graxos provenientes do óleo de mamona, através de reações de poliesterificação;
- d) Caracterização dos materiais poliméricos: poliésteres e nanocompósitos magnéticos;
- e) Estudo da cinética de reações em sistemas na presença e na ausência de catalisadores;
- f) Estudo da reticulação das cadeias poliméricas produzidas a partir do ácido graxo do óleo de mamona por esterificação.

Capítulo 2

Metodología

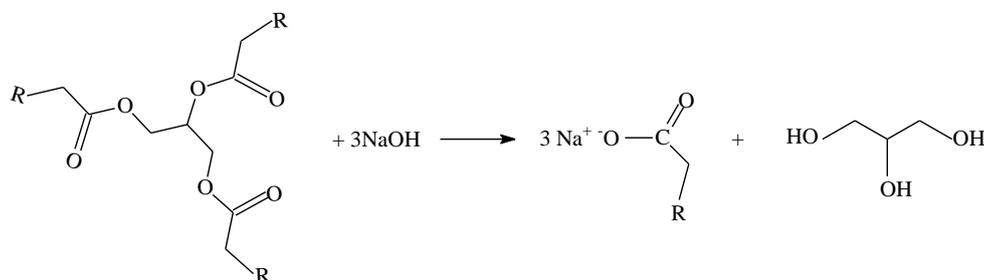
2. Metodologia

O óleo de mamona foi obtido de Celtic – São Paulo. Hidróxido de sódio com pureza mínima de 99 %, ácido clorídrico com concentração em massa mínima de 37 %, diclorometano com pureza mínima de 99,5 %, cloreto de ferro III hexahidratado (também conhecido como cloreto férrico) com pureza mínima de 97 % e sulfato de ferro II heptahidratado (também conhecido como sulfato ferroso) com pureza mínima de 99 % foram adquiridos da empresa Vetec – Rio de Janeiro. O gás nitrogênio utilizado foi proveniente da empresa White Martins – Rio de Janeiro com 99 % de pureza. Todos os outros reagentes foram utilizados sem nenhuma purificação adicional.

A abordagem da metodologia foi dividida em cinco partes: (1) síntese do ácido ricinoléico; (2) síntese da nanopartículas magnéticas (Fe_3O_4); (3) modificação da superfície da nanopartícula; (4) síntese do material polimérico com e sem nanopartículas magnéticas; e (5) estudo da reticulação de cadeias poliméricas com e sem complexos de estanho. A seguir estas cinco partes serão discutidas.

2.1. Síntese do Ácido Ricinoléico

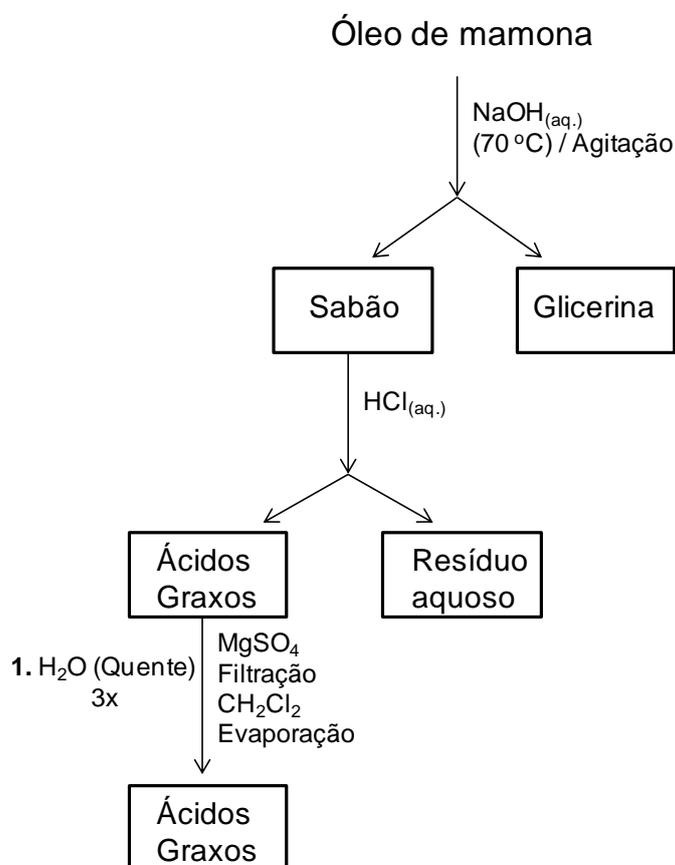
O ácido ricinoléico (ácido 12-hidroxi-9-cis-octadecenóico), principal componente do óleo de mamona – com aproximadamente 90% em massa²⁰ – foi sintetizado utilizando a seguinte rota: utilizou-se uma proporção estequiométrica entre o triacilglicerídeo do óleo e o hidróxido de sódio de 1:3, respectivamente. Essa proporção pode ser entendida a partir da representação da reação do Esquema 16.



Esquema 16: Representação da reação de saponificação de triglicerídeos.

Percebe-se pela reação do Esquema 16 que ocorre uma reação de saponificação, necessária para a quebra da cadeia do triacilglicerídeo, originando 3 cadeias de sal sódico de ácido carboxílico, que posteriormente foi utilizada para

que poderia ainda estar contaminando o material. O processo total está, simplificada, representado pelo esquema 18 abaixo.



Esquema 18: Representação esquemática da produção de mistura de ácidos graxos derivadas do óleo de mamona.

No intuito de caracterizar a mistura de ácidos graxos obtida, contendo principalmente ácido ricinoléico, foram utilizadas as seguintes técnicas: Infravermelho em célula de ATR no espectrôfotometro Shimadzu (IR Prestige-21 com sistema FT-IR), ressonância magnética nuclear do ¹H no equipamento Varian Mercury Plus M300 MHz, usando TMS como padrão interno, e todas as amostras foram dissolvidas em clorofórmio deuterado. Análises de termogravimetria foram realizadas no equipamento Shimadzu DTG-60 sob atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 50 mL min⁻¹, da temperatura ambiente até 600 °C sob uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. E por último, mediu-se o índice de acidez através de titulação utilizando o método ASTM D465-96⁹¹.

2.2. Síntese de nanopartículas magnéticas

Nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) foram preparadas seguindo o modelo clássico de coprecipitação em meio alcalino de íons Fe^{+2} e Fe^{+3} em solução aquosa a aproximadamente $100\text{ }^\circ\text{C}$.⁹² A equação química que descreve esta reação é escrita resumidamente como:



As reações para a síntese das nanopartículas magnéticas foram realizadas utilizando uma solução ácida de 125 mL dos sais $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($0,09 \text{ mol L}^{-1}$) e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0,18 \text{ mol L}^{-1}$) em água destilada sob agitação mecânica (100 rpm) na temperatura de $70\text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 min em um béquer de 2 L. Em seguida adicionou-se rapidamente uma solução básica de 625 mL de NaOH ($1,5 \text{ mol L}^{-1}$) sob agitação vigorosa durante mais 30 min. O precipitado formado, de cor escura, foi lavado diversas vezes com água e ácido clorídrico até atingir o pH 4 na solução de lavagem. Um fato importante, que deve ser citado, é que todas as soluções aquosas são previamente desaeradas, utilizando ultrassom por 30 min, e que todo processo utiliza uma fonte de borbulhamento de nitrogênio para se evitar a presença de oxigênio na solução. O esquema 19, a seguir, representa de forma simplificada, a síntese das nanopartículas.

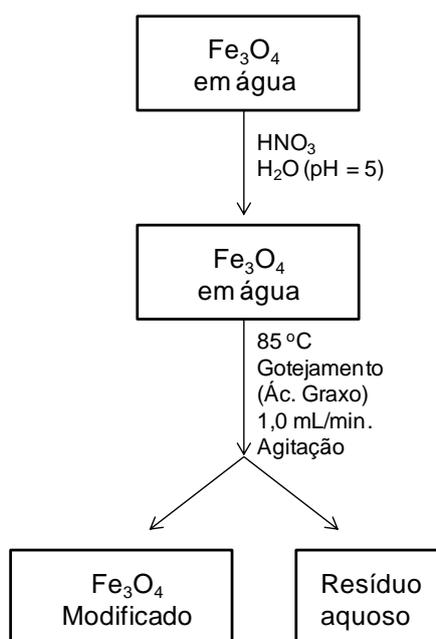


Esquema 19: Representação esquemática da síntese de nanopartículas de ferrita.

Estrutura e tamanho das nanopartículas foram caracterizados por difração de raios X (DRX) no equipamento Bruker, modelo D8-Focus Discover, equipado com um cristal monocromador $\text{CuK}\alpha$ (comprimento de onda $1,54 \text{ \AA}$) operando com o gerador em $40 \text{ kV}/30 \text{ mA}$.

2.3. Modificação da Superfície da Nanopartículas

A modificação da superfície das nanopartículas de ferrita foi realizada utilizando uma mistura de ácidos graxos derivados do óleo de mamona, cujo principal componente é o ácido ricinoléico. A funcionalização (modificação) da ferrita foi realizada conforme método descrito na literatura:^{90,93} Após a síntese da ferrita, o precipitado preto obtido foi lavado com água destilada até que se atingisse o pH entre 9 e 9,5. Posteriormente adicionou-se ácido nítrico até que o pH ficasse próximo de 4. Lavou-se novamente a ferrita com água destilada, para retirar o excesso de íons presentes em solução, e manteve-se em suspensão sob agitação mecânica e aquecimento a 85 °C. Atendido a temperatura, foi adicionado a mistura de ácidos graxos, contendo principalmente ácido ricinoléico, na proporção de 1,12 mL/g de nanopartícula sob uma taxa volumétrica de gotejamento igual a 1,0 mL/min. No final da adição, o material magnético coagulado é separado do sobrenadante com a ajuda de um magneto, sendo facilmente removida da solução sobrenadante. As partículas funcionalizadas foram dispersas em ácido ricinoleico e submetidas a ultrassom antes da reação de polimerização. O esquema 20 representa a descrição da modificação da superfície das nanopartículas pela mistura de ácidos graxos derivados do óleo de mamona.



Esquema 20: Representação esquemática da modificação das nanopartículas de ferrita.

2.4. Síntese dos Complexos Metálicos

Todos os complexos metálicos de ferro II e ferro III utilizados foram preparados seguindo a seguinte metodologia⁴⁷:

Misturou-se 0,01 mol de ácido ricinoléico e 25 mL de uma solução de 0,1 mol L⁻¹ de hidróxido de sódio em um béquer, deixando aquecer em banho-maria e agitação por 3 horas. Em seguida mediu-se o pH para que a solução estivesse com o mesmo próximo de 7, se a solução estivesse com pH maior, era adicionado ácido para sua correção. Após essa etapa adicionou-se 20 mL de uma solução de 0,5 mol L⁻¹ de cloreto de ferro II ou cloreto de ferro III e deixou-se reagir por 2 horas. O material produzido foi lavado 3 vezes com água destilada.

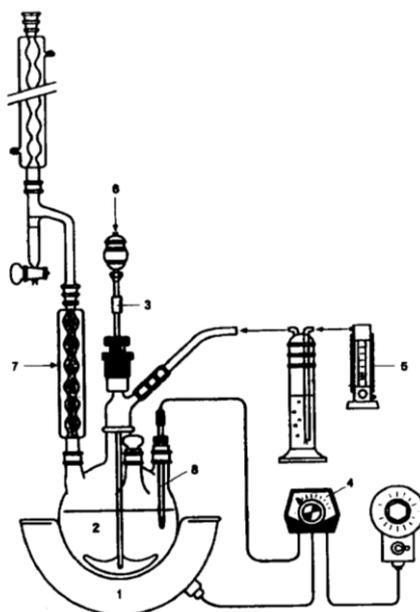
2.5. Síntese do Material polimérico com e sem Nanopartículas

Todas as reações de síntese do material polimérico foram realizadas em um reator de bancada conforme ilustrado pelo Esquema 18, contendo um reator de 1000 mL constituído de 5 bocas, equipado com uma manta aquecedora do modelo Fisatom, 110-220 V, 480 W modelo 202. Em cada boca do reator são conectados os seguintes acessórios: (3) haste agitadora metálica, (8) dedo frio com a mistura de ácidos graxos proveniente do óleo de mamona e um termopar para monitoramento da temperatura interna, (5) fluxo de Nitrogênio, (7) Dean Stark conectado a um condensador do tipo bolas e uma saída lateral para coleta de amostras para análises posteriores.

Inicialmente foi feita uma purga no sistema reacional com fluxo de nitrogênio para retirar oxigênio, já que a sua presença provoca oxidação do meio reacional. A coluna com o Dean Stark e o condensador foi utilizada para remover água e outros materiais voláteis.

Posteriormente, colocou-se dentro do balão a quantidade de ácido ricinoléico previamente determinada com ou sem adição de complexos metálicos de ferro II e ferro III, ou, ainda, na presença de nanopartículas magnéticas com superfície modificada. Após, ligou-se a manta de aquecimento e a agitação mecânica (300 rpm). Aqueceu-se o sistema reacional até 190 °C. A cada duas horas foi retirada uma amostra para análises posteriores, sendo este procedimento realizado sob fluxo de nitrogênio para não contaminar o sistema reacional com oxigênio. A reação prosseguiu até que o índice de acidez estabilizasse. Depois de finalizada a reação o

material obtido era depositado em um recipiente refratário e guardado para posteriores análises.



Esquema 21. Sistema reacional de poliesterificação, retirado da referência 47. (1) Manta de aquecimento, (2) Vaso reacional, (3) Haste agitadora metálica, (4) Termopar, (5) Fluxo de Nitrogênio, (6) Agitador mecânico, (7) Dean Stark e (8) Dedo frio.

Os diferentes reagentes e as amostras coletadas durante a reação foram analisados por espectroscopia de infravermelho em célula de ATR (para os materiais sem nanopartículas) e células de NaCl (para os materiais com nanopartículas), análises térmicas (DSC e TG), RMN, viscosidade e índice de acidez. As viscosidades dos materiais poliméricos foram analisadas por um viscosímetro de bolha do tipo NYK-Gardner seguindo os métodos AOCS (Ka 6-63), ASTM (D1131, D1545⁹⁴ e D1725) e FTMS 141^a 4272.

Essas medidas estão baseadas na viscosidade do viscosímetro de bolha de Gardner, que possui padrões que vão da letra “U” até “Z-6”. O instrumento está baseado no princípio de que a viscosidade é diretamente proporcional à velocidade da bolha. A viscosidade de uma amostra é, portanto, determinada por referência aos tubos padrão em que uma bolha de ar sobe com a mesma velocidade que o faz em um tubo de amostras a ser testadas. As viscosidades aproximadas, em Stokes a 25 °C estão listadas na Tabela 6.

Tabela 6. Viscosidades dos padrões do Viscosímetro de Bolha Gardner.

Padrão (Letra)	Viscosidade aproximada a 25°C (Stokes)
U	6,27
V	8,84
W	10,70
X	12,90
Y	17,60
Z	22,70
Z-1	27,00
Z-2	36,20
Z-3	46,30
Z-4	63,40
Z-5	98,50
Z-6	148,00

O índice de acidez foi determinado através da titulação ácido-base de amostras previamente dissolvidas em DMF seguindo as normas do método ASTM D465-96⁹¹. As curvas de magnetização das nanopartículas de dos materiais poliméricos obtidos com a inserção de nanopartículas com superfície modificada foram obtidos usando um magnetômetro de vibração simples modelo EV7. As curvas de histerese foram obtidas sob a aplicação de um campo magnético que variou de – 18 kOe até 18 kOe em 300 K.

Outra análise que segue princípio similar está relacionada com a força magnética. A força magnética foi determinada com o auxílio de um experimento muito simples, constituído por uma balança analítica e um paquímetro digital conforme Figura 1.⁹⁵

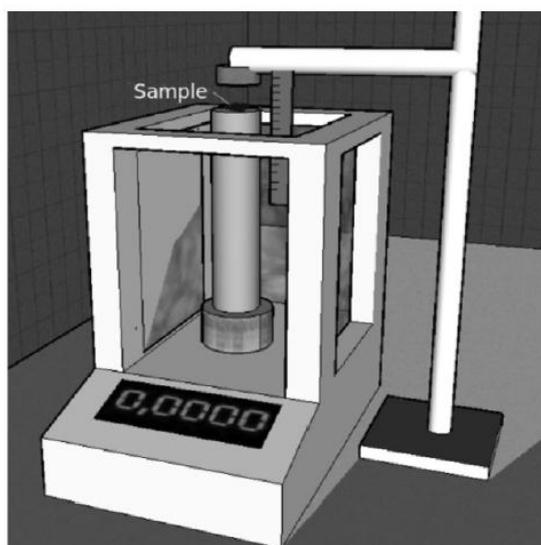


Figura 15. Figura representativa do aparato experimental construído com uma balança analítica.⁹⁵

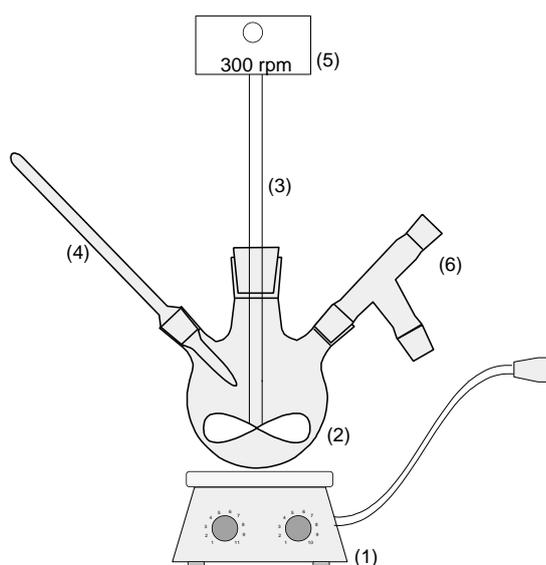
Além desses equipamentos, já citados, utilizou-se também um suporte para colocar a amostra que foi acoplado em cima do prato da balança e a uma distância de 25.9 ± 0.2 mm fixou-se um magneto cujas características são as seguintes: Magneto de neodímio N42 – Campo externo de densidade 13.2 kG e 42 MG·Oe, respectivamente. A variação da massa foi coletada e a força magnética (oposta a força gravitacional) foi calculada de acordo com a Equação 1⁹⁵.

$$F_m = \Delta m \cdot g \quad (1)$$

Onde F_m é a força magnética, Δm é a variação da massa na presença do campo magnético e g é a aceleração da gravidade.

2.6. Estudo da Reticulação das Cadeias Poliméricas

Os estudos das reações de reticulação do material polimérico foram conduzidos em um reator de bancada conforme representado pelo Esquema 19, utilizando um reator de 250 mL de 3 bocas. Nessa etapa utilizou-se também uma manta aquecedora do modelo Fisatom, 220 V, 135 W, modelo 22. Em cada boca do reator foram conectados os seguintes acessórios: haste agitadora metálica, Dean Stark e Termostato.



Esquema 22. Sistema reacional de reticulação. (1) Manta de aquecimento, (2) Vaso reacional, (3) Haste agitadora metálica, (4) Termopar, (5) Agitador mecânico, (6) Dean Stark.

O sistema reacional utilizado para o estudo de reticulação das cadeias poliméricas é muito semelhante ao utilizado para as reações de polimerização. Após o sistema montado, introduziu-se o material polimérico e glicerol como agente reticulante dentro do sistema reacional, realizando-se uma purga do sistema com fluxo de nitrogênio para deixá-lo com baixa concentração de oxigênio.

O material já dentro do reator foi aquecido com a manta de aquecimento e sua temperatura controlada pelo termostato que estava em contato com o meio reacional através de uma das bocas do balão. Qualquer volátil condensável que fosse produzido na reação era coletado pelo Dean Stark.

Para esse estudo foram realizadas reações de esterificação do polímero do ácido graxo de mamona com glicerol. O procedimento para realização de reações auto-catalisadas foi o seguinte: (1) Colocou-se dentro do balão, por uma das bocas, o polímero produzido a partir do ácido graxo de mamona e o glicerol nas quantidades desejadas; (2) ligou-se a agitação mecânica (em média 300 rpm) e o aquecimento até atingir temperatura aproximada de 190 °C. As reações foram conduzidas por 3 h e depois o material obtido era depositado em um recipiente refratário e guardado para posteriores análises.

Para as reações do estudo de reticulação com catalisadores de estanho (óxido butil estanho e dilaurato dibutil estanho) os materiais poliméricos eram produzidos da mesma forma que foi citado no tópico 2.4 com uma carga inicial de catalisador de 0,2 %, através de uma reação com duração de 8 h e posteriormente eram utilizados no processo do estudo de reticulação. O processo de esterificação/reticulação do polímero com catalisador seguiu a mesma metodologia das reações auto-catalisadas.

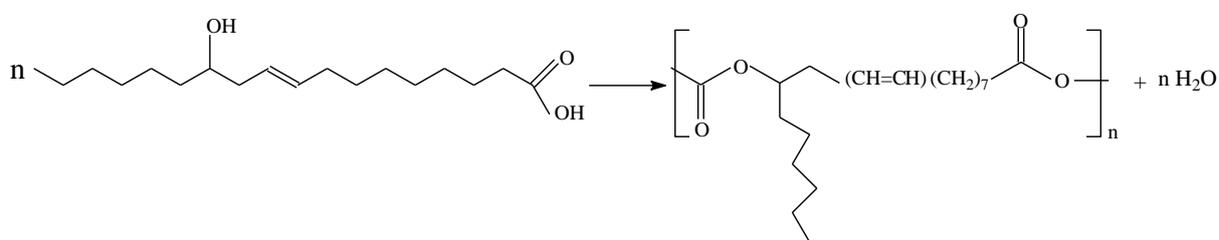
As análises de espectroscopia de Infravermelho, Ressonância magnética Nuclear, calorimetria diferencial de varredura, viscosidade e índice de acidez, foram realizadas da mesma forma que citados no tópico 2.4. O grau de reticulação foi determinado por extração seguindo a norma ASTM D2765-01.⁹⁶

Capítulo 3

Resultados

3. Discussão dos Resultados

Inicialmente, fez-se um estudo da polimerização do ácido graxo do óleo de mamona, composto essencialmente (aproximadamente 90 %) pelo ácido ricinoléico, que possui dois grupos funcionais ativos para a policondensação: uma hidroxila no carbono 12 e uma carboxila no carbono 1. Para essa análise inicial das reações de poliesterificação do ácido ricinoléico considerou-se apenas a possibilidade de combinação do grupo carboxila com o grupo hidroxila de uma cadeia distinta, desprezando-se a possibilidade de reações entre grupos funcionais de uma mesma molécula, como ilustrado no Esquema 20.



Esquema 23. Figura representativa da reação de poliesterificação do ácido ricinoléico.

Considerou-se os dados de densidade (aproximadamente $0,96 \text{ g mL}^{-1}$), massa molar do ácido ricinoléico (298 g mol^{-1}) e estequiometria da reação (proporção da reação se encontra de 1:1, monômero incorporado: molécula de água) para avaliação do comportamento da reação. A Tabela 7 ilustra os valores teóricos de rendimento de reações, com base na estequiometria da reação, considerando um rendimento de 100%.

Tabela 7. Valores de rendimento teórico da reação na presença de nanopartículas.

Monômero	Massa Molar ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Massa (g)	Número de mols
Ác. Ricinoléico	298	791,50*	2,65
Água formada	18	47,7	2,65
(Polímero)		743,8	

* Desse total, 745 g era a mistura de ácidos graxos do óleo de mamona sem nanopartícula e 46,5 g era a mistura de ácidos graxos do óleo de mamona modificando a superfície das nanopartículas.

Admitiu-se que o líquido coletado durante a reação no Dean Stark se tratava apenas de água, e dessa forma, segundo a Figura 2, o volume coletado foi igual a

33,4 mL, o que corresponde a 70 % do total que deveria ser produzido caso a reação fosse completa, conforme dados apresentados na Tabela 7. O volume gerado de fase aquosa ao longo da reação com nanopartícula pode ser visualizado na Figura 1.

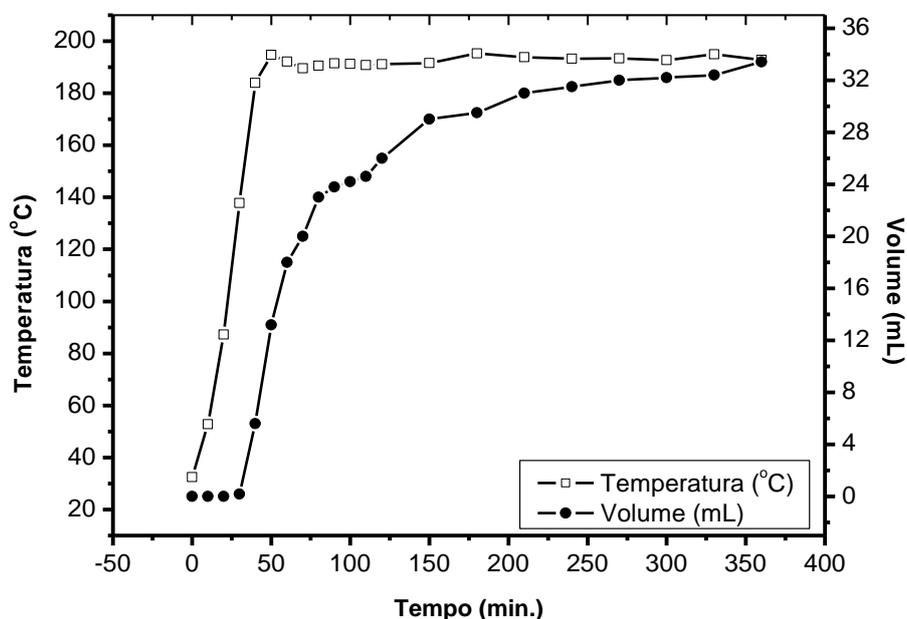


Figura 2. Volume de água recolhido no Dean Stark durante o processo de polimerização.

De acordo com a Figura 2 ainda, a reação se inicia 40 min (ca. 180 °C). O tempo de indução observado no princípio da reação, cerca de 40 min, provavelmente está relacionado à energia de ativação da reação de esterificação.⁹⁷ Observa-se que o volume coletado, onde foi relacionado com uma das formas de cálculo do rendimento da reação, provavelmente alcança um patamar em torno de 6 h. É importante enfatizar, que a velocidade de reação aparentemente alcança um valor de estado estacionário em função da escala de tempo reduzida, entretanto, a polimerização tende a continuar ao longo do tempo com taxas de reação mais lentas.

As reações de polimerização do ácido ricinoléico, efetuadas na ausência de nanopartículas, foram também realizadas nesse trabalho e observou-se o limite de temperatura que poderia gerar decomposição térmica, isto é, por volta de 240 °C. A Figura 3 mostra a variação do índice de acidez (um dos fatores que podem ser utilizados para medir o progresso da reação) de reações auto-catalisadas. Percebe-se que o índice de acidez decresce significativamente com o desenvolvimento da reação, demonstrando que a concentração de ácido ricinoléico decai exponencialmente com o tempo, alcançando um patamar após 14 h. A Figura 3

também mostra o efeito da temperatura no comportamento cinético da reação. Como pode ser observado, o consumo de ácido ricinoléico é maior quando a temperatura é mantida em 210 °C, comparado com a temperatura de 190 °C.

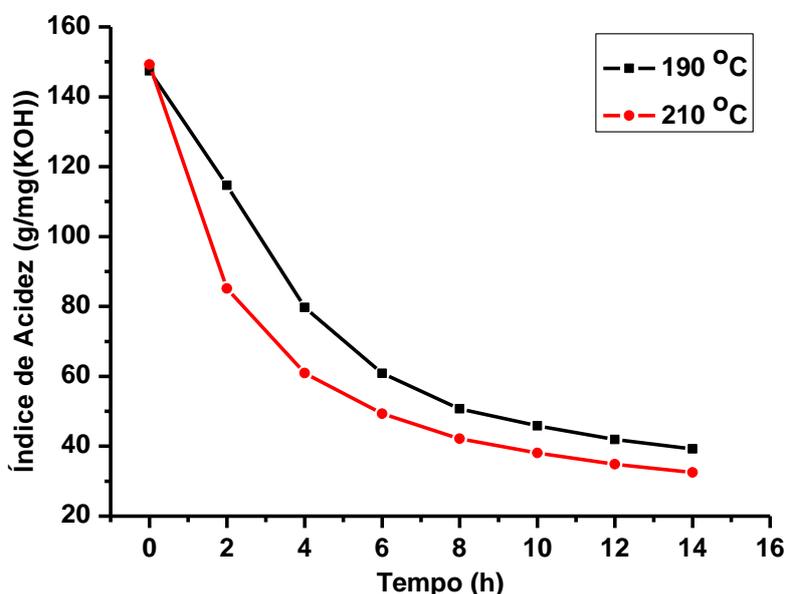


Figura 3. Índice de acidez *versus* tempo para a reação de polimerização de ácido ricinoléico autocatalisada.

Utilizando os dados do índice de acidez descritos na Figura 3, e realizando uma comparação do modelo cinético de segunda ordem com o modelo cinético de terceira ordem, percebe-se que a cinética da poliesterificação do ácido ricinoléico pode ser descrita, aproximadamente, como sendo uma reação de terceira ordem,⁹⁸ sendo que:

As equações que descrevem o comportamento cinético de segunda ordem são representadas pelas equações (2) e (3) e a cinética de terceira ordem são representadas pelas equações (4) e (5).

$$\frac{d[R]}{dt} = -k[R]^2 \quad (2)$$

Integrando a Equação 1, temos como resultado:

$$\frac{1}{[R]} = -kt + \frac{1}{[R_0]} \quad (3)$$

$$\frac{d[R]}{dt} = -k[R]^3 \quad (4)$$

Integrando a Equação 3, temos como resultado:

$$\frac{1}{[R]^2} = -2kt + \frac{1}{[R_0]^2} \quad (5)$$

Onde R corresponde a concentração instantânea de ácido ricinoléico, k é a constante cinética da reação, t é o tempo da reação e R_0 é a concentração de ácido ricinoléico no início da reação.

A figura 4 mostra o gráfico do comportamento cinético de segunda ordem do consumo de ácido ricinoléico, acrescido do ajuste linear, nas reações de poliesterificação realizadas.

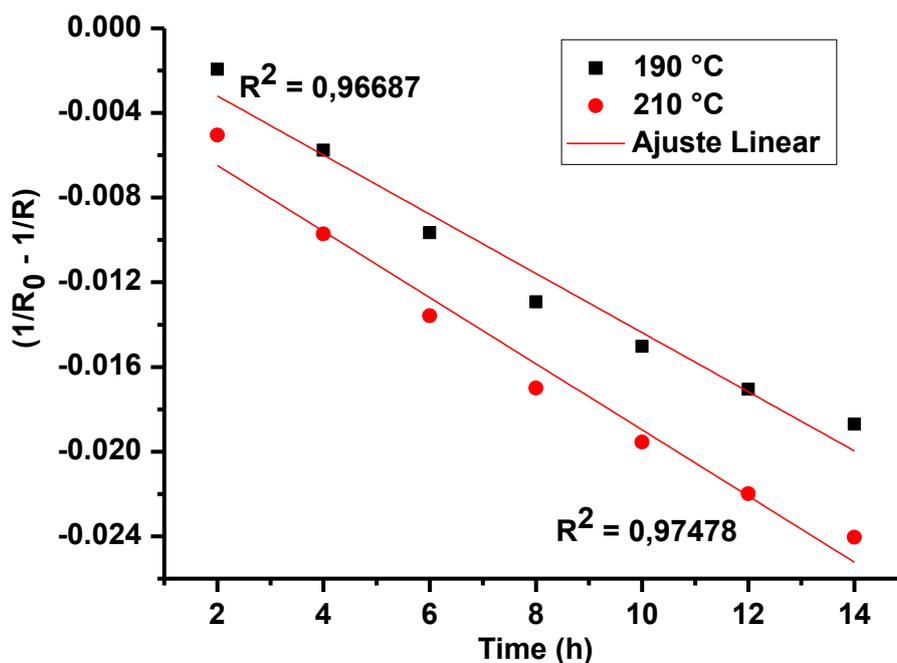


Figura 4. Gráfico do modelo cinético de segunda ordem da reação auto-catalisada.

Percebe-se, pela avaliação da Figura 4, pouca linearidade entre os valores inseridos no gráfico, indicando que o modelo cinético de segunda ordem não é adequado para representar a poliesterificação do ácido ricinoléico.

A Figura 5 mostra o gráfico do comportamento cinético de terceira ordem do consumo de ácido ricinoléico, acrescido do ajuste linear, nas reações de poliesterificação realizadas, dados esses que se aproximam muito bem do modelo proposto. Dessa forma, a reação de poliesterificação do ácido ricinoléico possui um comportamento bem melhor descrito como sendo de terceira ordem. O parâmetro cinético (k) foi ajustado e determinado como possuindo os seguintes valores: $K = 4,07 \times 10^{-5} \text{ (g/mg(KOH))}^{-2} \text{ s}^{-2}$ e $K = 6,56 \times 10^{-5} \text{ (g/mg(KOH))}^{-2} \text{ s}^{-2}$ para as reações realizadas a 190 °C e 210 °C, respectivamente. Utilizando desses valores, pode-se inferir que, o aumento de 20 °C na reação de poliesterificação do ácido ricinoléico aumenta a taxa de reação em aproximadamente 61 %.

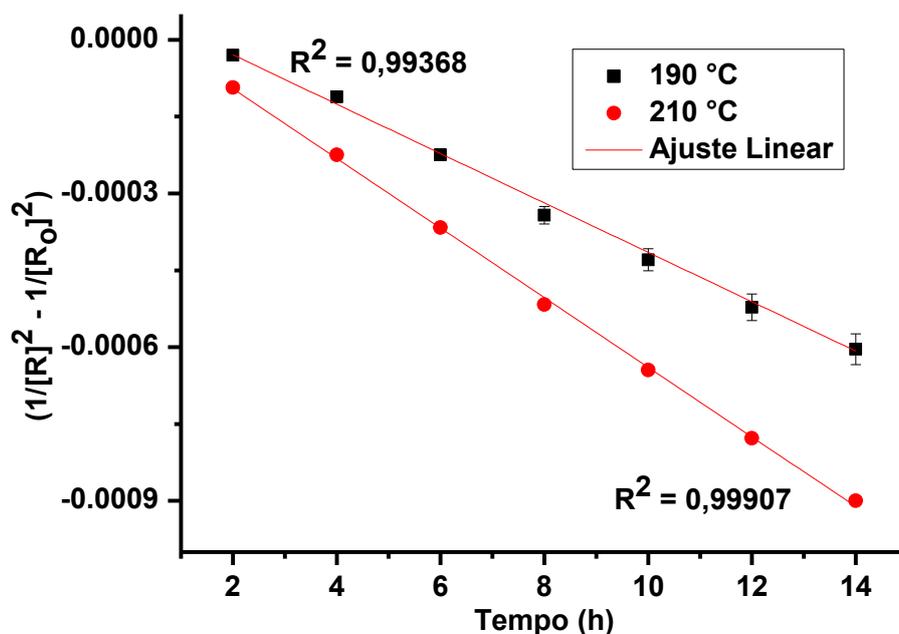


Figura 5. Gráfico do modelo cinético de terceira ordem da reação auto-catalisada.

As Figuras 6 e 7 relacionam a variação da viscosidade de bolha padrão de Gardner e as viscosidades cinemáticas das reações já citadas *versus* o tempo de reação. Como pode ser observado nessas figuras, a viscosidade aumenta exponencialmente em ambos os casos.

A viscosidade nos dois casos aumentou porque a reação de poliesterificação foi efetivada, o que é corroborado pelo índice de acidez e outros parâmetros. Se comparadas as duas reações em temperaturas diferentes (190 °C e 210 °C), a viscosidade atingiu maior valor naquela conduzida a maior temperatura, o que é facilmente explicado tendo em vista que a velocidade reacional é acrescida com o aumento deste parâmetro, isso se deve porque, com o aumento da temperatura aumenta-se a velocidade da reação de consumo dos grupos carboxila e hidroxila das cadeias dos ácidos graxos, e formação do grupo carbonila do éster. Dessa forma, como visto anteriormente, o índice de acidez diminui mais intensamente e a velocidade aumenta com o aumento da temperatura, dessa forma a reação de polimerização deve estar formando cadeias maiores ou mais reticuladas, aumentando o peso molecular médio e por consequência aumentando a viscosidade do material.^{99,100}

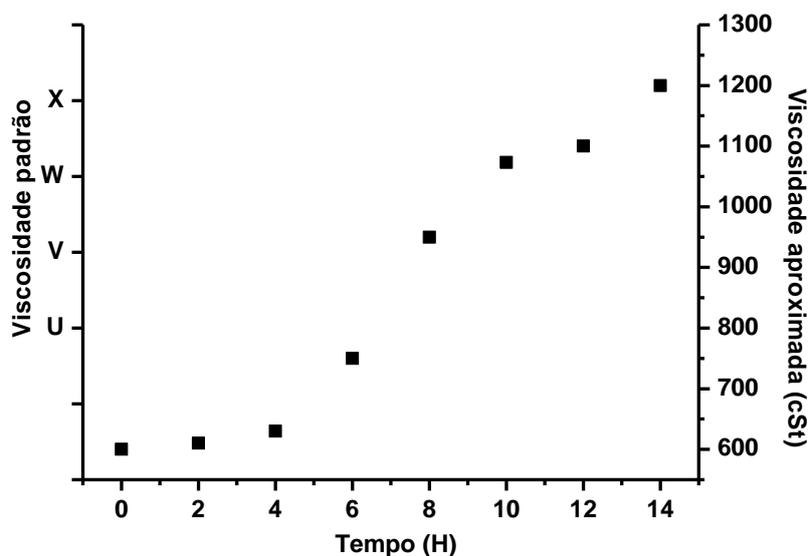


Figura 6. Viscosidade aproximada (cSt) para a polimerização a 190 °C.

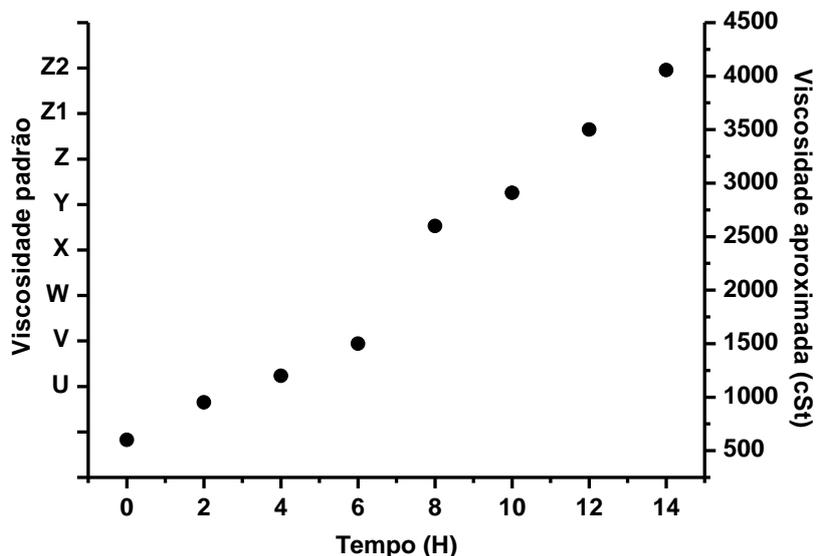


Figura 7. Viscosidade aproximada (cSt) para a polimerização a 210 °C.

A Figura 8 mostra os espectros de infravermelho dos materiais coletados ao longo das polimerizações do ácido ricinoléico auto-catalisadas. Nesses espectros se podem evidenciar alguns estiramentos característicos de grupos funcionais que variam ao longo da reação. O espectro de infravermelho do ácido ricinoléico mostra estiramentos em 1709 cm^{-1} e do material produzido em 1732 cm^{-1} , os quais correspondem, respectivamente, ao grupo carboxila ($\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{H}$) e ao grupo éster ($\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}$). O estiramento do grupo hidroxila ($\text{C}-\text{O}-\text{H}$) presente na cadeia carbônica do ácido ricinoléico é evidenciado em 3352 cm^{-1} e também em uma larga banda que vai de 3500 a 2500 cm^{-1} ($\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{H}$) resultante da dimerização do ácido ricinoléico gerada pelas ligações de hidrogênio.

O estiramento mais evidente relacionado ao grupo éster (C-O-C) nas cadeias poliméricas aparece em 1179 cm^{-1} e podem estar relacionados a ésteres de cadeias fechadas (lactonas) ou abertas. Estiramentos próximos dessa região estão mais relacionados a ésteres de cadeias longas.¹⁰¹ Reações similares foram realizadas por Domb e colaboradores e foi sugerido pelos autores, após cromatografia líquida acoplada com espectrômetro de massa, que há formação preferencial de macrolactonas (ésteres de cadeia fechada),¹⁰² porém não excluem a possibilidade da formação de ésteres de cadeia aberta. Por causa da similaridade dos espectros infravermelhos realizados em célula de ATR-FTIR é razoável assumir que os materiais produzidos podem ter estruturas de macrolactonas e também estruturas de poliésteres lineares.

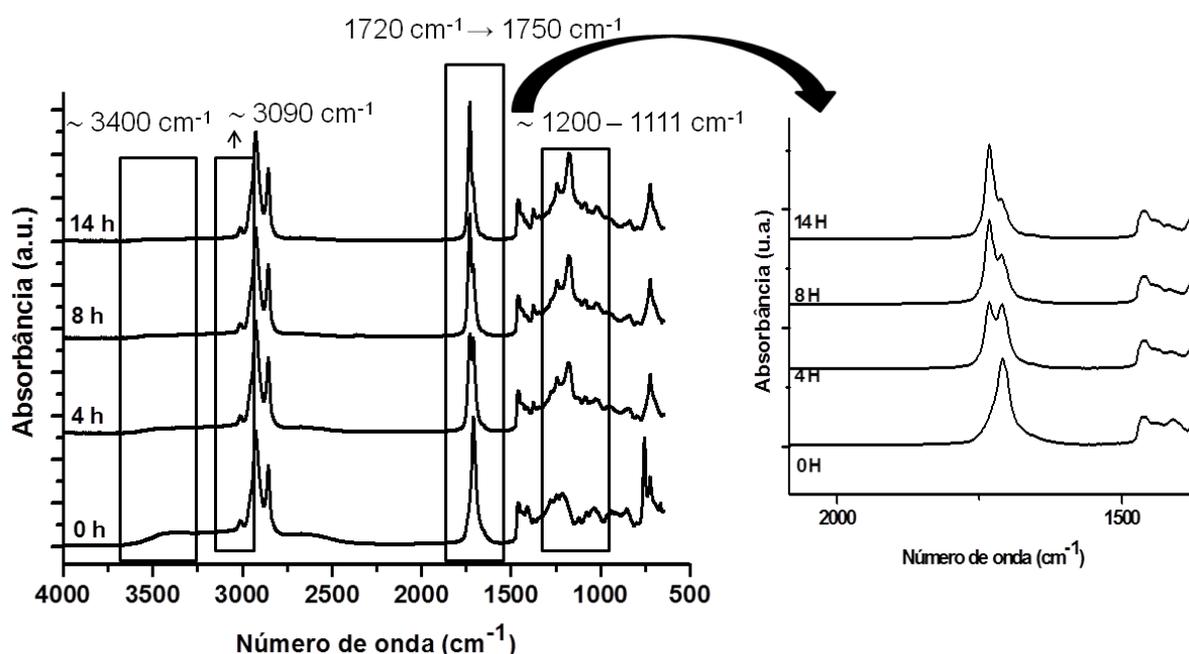


Figura 8. Espectro de Infravermelho em ATR-FTIR das amostras coletadas durante a reação auto-catalisada.

Através das informações contidas na Figura 7 ficam claras as mudanças mais importantes no espectro de infravermelho; o aparecimento das bandas de formação de ésteres (1732 cm^{-1}) e o consumo de ácido ricinoléico (1708 cm^{-1} e 3352 cm^{-1}), indicando a formação do poliéster.

A Figura 9 ilustra o espectro típico de RMN ^1H do ácido ricinoléico e do poliéster. A mais importante diferença nesses espectros é a presença do pico em 3,6 ppm no espectro do ácido ricinoléico, relacionado ao hidrogênio do grupo hidroxila, o qual desaparece após a polimerização, e a presença de picos próximos a 5,0 ppm

relacionados ao hidrogênio provenientes do grupo metileno ligados ao oxigênio do grupo éster ($\text{CH}_2\text{-O-C=O}$), como já relatados por Carvalho e colaboradores.¹⁰³

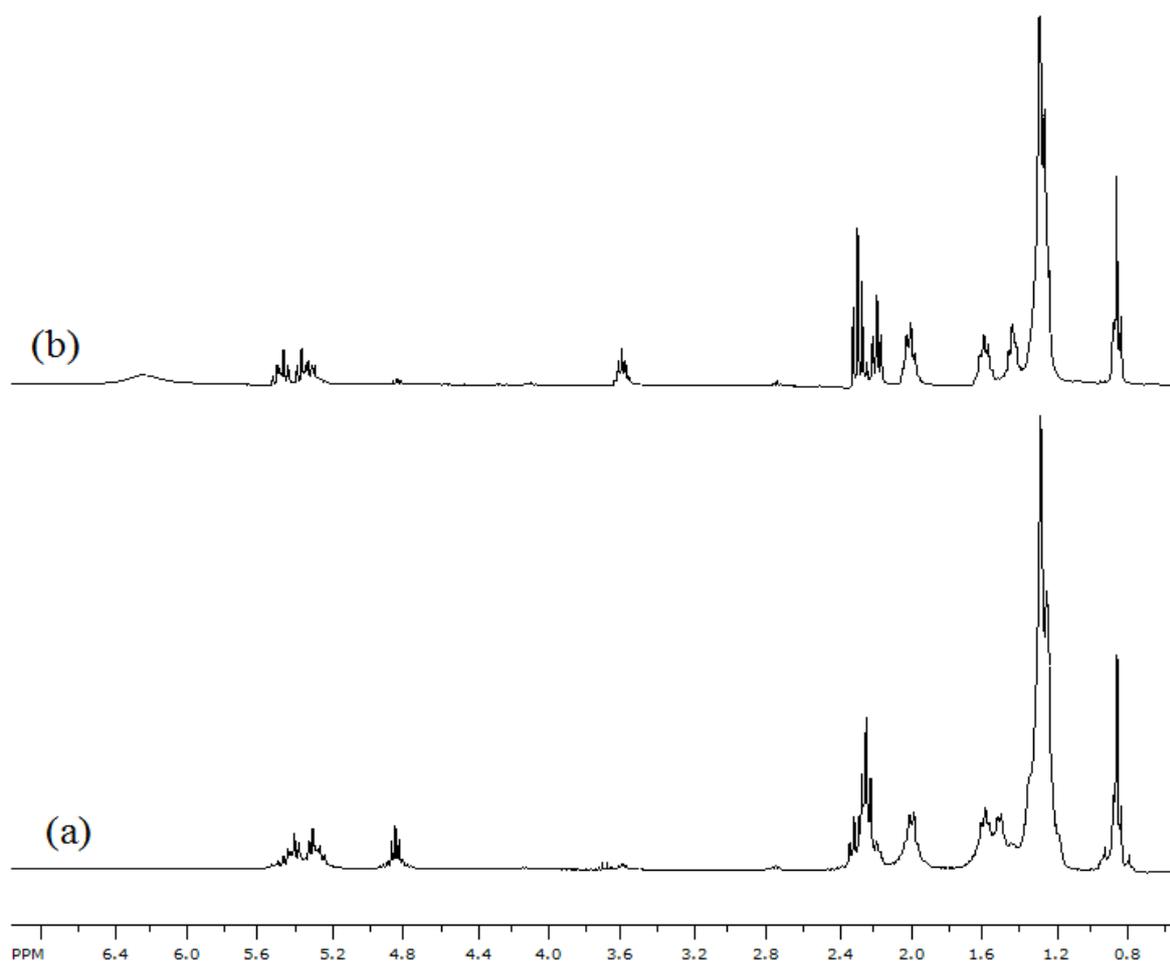


Figura 9. Espectros de RMN-¹H com clorofórmio deuterado da amostra do meio reacional após 14 h de reação (a) e do ácido ricinoléico (b).

Em seguida, foi realizada a produção do material polimérico inserindo no meio reacional as nanopartículas com superfícies modificadas com o próprio ácido ricinoléico. Essa etapa visa à dispersão apropriada de nanopartículas magnéticas em polímeros para a produção de nanocompósitos.

A caracterização de nanopartículas magnéticas teve como ponto inicial o uso da técnica de Difração de Raios X (DRX). Como se pode observar na Figura 10, os picos que aparecem em 2θ são: 18,5, 30,2°, 35,6°, 43,3°, 53,3°, 57,6°, 62,9° e 74,4, que correspondem, respectivamente, às reflexões (111), (220), (311), (400), (422), (511), (440) e (533), e que podem estar relacionados com a estrutura cristalina da magnetita. O pico de maior intensidade, por volta de 35,6°, segundo Millan e colaboradores, corresponde ao plano cristalino da magnetita.¹⁰⁴

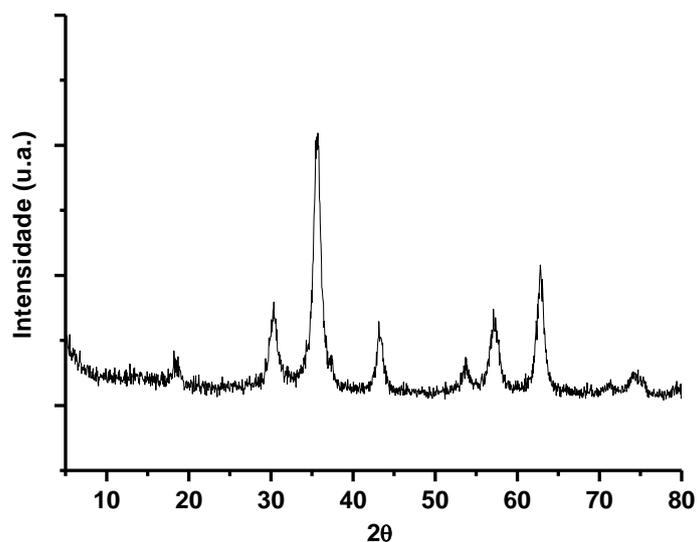


Figura 10. Difratograma de raios-X (DRX) da nanopartícula de magnéticas.

O diâmetro médio das nanopartículas (ou tamanho do cristalito) foi calculado usando a equação de Scherrer (Equação 6)^{95,105}, onde K é constante e igual a 0,9, λ é o comprimento de onda, $\Delta\theta$ é a largura a meia altura do pico de maior intensidade e θ é o ângulo de Bragg ($2\theta/2$). Assim, foi estimado que o diâmetro médio de cristalito da amostra foi de 9 nm, valor que se encontra dentro da faixa de nanopartículas magnéticas superparamagnéticas.

$$CS = \frac{K\lambda}{\Delta\theta\cos(\theta)} \quad (6)$$

Na sequência utilizou-se a técnica de termogravimetria para estudar a degradação térmica das nanopartículas. A Figura 11 ilustra o termograma das nanopartículas de magnetita. Através da figura percebe-se que as nanopartículas sofrem perda de massa muito pequena (2,7 %) na faixa de temperatura de análise utilizada (de 25 °C até 800 °C), essa perda de massa pode estar relacionada a moléculas de água interagindo fisicamente com a superfície da nanopartículas. Essa análise é fundamental para um estudo posterior quando as nanopartículas serão inseridas no material polimérico; dessa forma, quando se fizer o estudo termogravimétrico dos nanocompósitos, pode-se estimar quanto de nanopartículas foi inserido no compósito, visto que, a temperatura de degradação das mesmas é muito maior do que a do polímero.

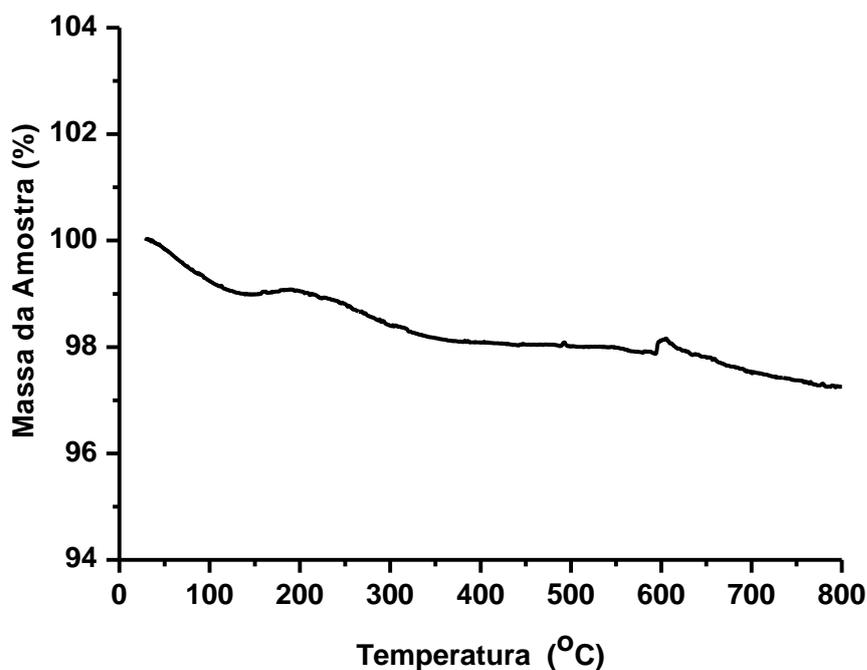


Figura 11. Termograma das nanopartículas de magnetita.

A análise termogravimétrica das nanopartículas com superfície modificada foi realizada também e a Figura 12 representa o termograma dessa análise.

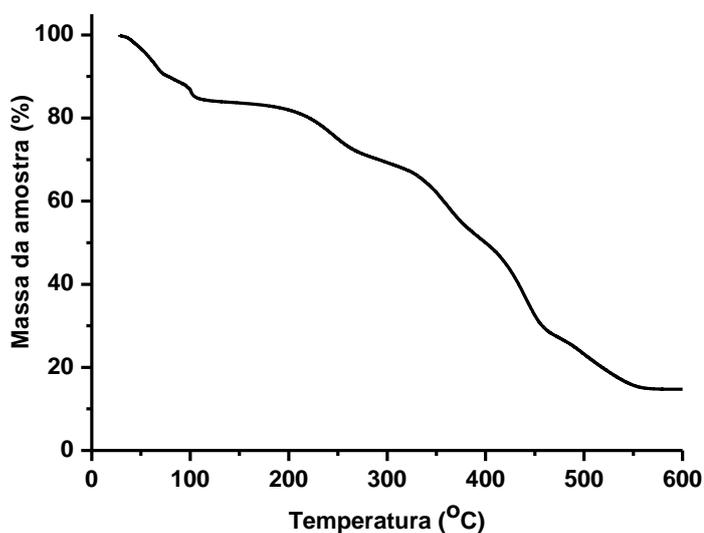


Figura 12. Termograma das nanopartículas de magnetita com superfície modificada.

Nessa análise percebem-se vários “patamares” de perda de massa, cada um com um significado específico e sugerindo diferentes interações de superfícies do ácido graxo modificado com as nanopartículas magnéticas. A primeira perda de massa (que corresponde a aproximadamente 15,6 % da massa total) que se encontra no intervalo de temperatura de 25°C até 120 °C está relacionada a água dispersa no material, já que o mesmo foi preparado em meio aquoso e a água ficou

impregnando o mesmo. Após 120 °C ocorrem diversas perdas de massa que totalizam 68,9% da massa total, essa perda de massa está relacionada (na temperatura entre 200 e 300 °C) a interação física dos ácidos graxos do óleo de mamona com a nanopartícula. Já o intervalo de temperatura que está compreendido entre 330 °C e 550 °C relaciona-se a decomposição dos ácidos graxos que possuem interação química com a nanopartícula.¹⁰⁶

Após a inserção de nanopartículas magnéticas de superfície modificada com ácido ricinoléico no meio reacional para síntese do material polimérico, foram coletadas alíquotas desse meio para posterior análise. Uma das análises realizadas foi a espectroscopia de infravermelho. O espectro do ácido ricinoléico, das amostras coletadas durante a reação e a dos materiais poliméricos com a presença de nanopartículas magnéticas de superfície modificada é mostrado na Figura 13. Os perfis observados nesses espectros são em boa concordância com aqueles obtidos na ausência de nanopartículas mostrados na Figura 8, isto é, estiramentos em 1710 cm^{-1} e em 1730 cm^{-1} , correspondentes ao grupo carboxila ($\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{H}$) e ao grupo éster ($\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}$). Estiramento do grupo hidroxila ($\text{C}-\text{O}-\text{H}$) presente na cadeia carbônica do ácido ricinoléico em 3350 cm^{-1} e também em uma larga banda que vai de 3500 a 2500 cm^{-1} ($\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{H}$) resultante da dimerização do ácido ricinoléico, e o aparecimento do estiramento relacionado ao grupo éster ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) nas cadeias poliméricas aparece em 1179 cm^{-1} .

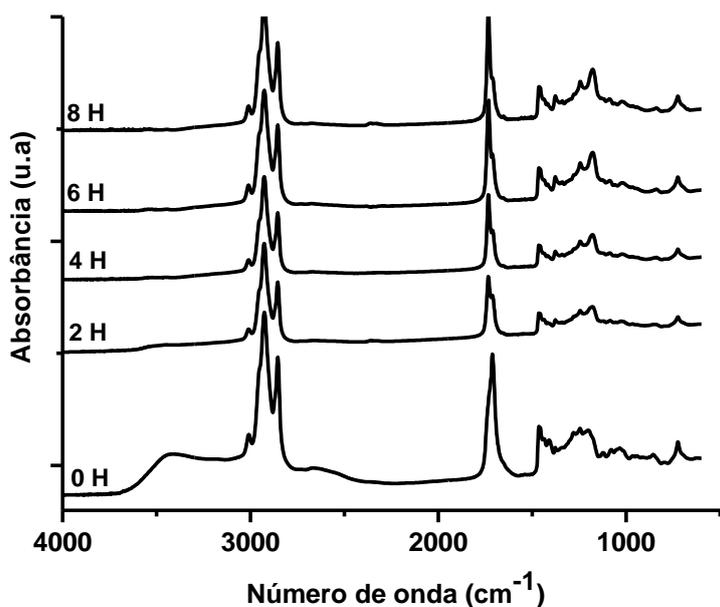


Figura 13. Espectros de infravermelho das amostras coletadas durante a reação de poliesterificação do ácido ricinoléico com nanopartículas magnéticas.

Esses resultados, provavelmente, indicam que o uso de nanopartículas magnéticas não modifica o grupo funcional que é formado, os grupos carboxila e hidroxila são consumidos e o grupo éster é formado. Entretanto, fica claro na Figura 13 que o tempo de reação é significativamente reduzido, atingindo um patamar de rendimento com 6 h. Dessa forma é possível concluir que as nanopartículas de ferro exibem efeito catalítico na poliesterificação do ácido ricinoléico.

Foram obtidos nanocompósitos com diferentes quantidades de nanopartículas de magnetita e para esses diferentes nanocompósitos foram realizadas caracterizações do comportamento magnético. Esses comportamentos magnéticos são mostrados na Figura 14 onde estão as curvas de magnetização das nanopartículas e dos nanocompósitos com diferentes quantidades de nanopartículas inseridas.

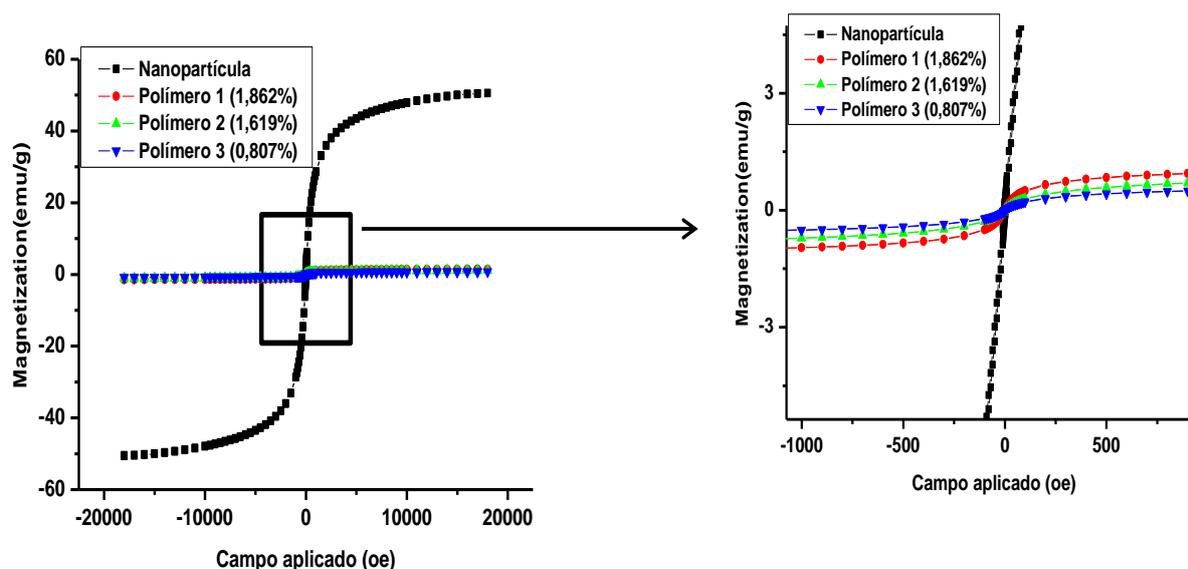


Figura 14. Curvas de magnetização das nanopartículas e nanocompósitos de poliéster preparados com diferentes quantidades de nanopartículas de magnetita modificadas com ácido graxo de mamona (porcentagens em massa são mostradas entre parênteses).

De acordo com os dados obtidos, os materiais não apresentam histerese e as curvas são quase completamente reversíveis. Essa evidência fica mais clara quando se aumenta uma região da figura. Essa análise é extremamente importante e indica que as nanopartículas possuem comportamento superparamagnético.

Quando avaliados somente os nanocompósitos e ampliando uma região do gráfico, podemos avaliar mais claramente o não aparecimento de histerese desses materiais, caso que pode ser visualizada na Figura 15.

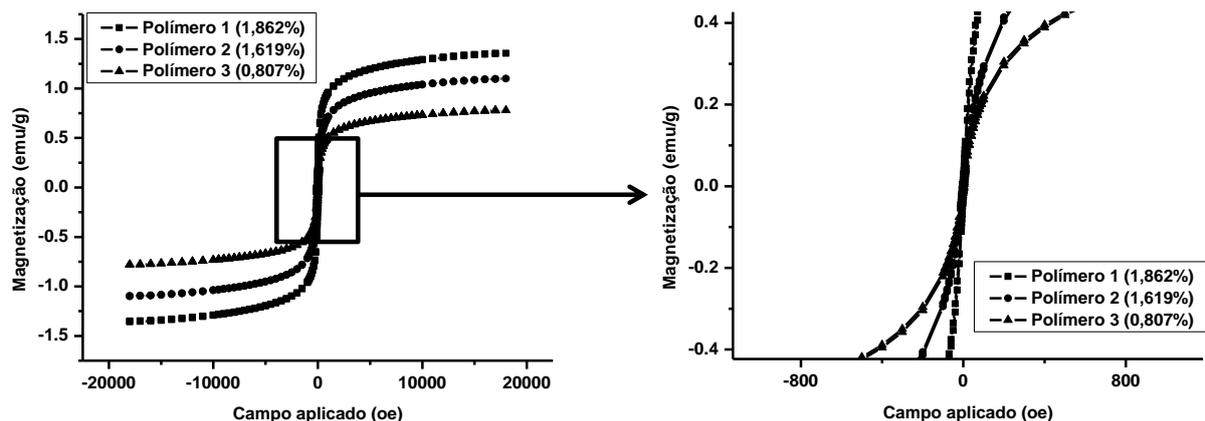


Figura 15. Curvas de magnetização dos nanocompósitos de poliéster preparados com diferentes quantidades de nanopartículas de magnetita modificadas com ácido graxo de mamona (porcentagens em massa são mostradas entre parênteses).

Além disso, percebe-se que os compósitos sintetizados com a inserção de nanopartículas de superfície modificada possuem baixa magnetização de saturação, quando comparados com as nanopartículas puras (Vide Figuras 14 e 15), e que a magnetização de saturação aumenta com o aumento da porcentagem de nanopartículas inseridas no material. Isso se deve ao aumento da quantidade de monodomínios magnéticos, isto é, quanto maior a quantidade de nanopartículas no material, maior deve ser o campo aplicado para alinhamento das nanopartículas com o campo externo.

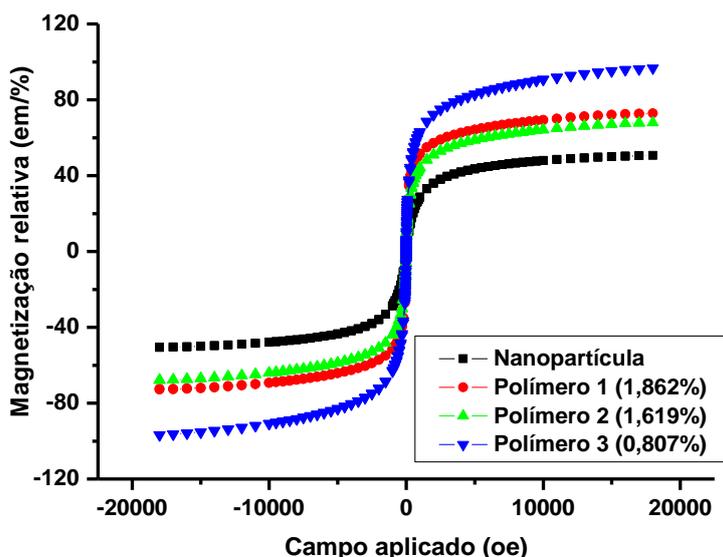


Figura 16. Curvas de magnetização relativas das nanopartículas e nanocompósitos de poliéster preparados com diferentes quantidades de nanopartículas de magnetita (porcentagens em massa de nanopartículas são mostradas entre parênteses).

As curvas de magnetização relativa também foram elaboradas e são mostradas na Figura 16. Percebe-se que com o aumento da quantidade de nanopartículas no compósito, ocorre um decréscimo na magnetização relativa. Esse comportamento pode ser entendido como um efeito da distribuição das nanopartículas no compósito. Com o aumento da quantidade de nanopartículas no material, diminui a distância entre elas, levando a uma interação entre os monodomínios e diminuindo a força magnética.

A Tabela 8 mostra a força magnética de alíquotas retiradas ao longo da reação de polimerização. A força magnética relativa determinada como: $RF_m = F_m / \Phi_{NP}$, onde Φ_{NP} é a fração mássica de nanopartículas dispersas na matriz polimérica também é apresentado na Tabela 8. A força magnética da nanopartícula sem modificação foi de 0,87 mN.

Tabela 8. Forças Magnéticas nos diferentes tempos de reação.

Exemplos	Tempo de Reação (Horas)	Força Magnética (mN)	Nanopartícula (%)	Força Magnética relativa
Nanopartícula	0	0,87	100	0,0087
1	2	0,11	1,106	0,099
2	2	0,10	0,719	0,139
3	2	0,12	2,236	0,053
1	4	0,10	2,809	0,035
2	4	0,10	2,969	0,033
3	4	0,11	2,452	0,044
1	6	0,10	4,158	0,024
2	6	0,10	3,239	0,030
3	6	0,11	2,629	0,040
1	8	0,12	1,862	0,064
2	8	0,11	1,619	0,067
3	8	0,11	0,807	0,136

Os compósitos foram preparados com diferentes quantidades de nanopartículas magnéticas para caracterização do comportamento magnético do material final. Foram preparados três nanocompósitos contendo diferentes quantidades de nanopartículas (Nanocompósito 1), (Nanocompósito 2) e (Nanocompósito 3), como evidenciado na Tabela 8. Além de se iniciar o processo com quantidades diferentes de nanopartículas de superfície modificada, percebeu-se também a grande heterogeneidade do sistema. Essa heterogeneidade talvez esteja relacionada a dispersão das nanopartículas de superfície modificada nessa matriz que, possivelmente, estejam se agregando dificultando a dispersão. Essa agregação pode estar relacionada a cadeia do ácido graxo utilizada, visto que, a mesma possui um grupo hidroxila em sua constituição, fazendo com que ocorra uma maior atração entre as cadeias de ácidos graxos, dificultando a interação entre as nanopartículas de superfície modificada com o meio reacional.

Analisando os dados da Tabela 8, percebe-se que para uma mesma reação, quanto maior for a porcentagem de nanopartículas dispersas no material polimérico menor será a força magnética relativa. Esses resultados demonstram que, com o desenvolvimento da reação, as nanopartículas são inseridas gradativamente e possivelmente ocorra aglomeração das mesmas, por consequência a força magnética relativa diminui com o progresso da reação.

As Figuras 17 e 18 também representam o comportamento magnético da nanopartícula de magnetita (Fe_3O_4) e dos materiais poliméricos com nanopartículas inseridas. Essas medidas foram realizadas em triplicata no aparato descrito na referência 95. Através da análise da Figura 17, percebe-se que a força magnética dos polímeros com nanopartículas inseridas é muito semelhante. Já quando se analisa a força magnética relativa (Figura 18) percebe-se que quanto menor a porcentagem de nanopartículas dispersas maior será a força, embora todas as amostras apresentem o mesmo perfil magnético. O comportamento magnético observado está relacionado à dispersão das nanopartículas de Fe_3O_4 na matriz polimérica.¹⁰⁵ Uma possível explicação para esse comportamento pode estar relacionado às interações dos campos magnéticos dos monodomínios das nanopartículas aglomeradas, como citado anteriormente e na heterogeneidade dessa dispersão.

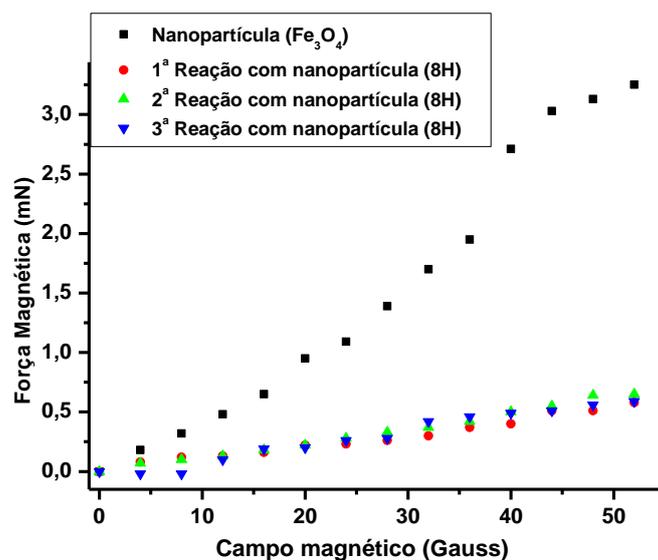


Figura 17. Força magnética das nanopartículas e amostras poliméricas.

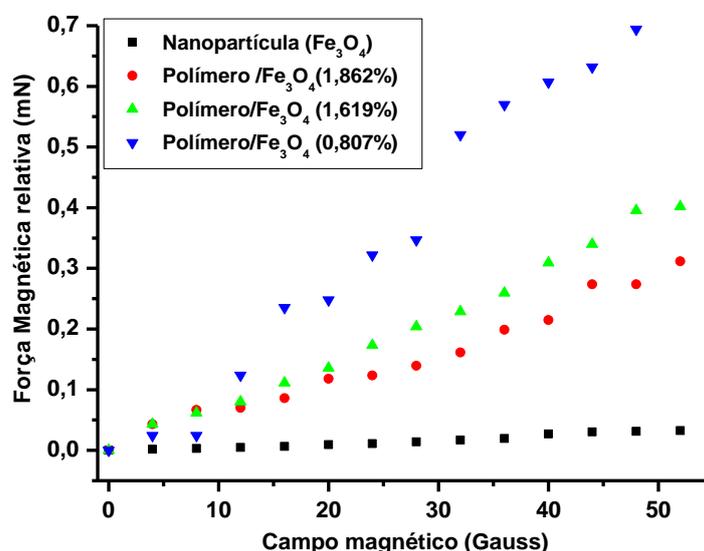


Figura 18. Força magnética relativa das nanopartículas e amostras poliméricas.

A Figura 19 ilustra o termograma do ácido ricinoléico, do material polimérico obtido na ausência de nanopartículas magnéticas e de um dos materiais poliméricos obtidos na presença das nanopartículas magnéticas modificadas (em específico, o 2º exemplo com tempo de 6 h que consta na Tabela 8). Como pode ser observado, o ácido ricinoléico possui uma temperatura de degradação próximo de 240 °C, materiais poliméricos produzidos com e sem nanopartículas magnéticas apresentam comportamento de degradação térmica bastante similar até uma temperatura próxima a 380 °C. Esse decaimento está relacionada a degradação de grupos ésteres.^{107,108} O gráfico de degradação térmica do material polimérico com nanopartículas apresenta uma segunda perda de massa bem distinta, quando

comparada ao perfil de degradação do biopoliéster puro numa mesma faixa de temperatura ($330\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 550\text{ }^{\circ}\text{C}$). Esse patamar pode estar relacionado à degradação das cadeias poliméricas quimicamente ligadas as superfícies das nanopartículas de Fe_3O_4 , caso que já foi discutido anteriormente na análise da modificação da superfície das nanopartículas com os ácidos graxos provenientes do óleo de mamona (vide Figura 12). Percebe-se também que o gráfico do material polimérico com nanopartícula possui uma massa residual de aproximadamente 3,2%, referente ao resíduo inorgânico das nanopartículas.

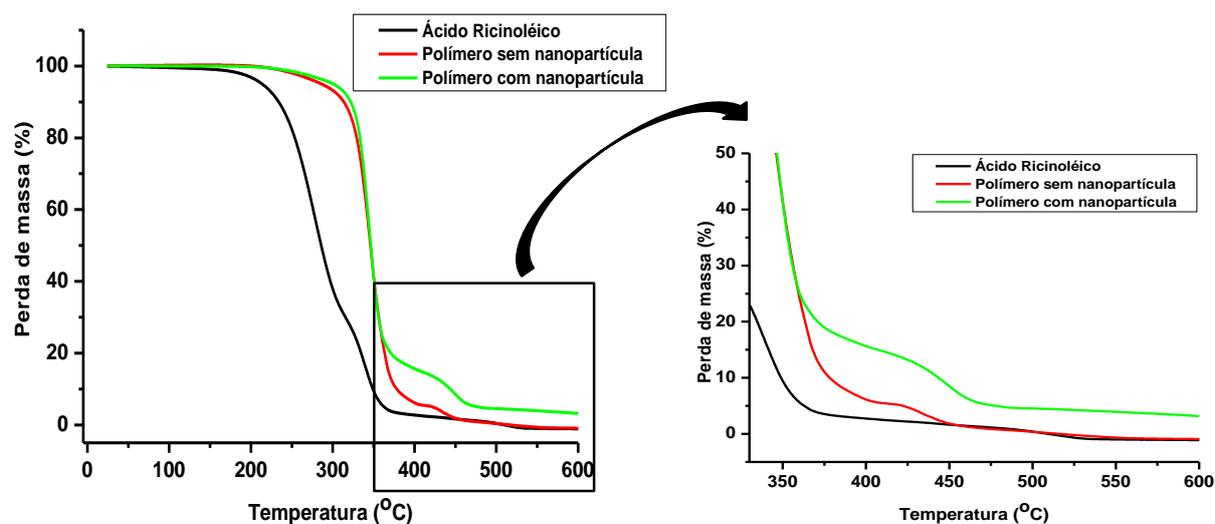


Figura 19. Termogramas do material coletado. (■) ácido Ricinoléico, (●) Polímero sem nanopartículas, (▲) Polímero com nanopartículas.

Análises DSC dos materiais poliméricos preparados com e sem nanopartículas foram realizadas utilizando-se taxas de aquecimento diferentes (20 , 10 e $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) e os resultados são mostrados na Figura 20. Como pode ser visto, há fortes diferenças no perfil do material preparado pela auto-catálise quando atuando como ácidos de Brønsted e quando compostos de ferro foram utilizados. De fato, enquanto que apenas uma temperatura de transição vítrea (T_g) foi observada para o polímero obtido por auto-catálise, uma transição vítrea (T_g) e um ponto de fusão foi determinado para o material preparado na presença do metal de transição (reações catalisadas por complexos metálicos contendo ferro). O ponto de fusão foi mais bem definido quando a análise térmica foi realizada com taxa de aquecimento baixa. Também é possível observar duas transições exotérmicas acima de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ para os materiais preparados com catalisadores de Fe II e Fe III , que estão relacionadas aos complexos metálicos de ferro. O perfil de aquecimento do material

produzido com a inserção de nanopartículas magnéticas de superfície modificada foi bem semelhante ao da reação auto-catalisada, isso sugere que os materiais produzidos nessas condições se assemelham muito.

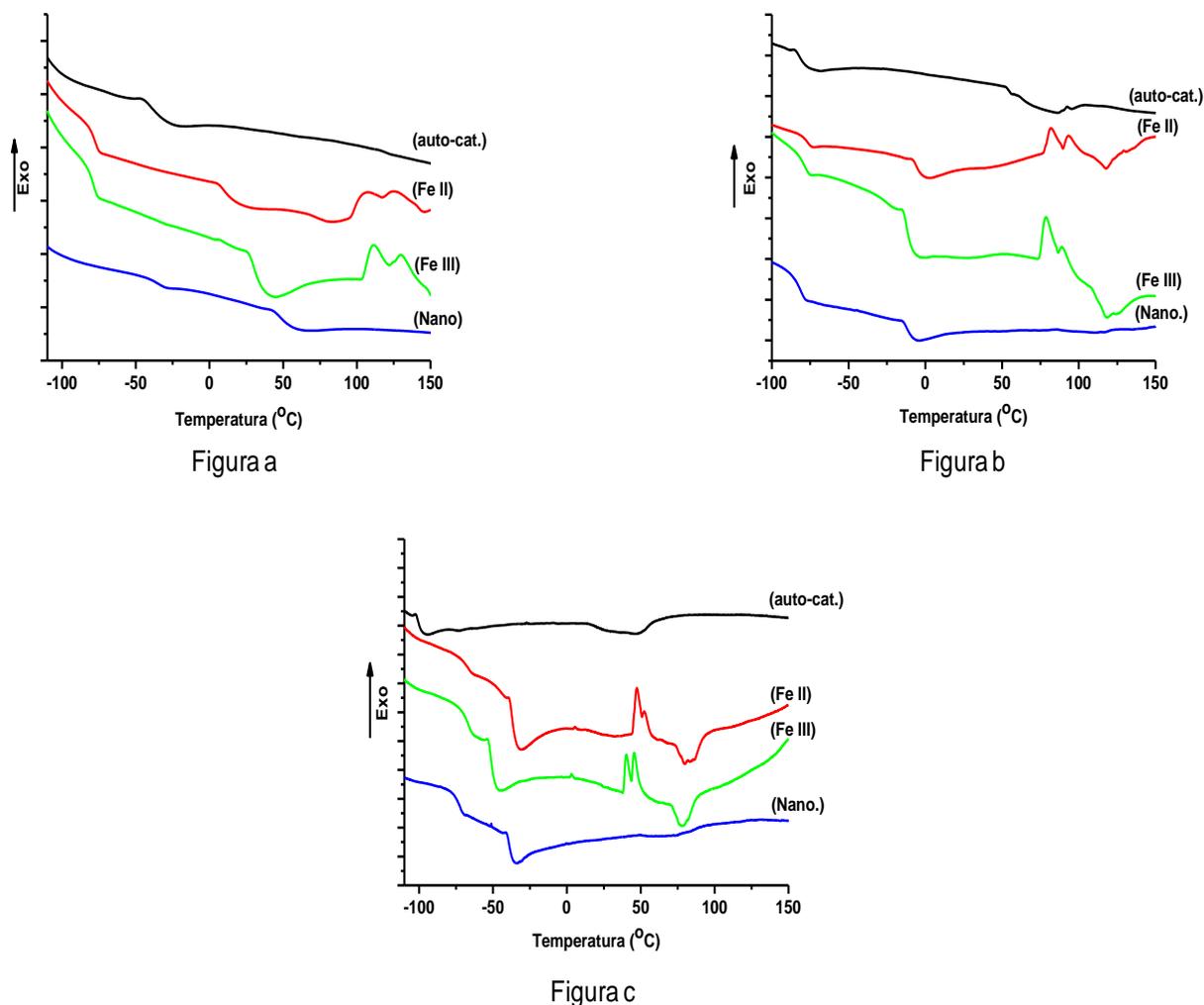


Figura 20. DSC dos materiais poliméricos. (a) taxa de aquecimento a 20 °C/min, (b) taxa de aquecimento a 10 °C/min e (c) taxa de aquecimento a 5 °C/min.

Para o início do estudo da reticulação das cadeias poliméricas, primeiro verificou-se a atividade catalítica dos complexos metálicos de estanho. Essa verificação foi realizada analisando o índice de acidez no decurso das reações auto-catalisadas e das reações com os complexos metálicos de estanho (óxido dibutil estanho e dibutil dilaurato estanho). O índice de acidez é uma medida relativa de quantos grupos ácidos já foram consumidos no progresso da reação. Os dados podem ser visualizados na Figura 21.

Percebe-se que o índice de acidez diminui mais acentuadamente quando utilizados os catalisadores de estanho, indicando uma atividade catalítica dos

mesmos para o processo de polimerização por esterificação para as cadeias do ácido graxo de mamona.

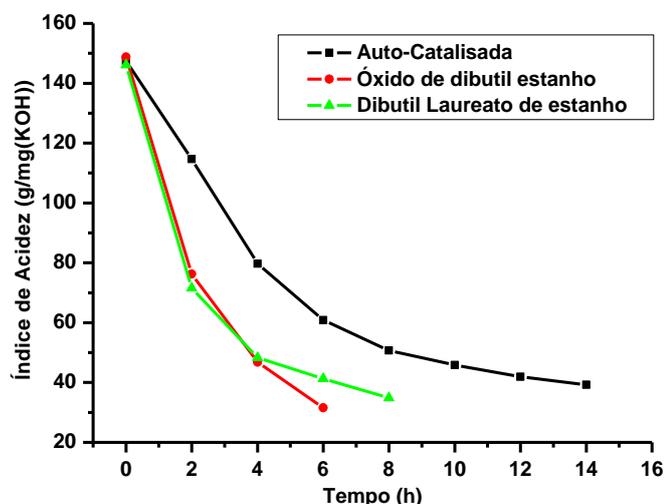


Figura 21. Índice de acidez das reações de polimerização do ácido graxo do óleo de mamona na presença e ausência de catalisadores de Estanho IV.

De posse dessas informações sobre o índice de acidez da polimerização do ácido graxo de mamona e a atividade catalítica dos complexos de estanho, partiu-se para a etapa do estudo da reticulação das cadeias. Inicialmente comparou-se o índice da acidez do ácido graxo de mamona, do polímero e dos materiais preparados com as diversas concentrações de glicerol, na presença e ausência de catalisadores de estanho. Essas informações estão listadas nas Tabelas 9, 10 e 11.

Tabela 9. Dados da reticulação de cadeias poliméricas com glicerol auto-catalisadas.

I.A. (g/mg(KOH)) (ácido graxo)	I.A. (g/mg(KOH)) (Polímero)	Massa do Polímero (g)	Massa do glicerol (g)	Concentração do glicerol (%)	I.A. (g/mg(KOH)) (Reticulado)
146,23	38,13	199	1	0,5	10,73
146,23	38,13	195	5	2,5	9,81
146,23	38,13	190	10	5	8,98
146,23	38,13	180	20	10	12,89
146,23	38,13	170	30	15	27,93

Comparando os dados de índice de acidez final das Tabelas 9, 10 e 11, verifica-se que a reação foi mais eficiente no intervalo de concentração de glicerol entre 2,5 e 5 % para a maioria dos casos, porém, na reação auto-catalisada a eficiência foi maior do que nas reações com catalisadores de estanho. Esses dados

mostram uma tendência de que a reação auto-catalisada realiza o processo de esterificação melhor do que catalisada com complexos metálicos de estanho. Outro dado verificado foi a viscosidade final do processo, onde todas as medidas foram realizadas utilizando o viscosímetro de bolha do tipo NYK-Gardner. Os valores de viscosidade, que estão descritos na Tabela 12, estão baseados nos padrões já citados na Tabela 6. Os dados comparativos das esterificações com glicerol podem ser vistos na Tabela 12.

Tabela 10. Dados da reticulação de cadeias poliméricas com glicerol na presença do catalisador óxido de dibutil estanho.

I.A. (g/mg(KOH)) (ácido graxo)	I.A. (g/mg(KOH)) (Polímero)	Massa do Polímero (g)	Massa do glicerol (g)	Concentração do glicerol (%)	I.A. (g/mg(KOH)) (Reticulado)
146,23	31,58	199	1	0,5	31,04
146,23	31,58	195	5	2,5	14,30
146,23	31,58	190	10	5	10,74
146,23	31,58	180	20	10	11,21
146,23	31,58	170	30	15	11,87

Tabela 11. Dados da reticulação de cadeias poliméricas com glicerol na presença do catalisador dibutil dilaurato de estanho.

I.A. (g/mg(KOH)) (ácido graxo)	I.A. (g/mg(KOH)) (Polímero)	Massa do Polímero (g)	Massa do glicerol (g)	Concentração do glicerol (%)	I.A. (g/mg(KOH)) (Reticulado)
146,23	38,60	199	1	0,5	32,32
146,23	38,60	195	5	2,5	20,47
146,23	38,60	190	10	5	15,10
146,23	38,60	180	20	10	11,80
146,23	38,60	170	30	15	11,18

Analisando os dados da Tabela 12, verifica-se que a possível reticulação das cadeias poliméricas, quando auto-catalisadas, produz um material mais viscoso que utilizando os catalisadores de estanho. Esses dados corroboram os dados do índice de acidez, isto é, as reações auto-catalisadas realizam a reação de esterificação das cadeias poliméricas melhor do que com os catalisadores de estanho utilizados. Possivelmente a reação das cadeias poliméricas com glicerol, auto-catalisadas e catalisadas com complexos metálicos de estanho, estejam formando estruturas diferentes. Para melhor entendimento desse processo foram realizadas análises de

espectroscopia na região do infravermelho, onde é possível analisar os grupos e a estrutura da cadeia polimérica.

Tabela 12. Dados de viscosidade do processo de reticulação de cadeias.

Amostra	Viscosidade da Bolha
Ácido Graxo de mamona	Abaixo do padrão U
Polímero (auto-catalisado)	Entre os padrões X e Y
Polímero (óxido dibutil estanho)	Igual ao padrão Y
Polímero (dibutil dilaurato de estanho)	Igual ao Padrão X
Glicerol – 0,5 % (auto-catalisado)	Entre os padrões Z5 e Z6
Glicerol – 0,5 % (óxido dibutil estanho)	Igual ao padrão Y
Glicerol – 0,5 % (dibutil dilaurato de estanho)	Igual ao padrão X
Glicerol – 2,5 % (auto-catalisado)	Igual ao padrão Z5
Glicerol – 2,5 % (óxido dibutil estanho)	Igual ao padrão Z
Glicerol – 2,5 % (dibutil dilaurato de estanho)	Entre os padrões X e Y
Glicerol – 5 % (auto-catalisado)	Entre os padrões Z2 e Z3
Glicerol – 5 % (óxido dibutil estanho)	Entre os padrões Y e Z
Glicerol – 5 % (dibutil dilaurato de estanho)	Igual ao padrão Y
Glicerol – 10 % (auto-catalisado)	Entre os padrões Z1 e Z2
Glicerol – 10 % (óxido dibutil estanho)	Entre os padrões Y e Z
Glicerol – 10 % (dibutil dilaurato de estanho)	Igual ao padrão Y
Glicerol – 15 % (auto-catalisado)	Entre os padrões Z1 e Z2
Glicerol – 15 % (óxido dibutil estanho)	Entre os padrões X e W
Glicerol – 15 % (dibutil dilaurato de estanho)	Igual ao padrão Y

Na Figura 22 são mostrados os infravermelhos dos polímeros sintetizados a partir da reação auto-catalisada, com complexo de dibutil dilaurato de estanho e com óxido dibutil estanho. Note que a região compreendida entre 1400 e 1100 cm^{-1} foi ampliada para melhor compreensão.

A partir dos espectros visualizados na Figura 22, percebe-se que em ambos os casos ocorreram reações de produção de éster (no caso poliésteres). Essa afirmação pode ser feita avaliando a banda que aparece próximo de 1750 cm^{-1} , referente ao estiramento (O=C-O-C), e duas outras bandas próximas de 1250 cm^{-1} e 1170 cm^{-1} referentes ao estiramento (C-O-C).

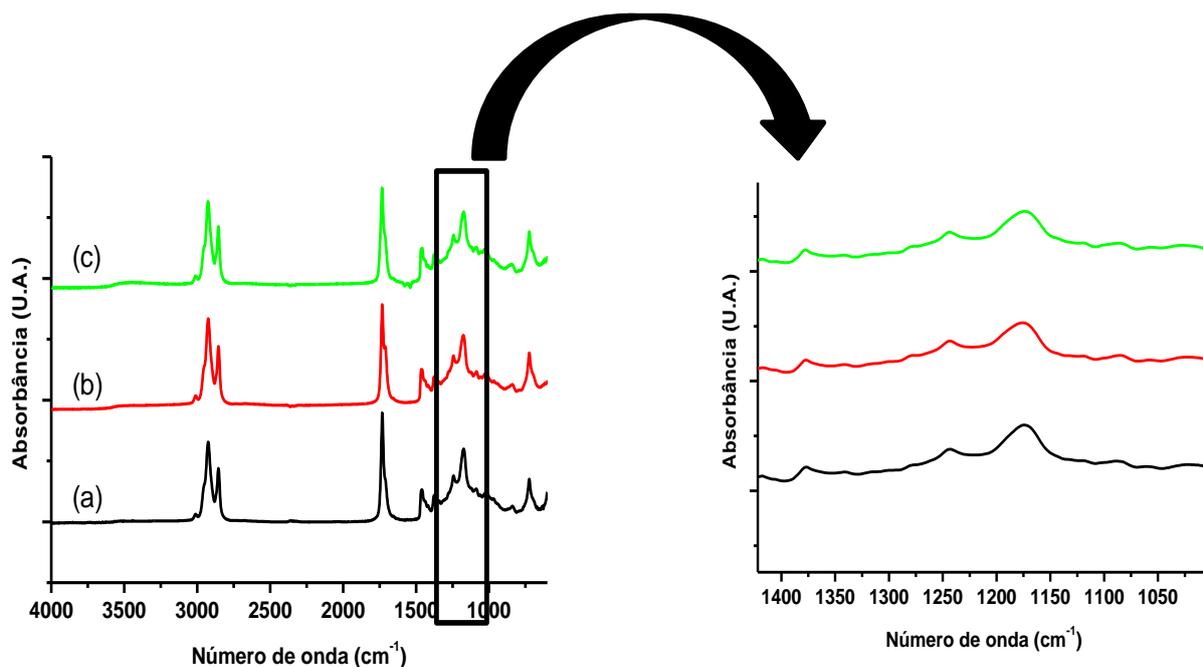


Figura 22. Infravermelho dos polímeros obtidos. (a) auto-catalisado, (b) Dibutil dilaurato estanho e (c) Óxido dibutil estanho.

A Figura 23 traz os espectros de infravermelho dos materiais poliméricos quando da reação com glicerol no processo auto-catalisado, com a mesma ampliação na região compreendida entre 1400 e 1100 cm^{-1} para melhor compreensão das estruturas formadas no processo.

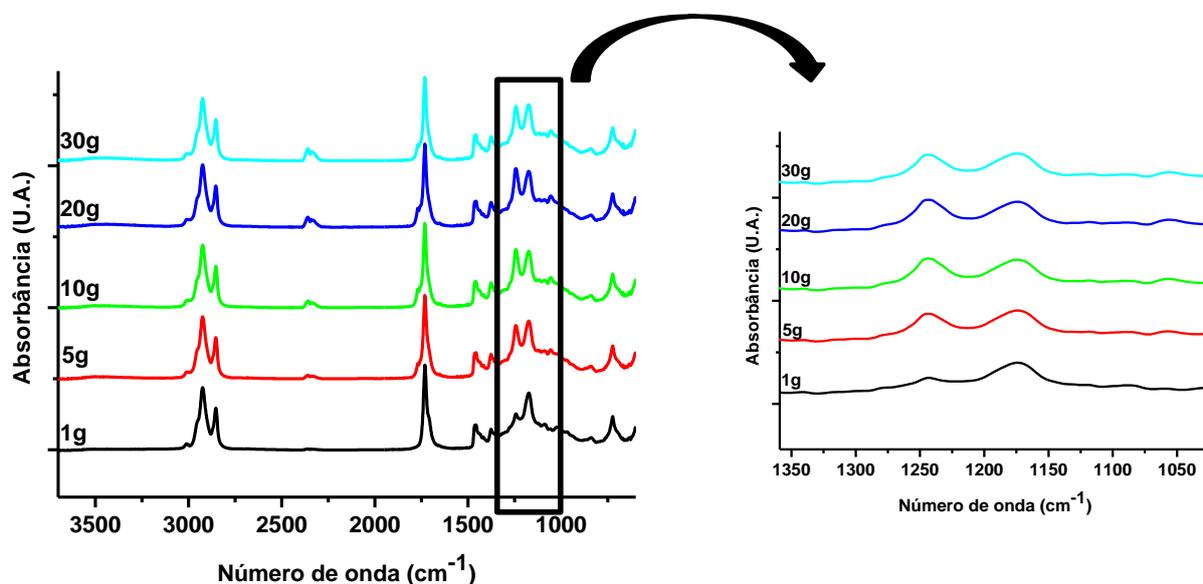


Figura 23. Infravermelho dos materiais reticulados da reação auto-catalisada.

Percebe-se nos espectros da Figura 23 que com o aumento da quantidade de glicerol adicionado a reação aumenta a quantidade de éster formado. Essa informação pode ser muito bem evidenciada com o aumento da banda próximo de

1250 cm^{-1} . Porém, quando adicionado uma quantidade de glicerol acima de 5 g (ou 2,5 %), percebe-se o aparecimento de uma leve banda próximo de 3500 cm^{-1} , essa banda provavelmente está relacionada aos grupos OH da estrutura do glicerol. Outra evidência que podemos analisar na região compreendida entre 1400–1100 cm^{-1} seria o caso de serem formados possivelmente dois tipos de cadeias, uma aberta e outra fechada. Pela análise dessa região, a banda próxima de 1250 cm^{-1} está relacionada a éster de cadeia fechada (lactona) e a próxima a 1170 cm^{-1} a éster de cadeia longa.^{101,102}

Na Figura 24 são analisados os espectros de infravermelho dos materiais da reação do polímero com glicerol na presença do complexo metálico de dibutil dilaurato de estanho.

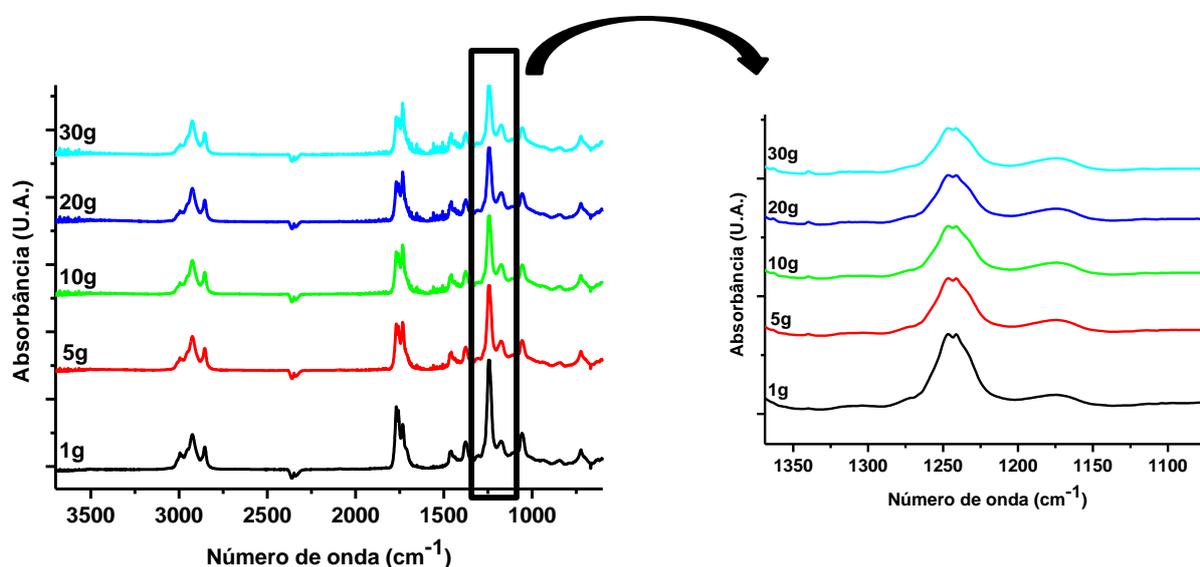


Figura 24. Infravermelho dos materiais reticulados da reação com dibutil dilaurato de estanho.

Analisando a região compreendida entre 1400 e 1100 cm^{-1} verifica-se que o complexo metálico de estanho atua de modo seletivo, a produzir ésteres onde suas cadeias possuem a característica de serem fechadas (lactonas). Essa afirmação está relacionada ao aparecimento da banda de absorção do infravermelho próximo a 1250 cm^{-1} , como relatado anteriormente. A seletividade observada pelo complexo de estanho pode estar relacionada aos ligantes, que possuem boa afinidade pelo meio reacional, visto que, são ligantes com características apolares. Essa afinidade poderia estar direcionando a síntese seletiva de lactonas.

No caso da utilização do complexo metálico de óxido de dibutil estanho, os espectros de infravermelho do processo da reação do polímero com glicerol estão representados na Figura 25.

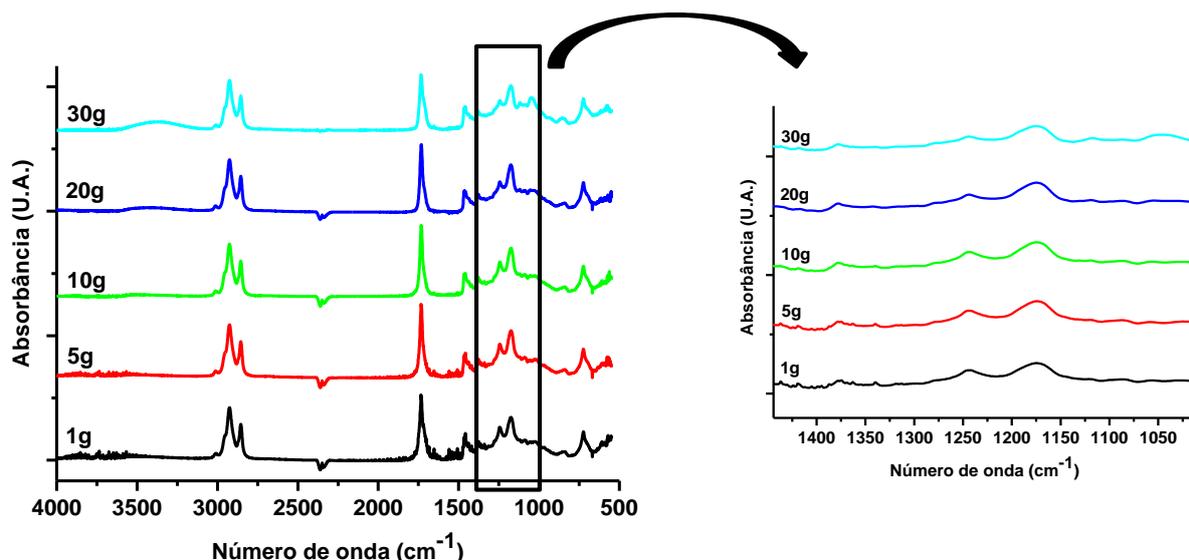


Figura 25. Infravermelho dos materiais reticulados da reação com óxido dibutil de estanho.

Verifica-se, através da ampliação da região compreendida entre 1400 e 1100 cm^{-1} dos espectros da Figura 25 que o óxido dibutil de estanho não possui atuação semelhante ao complexo dibutil dilaurato de estanho, no que se refere à seletividade. Percebe-se também que, esse complexo favorece a produção de ésteres de cadeia longa, fato evidenciado pelo estiramento produzido próximo a 1170 cm^{-1} .

Dessa forma, através da análise dos infravermelhos coletados para os processos de esterificação com glicerol de cadeias dos polímeros produzidos a partir do ácido graxo de mamona, percebeu-se que as reações auto-catalisadas produzem ésteres de cadeia aberta e fechada, não possuindo seletividade no processo. O complexo metálico de óxido dibutil estanho possui baixa seletividade para a produção de ésteres de cadeia longa e o complexo dibutil dilaurato de estanho possui alta seletividade para a produção de ésteres de cadeia fechada (lactonas).

Essas mudanças nas estruturas influenciam nas propriedades físicas dos materiais, como por exemplo, na viscosidade. Comparando-se os materiais produzidos (auto-catalisado, com óxido dibutil estanho e com dibutil dilaurato de estanho), percebe-se que o produzido com dibutil dilaurato de estanho possui menor viscosidade, pois suas cadeias são fechadas e por isso as interações intermoleculares são menos intensas do que aquelas que ocorrem com cadeias abertas.

Nos materiais produzidos pela reação auto-catalisada e com óxido dibutil estanho, são sintetizados poliésteres de cadeia aberta e fechada, sendo assim, as

viscosidades devem ser maiores, pois, a interação entre as cadeias poliméricas são mais intensas, fato evidenciado através da análise de viscosidade.

Outra análise, também efetuada para entendimento da estrutura dos materiais produzidos, foi a análise térmica de calorimetria diferencial de varredura (DSC). Nessa análise realizou-se uma comparação dos materiais produzidos com os diversos tipos de processos, isto é, com e sem complexos de Estanho IV.

A Figura 26 ilustra os gráficos de DSC dos materiais produzidos nas reações auto-catalisadas e com complexos de estanho com concentração de 15% em massa de glicerol, sendo que o polímero base para essas reações foi sintetizado na ausência de glicerol. Percebe-se que em ambos os casos ocorre uma transição vítrea (T_g) próxima de $-70\text{ }^\circ\text{C}$, indicando o comportamento de material polimérico dos três produtos formados. Se continuada a análise dos gráficos, tem-se a percepção de que o comportamento térmico através do aquecimento é muito semelhante, visto que, em todos os casos foram produzidos cadeias de poliésteres. Fato que já foi evidenciado através da análise de infravermelho.

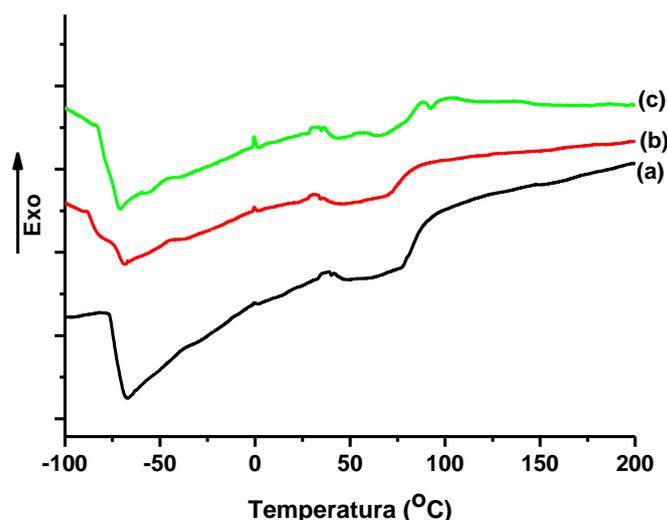


Figura 26. DSC dos materiais reticulados com 30 g de glicerol (15 % em massa) sob taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. (a) Reação auto-catalisada, (b) Reação com óxido dibutil estanho e (c) Reação com dilaurato dibutil estanho.

A Figura 27 traz um comparativo das reações de esterificação de cadeias poliméricas com glicerol nas diversas concentrações utilizadas nesse trabalho.

Percebe-se, nitidamente, que todos os gráficos possuem perfil muito semelhante, independente da concentração de glicerol. Mais uma vez, a explicação associada a esse comportamento se deve ao fato de que o material produzido se trata de cadeias de poliésteres. Apesar das variações no índice de acidez e na viscosidade, a temperatura de transição vítrea (T_g) não sofre grande alteração. Uma

possível explicação para esse fato é de que as cadeias do material polimérico produzido sejam muito semelhantes, dessa forma não há deslocamento da temperatura de transição vítrea.

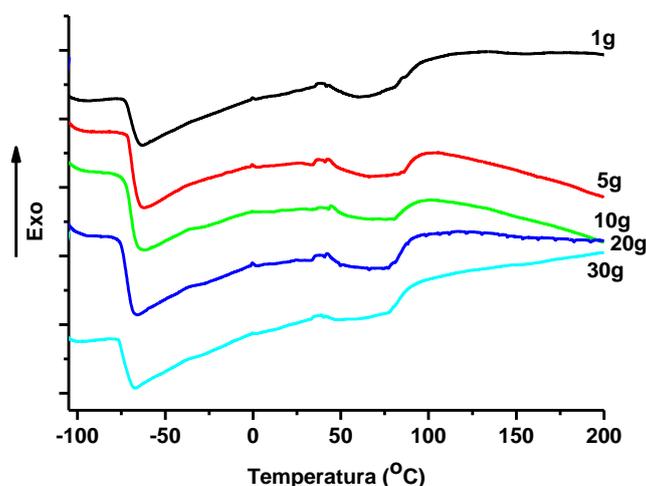


Figura 27. DSC dos materiais reticulados na auto-catálise sob taxa de aquecimento de 5 °C/min.

Na Figura 28 estão representados os RMN's dos materiais produzidos das reações auto-catalisadas com diversas concentrações de glicerol.

Em todos os espectros mostrados na Figura 28 visualiza-se o deslocamento químico próximo de 5,0 ppm, caso que já fora comentado, que está relacionado ao hidrogênio do grupo metileno ligado ao oxigênio do grupo éster ($\text{CH}_2\text{-O-C=O}$). Percebe-se também que nos espectros os picos não estão bem resolvidos, evidenciando-se um alargamento dos mesmos. Esse alargamento pode estar relacionado ao tamanho (massa molar média) das cadeias poliméricas, visto que, para as reações auto-catalisadas os poliésteres produzidos tiveram uma viscosidade muito maior do que os poliésteres produzidos pelos catalisadores de dilaurato de estanho e óxido dibutil estanho. Essa variação na propriedade da viscosidade está relacionada diretamente a massa molar média das cadeias poliméricas, caso também já citado anteriormente. Dessa forma a resolução dos picos não fica tão resolvida, alargando o pico.

Na Figura 29 estão representados os RMN's dos materiais produzidos nas reações com catalisador dilaurato dibutil estanho em diversas concentrações de glicerol.

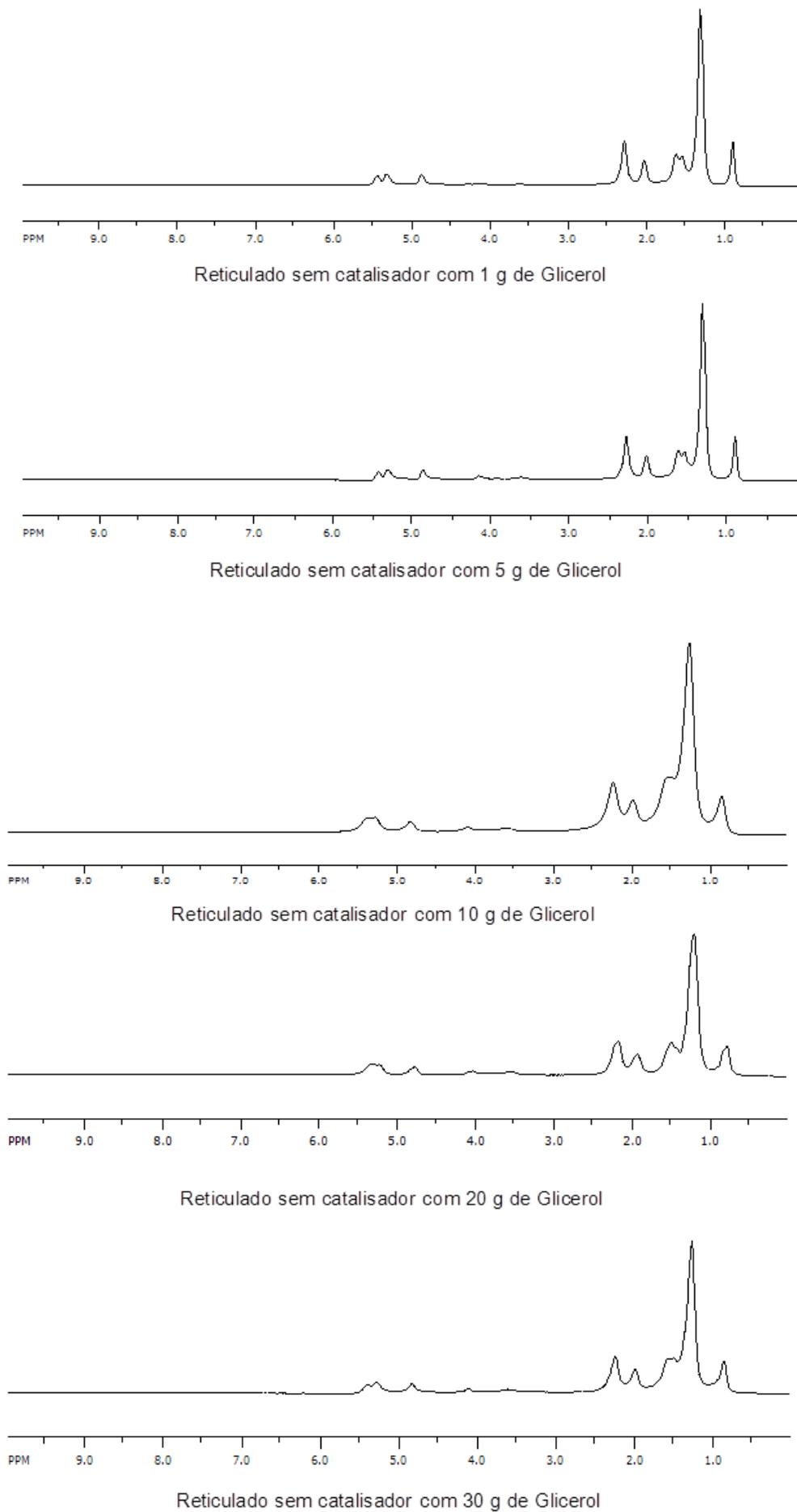
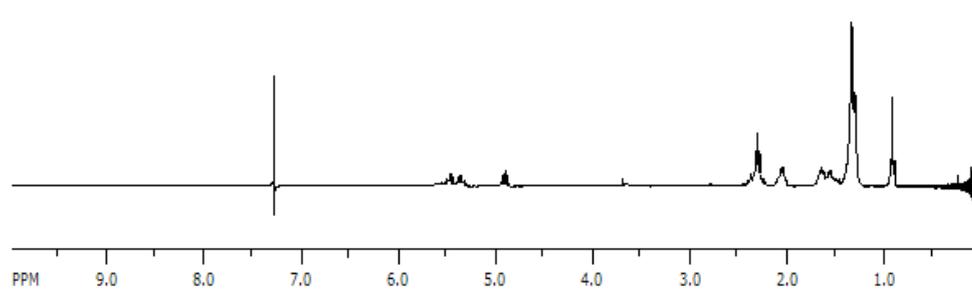
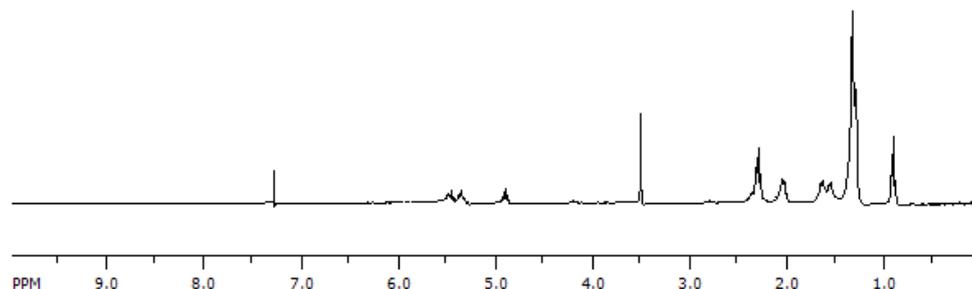


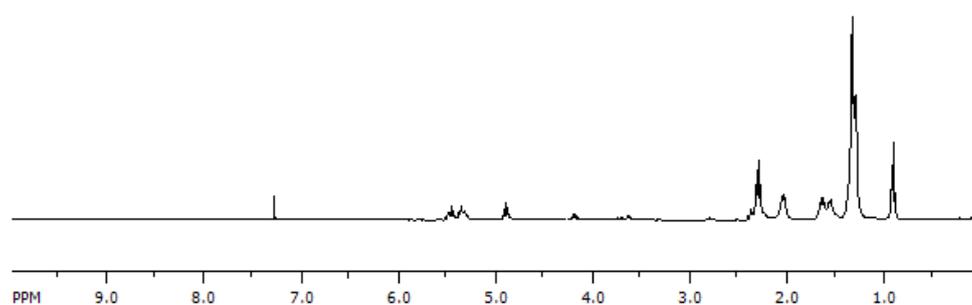
Figura 28. RMN-¹H dos materiais reticulados das reações de auto-catálise em diversas concentrações.



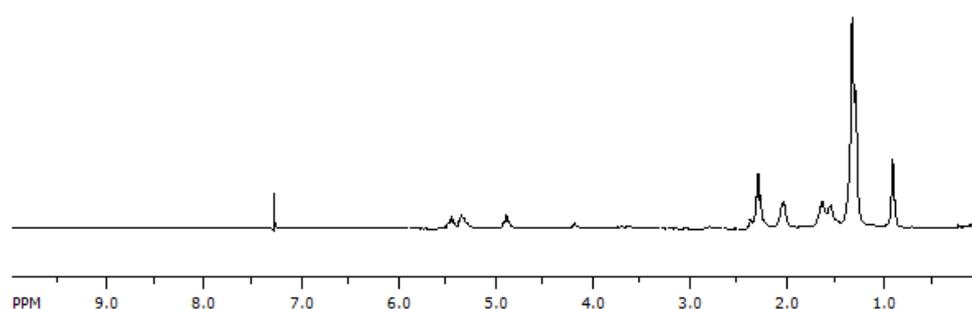
Reticulado com dilaurato de estanho com 1 g de Glicerol



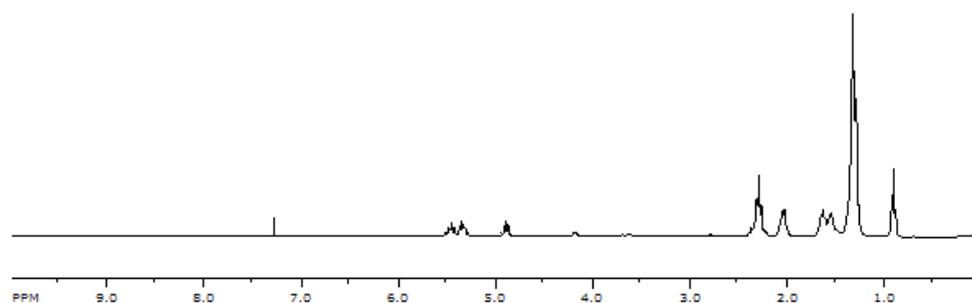
Reticulado com dilaurato de estanho com 5 g de Glicerol



Reticulado com dilaurato de estanho com 10 g de Glicerol



Reticulado com dilaurato de estanho com 20 g de Glicerol



Reticulado com dilaurato de estanho com 30 g de Glicerol

Figura 29. RMN-¹H dos materiais reticulados das reações com dilaurato em diversas concentrações.

Em todos os espectros da Figura 29 também se visualiza o deslocamento químico próximo de 5,0 ppm, relacionado ao hidrogênio do grupo metileno ligado ao oxigênio do grupo éster. Porém, percebe-se que neste caso os picos estão bem resolvidos, não ocorrendo alargamento, fato que se pode mais uma vez relacionar com a viscosidade dos materiais obtidos. Como esses materiais obtiveram a menor viscosidade, infere-se que suas cadeias poliméricas produzidas foram as menores dentre as reações estudadas. Dessa forma a resolução dos picos fica mais resolvida.

Por último, na Figura 30 estão representados os RMN's dos materiais produzidos das reações com catalisador óxido dibutil estanho em diversas concentrações de glicerol.

Em todos os espectros da Figura 30 aparece também o deslocamento químico próximo de 5,0 ppm, dessa forma, tem-se a certeza de que em todas as reações realizadas foram produzidos ésteres. Verifica-se também que os picos estão bem resolvidos, não havendo alargamento, como observado também nos materiais produzidos com o complexo de dilaurato de estanho. Relacionando esse fenômeno com a propriedade física da viscosidade, percebe-se que os materiais obtidos com esse catalisador (óxido dibutil estanho) possui viscosidade muito próxima da viscosidade obtida utilizando o catalisador dilaurato de estanho. Dessa forma, o alargamento dos picos de RMN não ocorreria para os materiais produzidos por esses dos complexos de estanho.

Por último foi realizado a análise de reticulação das cadeias poliméricas pelo método ASTM D2765-01.⁹⁶ Nesse método utiliza-se como solvente, para a extração, xileno e o tempo de extração foi fixado em 12 h. A Tabela 13 traz os resultados dos processos de extração dos polímeros esterificados com glicerol, realizados para as reações auto-catalisadas e com os complexos metálicos de estanho IV.

Através dos dados da Tabela 13 percebe-se que as extrações ocorreram em sua totalidade. Dessa forma, entende-se que os processos de reticulações das cadeias poliméricas foi muito baixo ou não houve. Assim sendo, o glicerol não é um bom agente reticulante, para as reações com polímeros produzidos a partir de ácidos graxos do óleo de mamona. Uma boa explicação para o aumento de viscosidade observado nos materiais relaciona-se ao aumento das cadeias poliméricas com a inserção do glicerol contribui para formação de cadeias lineares e não da reticulação das cadeias do polímero precursor a base de ácido ricinoleico.

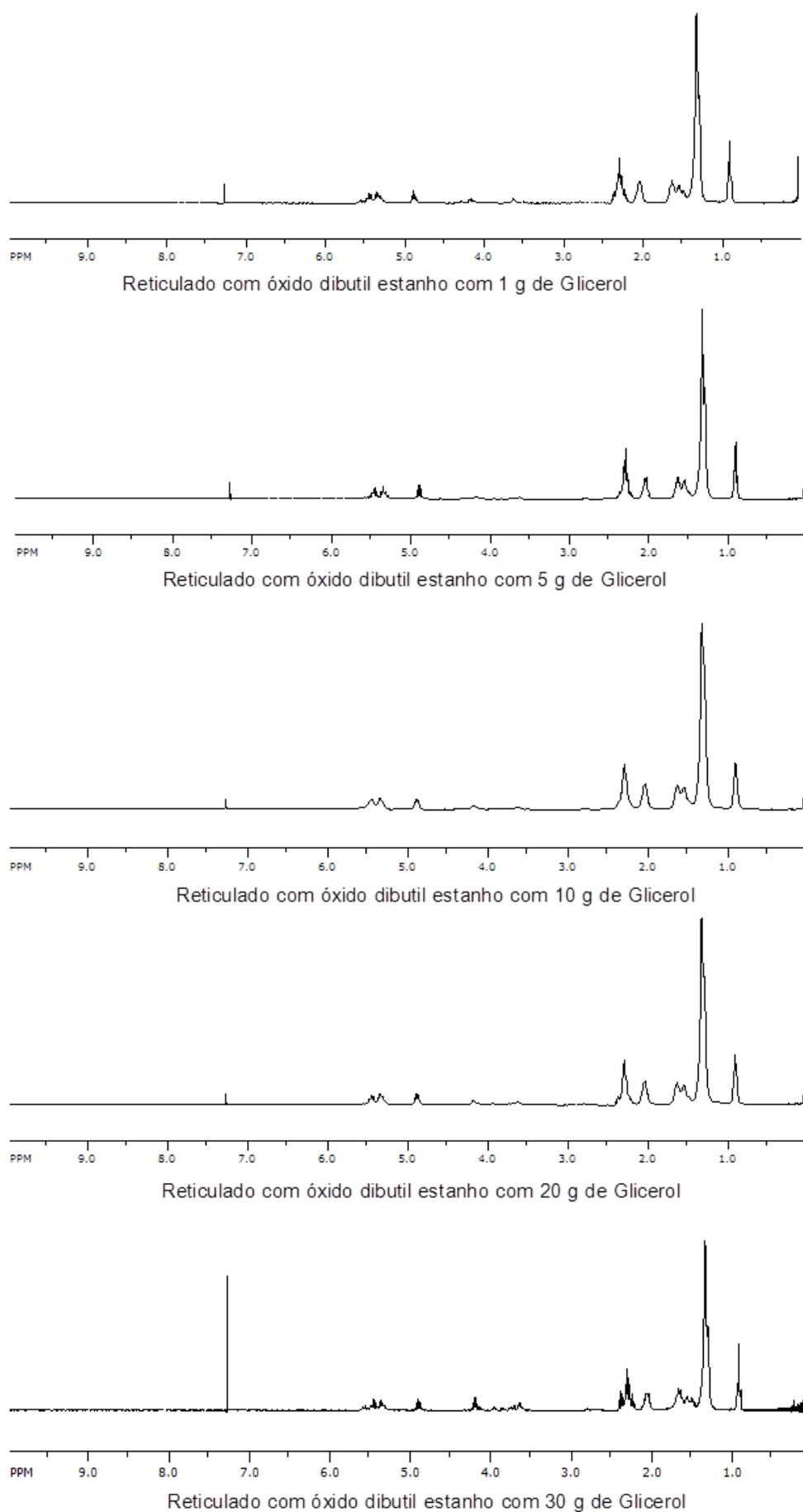


Figura 30. RMN- ^1H dos materiais reticulados das reações com óxido dibutil obtidos com diversas concentrações de agente reticulante.

Tabela 13. Conteúdo extraído das reações dos diversos polímeros com glicerol.

Amostra	Espécie (g)	Massa perdida (g)	Cápsula (g)	Extração (%)
0,5 % (auto-catalisado)	1,0643	1,0568	1,0461	99,3
2,5 % (auto-catalisado)	1,0772	1,0760	1,1415	99,89
5% (auto-catalisado)	1,0824	1,0824	1,0970	100
10 % (auto-catalisado)	1,0684	1,0684	1,1267	100
15 % (auto-catalisado)	1,0538	1,0538	1,0677	100
0,5 % (C ₄ H ₉) ₂ SnO)*	1,0143	1,0143	1,0744	100
2,5 % (C ₄ H ₉) ₂ SnO)	1,0158	1,0158	1,0393	100
5 % (C ₄ H ₉) ₂ SnO)	1,0782	1,0782	0,9878	100
10 % (C ₄ H ₉) ₂ SnO)	1,0425	1,0425	1,0394	100
15 % (C ₄ H ₉) ₂ SnO)	1,0277	1,0224	1,0623	99,49
0,5 % (C ₄ H ₉) ₂ Sn(OOC(CH ₂) ₁₀ CH ₃) ₂ **	1,0543	1,0543	1,0801	100
2,5 % (C ₄ H ₉) ₂ Sn(OOC(CH ₂) ₁₀ CH ₃) ₂	1,0602	1,0602	1,0959	100
5 % (C ₄ H ₉) ₂ Sn(OOC(CH ₂) ₁₀ CH ₃) ₂	1,0408	1,0408	1,0766	100
10 % (C ₄ H ₉) ₂ Sn(OOC(CH ₂) ₁₀ CH ₃) ₂	1,0702	1,0702	1,0521	100
15 % (C ₄ H ₉) ₂ Sn(OOC(CH ₂) ₁₀ CH ₃) ₂	1,0114	1,0114	1,1173	100

*Óxido dibutil estanho

** Dibutil Dilaurato de estanho

4

Conclusões

4. Conclusões

Nesse trabalho foi possível sintetizar biopoliéster de ácido ricinoléico (que é um dos derivados do óleo de mamona), nanopartículas com superfície modificada por moléculas orgânicas e nanocompósitos utilizando nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 . Foi demonstrado que o consumo de ácido ricinoléico durante a reação pode ser representado através de cinética que se localiza entre segunda e terceira ordem e um aumento em 20 °C na temperatura de reação leva a um aumento de aproximadamente 61 % na taxa de reação. Durante a preparação de nanocompósitos pela poliesterificação de ácido ricinoléico, na presença de nanopartículas magnéticas de ferro com a sua superfície modificada por ácido ricinoléico, foi observado um aumento na velocidade de reação, sugerindo um efeito catalítico das nanopartículas. Com base nos estudos magnéticos e termogravimétricos foi observado que os nanocompósitos apresentam resistência térmica boa e se comportam como um material superparamagnético.

O processo de esterificação das cadeias poliméricas com glicerol demonstrou que o complexo metálico de dilaurato dibutil estanho possui seletividade na produção de poliésteres de cadeia fechada, enquanto o complexo de óxido dibutil estanho e a reação auto-catalisada tendem a produzir misturas de estruturas de cadeia aberta e fechada, fato esse que influencia nas propriedades finais do material, como por exemplo, na viscosidade. As análises térmicas de DSC mostraram que, independente da utilização ou não de complexos metálicos de estanho como catalisadores, o perfil de aquecimento é muito semelhante, visto que, são produzidas cadeias de poliésteres, fato que influencia muito no comportamento térmico dos materiais produzidos.

Quando analisados os RMN's dos materiais produzidos pela esterificação com glicerol, percebeu-se que para os polímeros produzidos pelas reações auto-catalisadas os picos não ficaram bem resolvidos, enquanto que para os polímeros produzidos pelas reações com complexos de estanho, esses ficaram bem resolvidos. Essa diferença foi relacionada à propriedade física viscosidade, que está relacionada a massa molar média das cadeias poliméricas. Dessa forma, como a viscosidade dos materiais produzidos pela auto-catálise foi maior, então supõe-se que sua massa molar média seja maior e os picos de RMN desses sofram

alargamento em sua análise, caso não evidenciado nos espectros dos materiais produzidos com complexos de estanho.

Através das análises de reticulação, utilizando o método ASTM D2765-01, percebeu-se que o material produzido pela esterificação do polímero dos ácidos graxos do óleo de mamona com glicerol não sofreu reticulação ou obteve um grau de reticulação muito baixo, fato evidenciado pela extração completa por solvente. Sendo assim, a esterificação com glicerol do polímero produzido, devem gerar cadeias poliméricas maiores, porém não reticuladas ou com baixo teor de reticulação. Uma próxima etapa que pode ser realizada é a análise de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) para comparar as massas molares médias do polímero sem/com reação com glicerol, e assim evidenciar o possível aumento das massas molares médias e a polidispersidade do material.

Capítulo 5

Referências Bibliográficas

5. Referências Bibliográficas

1. Voet, D.; Voet, J. G.; Pratt, C. W.; *Fundamentos de Bioquímica*, trad. Fett Neto, A. G. et. al.; Artmed Editora: Porto Alegre, **2000**.
2. McMurry, J.; *Química Orgânica*, 4ª Ed., trad. Santos, J. P. C. et. al.; LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.: Rio de Janeiro, **1997**.
3. Solomons, T. W. G.; Fryhle, C. B.; *Química Orgânica*, v.2, 7ª ed., trad. Lin, W. O.; LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.: Rio de Janeiro, **2002**.
4. Moretto, E.; Fett, R.; *Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais*. São Paulo: Varela, **1998**, p. 150.
5. Costa Neto, P. R.; *Estudos Preliminares sobre Alterações e Purificação do Óleo de Soja em Frituras Múltiplas*. Universidade Federal do Paraná, **1993**. p. 114.
6. Faria, E. A.; Leles, M. I. G.; Ionashiro, M.; Zuppa, T. O.; Filho, N. R. A.; *Ecl. Quím.*, **2002**, 27, 111.
7. Ferrari, R. A.; Oliveira, V. S.; Scabio, A.; *Óleo Neutro de Soja Usado em Frituras como Matéria-Prima para Produção de Biodiesel*. In: Encontro Regional Sul de Ciência e Tecnologia de Alimentos, VIII, Curitiba, p. 434, **2003**.
8. Hidalgo, F. J.; Alaiz, M.; Zamora, R.; *Anal. Chem.* **2001**, 73, 698.
9. ANVISA (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA). Resolução n. 482, de 23 de Setembro de **1999**. Disponível em: <<http://legis.bvs.br/leisref/public/showAct.php?id=135>> Acesso em: Fevereiro de 2011.
10. Giese, J.; *Fats, Oils and Fat Replacers*, Food Technology Especial Report, **1996**.
11. Reda, S. Y.; Carneiro, P. I. B.; *Revista Analytica*, **2007**, 27, 60.
12. Guner, F. S.; Yagci, Y.; Erciyas, A. T.; *Prog. Polym. Sci.* **2006**, 31,633.
13. Tooley, P.; *Fats, Oils and Waxes*, John Murray Ltd: Londres, **1971**.
14. Weiss, E. A. *Oil seed crops*. Longman: Londres, **1983**.
15. Coelho, I. *Avaliação das exportações tradicionais baianas: caso de sisal e mamona*. Universidade Federal da Bahia, **1979**, p. 174.
16. Costa, H. M.; Ramos, V. D.; Abrantes, T. A. S.; Castro, D. F.; Visconte, L. L. Y.; Nunes, R. C. R.; Furtado, C. R. G.; *Polímeros*, **2004**, 14, 46.
17. Ogunniyi, D.S.; *Bioresour. Technol.* **2006**, 97 (9), 1086.
18. Savy Filho, A.; Banzatto, N. V.; Barboza, M. Z. *Mamoneira*. In: *CATI Oleaginosas no Estado de São Paulo: análise e diagnóstico*. Campinas, **1999**, p. 29.
19. Chierice, G. O.; Claro Neto, S. Aplicação industrial do óleo. In: Azevedo, D.M. P de; Lima, E. F. (Org.) *O Agronegócio da mamona no Brasil*. Brasília: Embrapa Comunicação para transferência de tecnologias, (org.), **2001**, p. 89.
20. Muller, H. G. *Introducción a la reología de los alimentos*. Editora Acribia, Zaragoza, **1978**. P. 174.
21. Beltrão, N. E. de M.; *Informações sobre o Biodiesel, em especial feito com o óleo de mamona*. EMBRAPA-CNPA, Campina Grande: **2003**, p. 3 (Comunicado Técnico 177).
22. Disponível em: <<http://www.pinhaomanso.com.br>> conforme Cetec 2005, Acesso em: Fevereiro de 2011.
23. Júnior, F.; *A mamoneira: uma rica fonte de óleo e divisas*. Editora Ícone: São Paulo: **1986**.
24. Macedo, M. H. G. de. *Mamona 2004*. Brasília. 2004. P. 9. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/conabweb/download/cas/especiais/mamona_perspectiva_do_mercado_safr_2004_2005.pdf> Acesso em: Fevereiro de 2011.
25. Costa, T. L.; *Características Físicas e Físico-Químicas do Óleo de duas Cultivares de Mamona*. UFCG, **2006**.

26. do Canto, E. L.; *Plástico: Bem Supérfluo ou mal necessário*, ed. Moderna: São Paulo, **2004**.
27. Rosa, D. S.; Hang-Chui, Q. S.; Pantano Filho, R.; Agnelli, J. A. M.; *Polímeros* **2002**, 12(4): 311.
28. Mano, E. B.; Mendes, L. C.; *Identificação de Plásticos, Borrachas e Fibras*, ed. Blucher: São Paulo, **2000**.
29. Lucas, E. F.; Soares, B. G.; Monteiro, E.; *Caracterização de Polímeros*, ed. e-paper: Rio de Janeiro, **2001**.
30. Mano, E. B.; Mendes, L. C.; *Introdução a polímeros*, ed. Blucher: São Paulo, **2004**.
31. Arcelrud, L.; *Fundamentos da Ciência dos Polímeros*, ed. Manole: São Paulo **2007**.
32. Disponível em: <<http://www.wwf.org.br/index.cfm>>, Acesso em: Fevereiro de **2011**.
33. Suarez, P. A. Z.; Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Wolf, C. R.; *Quim. Nova* **2007**, 30, 667.
34. Meier, M. A. R.; Metzger, J. O.; Schubert, U. S.; *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1788.
35. Lambourne, R.; Strivens, T. A.; *Paint and surface coating theory and practices*, 2^a ed., Woodhead Publishing Ltd.: Cambridge, **1999**.
36. Dutta, N.; Karak, N.; Dolui, S.K.; *Prog. Org. Coat.* **2007**, 58, 40.
37. Okada, M.; *Prog. Polym. Sci.* **2002**, 87, 133.
38. Meier, M. A. R.; *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, 210, 1073.
39. Mano, E. B.; Dias, M. L.; Oliveira, C. M. F.; *Química Experimental de Polímeros*, ed. Blucher: São Paulo, **2004**.
40. Fazenda, J. M. R.; *Tintas e Vernizes - Ciência e Tecnologia*, 20^a ed., Abrafati: São Paulo, **1995**.
41. Kaska, J.; Lesek, F.; *Prog. Org. Coat.* **1991**, 19, 283.
42. Ryer, D.; *Paint Coating Ind.* **1998**, 76.
43. *Boletins Técnicos Atochem* (345 e 346) e *Miracema-Nuodex* (08/99).
44. Eckey, E. W.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1956**, 33, 575.
45. Wolf, K. H.; Kuster, B.; Herlinger, H.; Tschang, C. J.; Schrollmeyer, E.; *Angew. Makromol. Chem.* **1978**, 68, 23.
46. Parshall, G. W.; Ittel, S. D.; *Homogeneous Catalysis*, John Willey & Sons: New York, **1992**.
47. Péres, E. U. X.; *Síntese e Avaliação de Catalisadores Obtidos a partir do Ácido Ricinoléico na Produção de Poliésteres do Óleo de Mamona (*Ricinus communis*) e Ácido Tereftálico*. Universidade de Brasília, **2008**.
48. Guner, F. S.; Erciyas, A. T.; Kabasakal, O. S.; *New aspects on the modification of tricycleride oils*, In: Pandalai SG, India, **1998**.
49. Meneghetti, S. M. P.; *Estudo Catalítico da Polimerização Oxidativa em Sistemas alquídicos – Utilização do Modelo Óleo de Linhaça*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, **1996**.
50. Frankel, E. N.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1984**, 61, 1908.
51. Drummond, A. L.; *Compósitos Poliméricos a partir do Óleo de Baru – Síntese e Caracterização*. Universidade de Brasília, **2008**.
52. Larock, R. C.; Yongshang, L.; *ChemSUSChem* **2009**, 2, 136.
53. Schuchardt, U.; Vargas, R. M.; Gelbard, G.; *J. Mol. Catal.* **1995**, 99, 65.
54. Warwel, S.; Bruse, F.; Demes, C.; *et. al.*; *Chemosphere* **2001**, 43, 39.
55. Bayer, O.; Siefken, W.; Rinke, H.; Orthner, L.; Schild, H.; *A process for the production of polyurethanes and polyureas*, 1937: German Patent DRP 728981.
56. Kundu, P. P.; Sharma, V.; *Prog. Polym. Sci.* **2008**, 33, 1199.

57. Eckberg, R. P.; Nelson, J. H.; Kenney, J. W.; Howells, P. N.; Henry, R. A.; *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 3128.
58. Corain, B.; *J. Organomet. Chem.* **1978**, 19, 57.
59. Maris, R. V.; Tamano, Y.; Yoshimura, H.; Gay, K. M.; *J. Cell. Plast.* **2005**, 41, 305.
60. Ligabue, R. A.; Monteiro A. L.; Souza, R. F.; Souza, M. O.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, 130, 101.
61. Costa, A. P. O.; *Preparação e Caracterização de Compósitos de Poliuretanas Elastoméricas Rígidas Obtidas a partir de Fontes Renováveis*. Universidade do Rio Grande do Sul, **2007**.
62. Prata, R.; *Comportamento Térmico e Mecânico de Resinas Termocuráveis para Aplicação como Revestimento Adesivo em Fios Esmaltados*. Universidade Federal de São Carlos, **2010**.
63. Kim, H. M.; Kim, H. R.; Hou, C. T.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2010**, 87, 1451.
64. Dong, W.; Ren, J.; Lin, L.; Shi, D.; Ni, Z.; Chen, M.; *J. Polym. Degrad. Stab.* **2012**, 97, 578.
65. Nelson, T. J.; Masaki, B.; Morseth, Z.; *J. Coat. Technol. Res.* **2013**, 10 (6), 757.
66. Tipler, P.; *Física: Volume 3 – Eletricidade e Magnetismo*, 3ª ed., Editora Afiliada: Rio de Janeiro, **1995**.
67. Rosensweig, R.E.; *Ferrohidrodinamics*, Cambridge University Press: Cambridge, **1985**.
68. Bean, C. P.; Livingston, J. D.; *J. Appl. Phys.* **1959**, 30(4), 120S.
69. Kittel, C.; *Introducion a la Física del Estado Sólido*, Editora Reverte S.A.: Espanha, **1975**.
70. Vargas, J. M.; Nunes, W. C.; Socolovsky, L.M.; Knobel, M.; Zancht, D.; *Phys. Rev. B* **2005**, 72, 184428.
71. Reiss, G.; Huntten, A.; *Nat. Materials* **2005**, 4, 725.
72. Mornet, S.; Vasseur, S.; Grasset, F.; Veverka, P.; Gogloi, G.; Demourgues, A.; Portier, J.; Pollert, E.; Duguet, E.; *Prog. Sol. Sta. Chem.* **2006**, 34 (2-4) 237.
73. Tsang, S. C.; Caps, V.; *Angew. Chem. Int.* **2004**, 43, 5645.
74. Hergt, R.; Dutz, S.; Muller, R.; Zeisberger, M.; *J. Phys.: Condensed Matter* **2006**, 18 (38), S2919.
75. Neuberger, T.; Schöpf, B.; Hofmann, H.; Hofmann, M.; von Rechenberg, B.; *J. Magnet. and Magn. Mat.* **2005**, 239 (1), 483.
76. Liao, M. H.; Chen, D. H.; *Bio. Let.* **2001**, 23 (20), 1723.
77. Antonio, S. G.; *Aplicação do Método de Rietveld em Caracterização Estrutural e Nanoestrutural do Espinélio Ni_{1-δ}Co_δFe₂O₄ Preparado por Reação de Combustão*. Universidade Estadual Paulista, **2006**.
78. Cornell, R. M.; Schwertmann, U.; *The Iron Oxides: Structures, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, VCH Publishers: Weinheim, **1996**.
79. Arantes, F. R.; *Estudo do Comportamento Magnético de Nanopartículas de Magnetita e Nanofios de Níquel Diluídos em Cristais Líquidos Liotrópicos*. Universidade de São Paulo, **2010**.
80. Jacintho, G. V. M.; *Síntese e Caracterização de Ferritas do tipo MFe₂O₄ (M = Fe e Co) Modificadas pela Adsorção de Ácidos Graxos Derivados de Óleos Vegetais*. Universidade de Brasília, **2007**.
81. Callister, W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 5ª ed., Editora LCT: São Paulo, **2000**.
82. Westrupp, F. L.; *Análise da Viabilidade da Usinagem de Compósitos de Matriz de Epóxi com Cargas de Ferro Visando a sua Utilização em Moldes de Injeção*. Universidade de Santa Catarina, **2008**.

83. Taya, M. J.; Lulay, K. E.; Lloyd, D. J.; *Acta Metall. Mater.* **1991**, 36, 73.
84. Rakshit, A. K.; Kansara, S. S.; Patel, N. K.; Somani, K. P.; *Inter. Jour. of Adh & Adh.* **2003**, 23, 269.
85. Pinto, M. R.; Júnior, M. M. A.; Carvalho, L. H.; Silva, S. M. I.; *Polímeros* **2005**, 15 (4), 313.
86. Nascimento, W. J.; *Preparação e Caracterização Físico-Mecânica, Microestrutural e Térmica de Compósitos à Base de Nióbio e Hidroxiapatita.* Universidade Estadual de Maringá, **2009**.
87. Maeda, M.; Kuroda, C. S.; Shimura, T.; Tada, M.; Abe, M.; Yamamuro, S.; Sumiyama, K.; Handa, H.; *J. Appl. Phys.* **2006**, 99 (8H), 103.
88. a) Arshady, R.; *Biomaterials* **1993**, 14, 1. b) Wiltshire, M. C. K.; Pendry, J. B.; Young, I. R.; Larkman, D. J.; Gilderdale, D. J.; Hajnal, J. V.; *Science* **2001**, 291, 849.
89. Sill, K.; Yoo, S.; Emrick, T.; *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, **2004**, 2999.
90. Pich, A; Bhattacharya, S; Ghosh, A; Adler, H. J. P.; *Polymer* **2005**, 46(13), 4596.
91. Standard Test Methods for Acid Number of Naval Stores Products Including Tall Oil and Other Related Products. ASTM D465-96.
92. Khalafala, S.; Reimers, G. W.; Us patente 3, 764,540 (**1973**)
93. Huang, J.; Pen, H.; Xu, Z.; Yi, C.; *React. Funct. Polym.* **2008**, 68(1), 332.
94. Standard Test Method for Viscosity of Transparent Liquids by Bubble Time Method. ASTM D1545-13.
95. Júnior, F. G. S.; Martins, J. A.; Rodrigues, C. H. R.; Pinto, J. C.; *Macromol. Mater. and Eng.* **2010**, 295, 942.
96. Standard Test Methods for Determination of Gel Content and Swell Ratio of Crosslinked Ethylene Plastics. ASTM D2765-01.
97. Suarez, P.A.Z.; Mello, V. M.; Pousa, G. P. A. G.; Pereira, M. S. C.; Dias, I. M.; *Fuel Proc. Tech.* 2011, 92, 53.
98. Salmi, T., Paatero, E., Nyholm, P.; *J. cep.* **2004**, 43, 1487.
99. Flory, P. F.; Fox, T. G.; *Jour. of Poly. Sci.* **1954**, 75, 315.
100. Mello, V. M.; Oliveira, G. V.; Mandarino, J. M. G.; Carrão-Panizzi, M. C.; Suarez, P. A. Z.; *J. Ind. Crop.* **2013**, 43, 56.
101. Silvertein, R. M.; Webster, F. X.; *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, trad. Aguiar, P. F. et. al.; Editora LTC: Rio de Janeiro, **2000**.
102. Domb, A. J.; Slivniak, R.; *Biomacro.* **2005**, 6 (3), 1679.
103. Carvalho, M. G.; Braz-Filho, R.; dos Santos, M. L.; Magalhães, G. C.; *Jour. Braz. Chem. Soc.* **1993**, 3, 158.
104. Millan, A.; Palacio, F.; Falqui, A.; Snoeck, E.; Serin, V.; Bhattacharjee, A.; Ksenofontov, V.; Gütlich, P.; Gilbert, I.; *Acta Mater.* **2007**, 55 (6), 2201.
105. Machado, F.; Júnior, F. G. S.; Suarez, P. A. Z.; Umpierre, A. P.; Neves, J. S.; *Macromol. Mater. And Eng.* **2011**, 296, 1107.
106. Liu, F.; Yan, F.; Li, J.; Zhang, J.; *J. Nanopart. Res.* **2009**, 11, 289.
107. Andrade, R. D. A.; Pozzebom, E.; Faria, E. A.; Filho, F. D.; Suarez, P. A. Z.; Prado, A. G. S.; *Acta Sci. Technol.* **2012**, 34, 243.
108. Mangas, M. B. P.; Mello, V. M.; Suarez, P. A. Z.; *J. tca.* **2013**, 564, 39.