

André Eliezer Polloni

**SÍNTESE DE MATERIAIS POLIMÉRICOS ASSISTIDA POR
ULTRASSOM**

Dissertação submetida ao programa de
Pós-Graduação da Universidade
Federal de Santa Catarina para a
obtenção do grau de mestre em
Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dra. Claudia Sayer

Coorientador: Prof. Dr. Pedro

Henrique Hermes de Araújo

Coorientador: Prof. Dra. Débora de
Oliveira

Florianópolis
2014

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária
da UFSC.

Polloni, André Eliezer

Síntese de materiais poliméricos assistida por ultrassom
/ André Eliezer Polloni ; orientadora, Claudia Sayer ; co-
orientador, Pedro Henrique Hermes Araújo. - Florianópolis,
SC, 2014.

92 p.

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

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Poli (adipato de isosorbila).
3. Poli (metracrilato de metila). 4. Poli (uréia-uretano).
5. Ultrassom. I. Sayer, Claudia. II. Araújo, Pedro Henrique Hermes. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

André Eliezer Polloni

**SÍNTESE DE MATERIAIS POLIMÉRICOS ASSISTIDA POR
ULTRASSOM**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Florianópolis, 10 de Março de 2014.

Prof. Ricardo Antonio Francisco Machado Dr.
Coordenador do Curso

Prof.^a Claudia Sayer, Dr.^a
Orientadora
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Pedro Henrique Hermes de Araújo, Dr.
Coorientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a Débora de Oliveira, Dr.^a
Coorientadora
Universidade Federal de Santa Catarina

Banca Examinadora:

Prof. Marco Di Luccio, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Alexsandra Valério, Dr^a.
Universidade Federal de Santa Catarina

Este trabalho é dedicado a todos que de alguma forma contribuíram para que eu pudesse chegar até aqui.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus e aos meus pais que sempre foram a força necessária para que eu nunca desistisse dos meus objetivos. Devo a vocês as etapas que venci até aqui. Sem sombra de dúvidas seu apoio e seus ensinamentos foram muito importantes e continuarão o sendo. Ao Jé e a Ji, meus irmãos, que também sempre me auxiliaram em minha caminhada.

Agradecimento especial aos meus orientadores, a professora Claudia Sayer, o professor Pedro Henrique Hermes de Araújo e a professora Débora de Oliveira. Obrigado por acreditarem em meu trabalho e ajudarem na minha formação profissional e pessoal.

Quero agradecer a Viviane por todos esses anos de carinho, paciência e incentivo, sou muito feliz por você fazer parte da minha vida.

Obrigado aos amigos do LCP, sem dúvidas foram anos fantásticos dentro deste laboratório. Em especial quero agradecer a Alexandra pela grande ajuda na parte final deste trabalho e aos meus grandes amigos: Claiton, Luana, Claudinha, Plínio, Diego, Emanuelle, Cristian, Pati, Dani, Augusto, Luiz e todos os outros que sempre estão presentes nos momentos de trabalho e diversão. Valeu galera foi muito bom conviver com vocês!

A Daniela e Rafaela que me acolheram e me ajudaram muito na minha chegada em Florianópolis

Aos meus grandes amigos João, Yuri, Naira e aos demais amigos Erechinenses.

Aos professores que passaram ao longo de toda minha vida acadêmica e ajudaram na minha formação.

Obrigado a UFSC e CAPES pelo apoio financeiro.

Obrigado de coração a todos!

RESUMO

No presente trabalho avaliou-se a síntese de diferentes polímeros como poli(adipato de isosorbila), poli(metracrilato de metila) e poli(uréia-uretano) em banho termostático convencional e em banho de ultrassom. Os polímeros foram sintetizados via diferentes técnicas de polimerização como polimerização em massa, miniemulsão e solução, seguindo diferentes mecanismos de reação: em cadeia, etapas e em etapas catalisada por enzimas. Adicionalmente foi avaliado o efeito de diferentes potências do banho de ultrassom (52,8; 92,5 e 132 watts) na síntese dos polímeros. Na polimerização do isosorbídeo e do adipato de dietila em massa e em miniemulsão verificou-se que o banho de ultrassom não afetou a cinética reacional quando comparada com as reações em banho convencional e na polimerização em solução as massas molares apresentaram um leve aumento para as condições de 85°C com 92,5 W e 85°C e 132 W de potência, respectivamente, utilizando um sistema ciclohexano:benzeno como solventes. O mesmo comportamento foi observado na síntese do poli(metracrilato de metila) em massa e em miniemulsão com o uso do banho de ultrassom, sendo que o uso deste não afetou a velocidade de reação e ocasionou uma ligeira redução nas massas molares do poli(metracrilato de metila) obtido via miniemulsão em banho de ultrassom a 132 W de potência. Os estudos para a obtenção de nanopartículas de poli(uréia-uretano) via polimerização em miniemulsão em banho termostático e em banho de ultrassom revelaram que diferentes temperaturas de reação na faixa entre 60°C e 80°C no banho de ultrassom influenciaram diretamente nas massas molares dos polímeros e no aumento da taxa de reação do monômero, enquanto que a variação da potência máxima do ultrassom na faixa estudada (92,5 a 132 W) alterou a taxa de reação, mas não afetou as massas molares, sendo alcançadas massas molares ponderais médias em torno de 20000 g/mol nas reações realizadas a 70°C em banho de ultrassom.

Palavras-chave: poli(adipato de isosorbila), poli (metracrilato de metila), poli(uréia-uretano), banho de ultrassom.

ABSTRACT

This work presents the synthesis of various polymeric materials such as poly(isosorbide adipate), poly(methyl methacrylate) and poly(urea-urethane) in conventional thermostatic and ultrasound bath. The polymers were synthesized by bulk, solution and miniemulsion polymerizations, following different reaction mechanisms: chain polymerization, step polymerization and enzymatically catalized step polymerization. Additionally the effect of power of the ultrasound bath (52.8, 92.5 and 132 watts) was evaluated. In the polymerization of the poly (isosorbide adipate) in mass and in solution it was found that the ultrasound bath does not affect the reaction kinetics when compared with conventional bath. In the solution polymerization, the molar mass increased slightly for the conditions of 85°C at 92.5W and 85°C at 132 W power, respectively, using a cyclohexane:benzene system as solvent. The same behavior was observed in the synthesis of poly (methyl methacrylate) in mass and miniemulsion using the ultrasound bath, and the use of the latter does not affect the reaction kinetics, but lead to a slight reduction in the molecular weight of poly(methyl methacrylate) obtained in miniemulsion via ultrasound bath at 132 W of power. Studies for obtaining nanoparticles of poly(urea-urethane) by miniemulsion polymerization with thermostatic bath, and ultrasound bath revealed that different reaction temperatures in the range between 60°C and 80°C in the ultrasound bath directly influence the molar mass of the polymers and increase the reaction rate of the monomer, while the variation of the maximum power of the ultrasound in the studied range (92.5 to 132 W) affected the reaction rate but did not influence the molar mass. The weight average molar mass was around 20000 g/mol for reactions conducted at 70°C in the ultrasound bath.

Keywords: poly(isosorbide adipate), poly(methyl methacrylate), poly(urea-urethane), ultrasound.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Formulação das miniemulsões de MMA.	52
Tabela 2 - Mecanismo cinético das reações de polimerização em cadeia de metacrilato de metila.....	52
Tabela 3 - Massas molares de PMMA em massa produzidos em banho termostático e em banho de ultrassom a 70°C em 180 minutos de reação.....	61
Tabela 4 - Condições experimentais e valores de massa molar obtidos na síntese de poli(adipato de isosorbila) em massa com uso de banho termostático e banho de ultrassom (potência 132 W) a 80°C.	66
Tabela 5 - Condições experimentais e valores de massa molar obtidos na síntese de poli(adipato de isosorbila) em massa com uso de banho termostático e banho de ultrassom (potência 132 W) a 85°C.	66
Tabela 6 - Massas molares das nanopartículas de poli(uréia-uretano) obtidas em banho de ultrassom em comparação com as obtidas em banho termostático.	72
Tabela 7 - Massas molares ponderais (M_w) e numéricas (M_n) médias do PU obtido com diferentes polióis.....	76

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Síntese do isosorbídeo a partir da D-glicose	34
Figura 2 - Esquema do processo de sonificação	40
Figura 3 - Princípio da polimerização em miniemulsão	40
Figura 4 - Dispersor ultrassônico (a) e banho de ultrassom (b).	50
Figura 5 - Síntese de poli(adipato de isosorbila) via policondensação enzimática.	53
Figura 6 - Reação de formação de poliuretano através da reação entre um poliálcool e um diisocianato.	55
Figura 7 - Reação do grupamento isocianato com água formando uréia.	55
Figura 8 - Conversão das polimerizações de MMA em massa em banho termostático e banho de ultrassom.	59
Figura 9 - Distribuição das massas molares de PMMA em massa produzido com banho termostático e banho convencional em 180 minutos de reação a 70°C. ..	60
Figura 10 - Conversões das polimerizações de MMA em miniemulsão a 70°C em banho termostático e banho de ultrassom.	62
Figura 11 - Diâmetro médio das partículas de PMMA produzidas em miniemulsão a 70°C com banho termostático e banho de ultrassom.	63
Figura 12 - Massa molar do PMMA produzido via miniemulsão em banho termostático e banho de ultrassom a 70°C.	64
Figura 13 - Comparação entre as miniemulsões obtidas em: (a) dispersor ultrassônico e (b) banho de ultrassom a 132 W.	65
Figura 14 - Massas molares de poli(adipato de isosorbila) produzido em solução com destilação azeotrópica a 80 e 85°C, em 48 horas de reação.	68
Figura 15 - Conversão das reações para síntese de poli(uréia-uretano) via polimerização em miniemulsão em banho termostático e banho de ultrassom em diferentes temperaturas e potência de ultrassom mantida constante em 132 W.	71
Figura 16 - Diâmetro das nanopartículas de PU obtidas em banho termostático a 70°C e em banho de ultrassom (50, 70 e 80°C) a 132 W.	72
Figura 17 - Conversão das reações para síntese de poli(uréia-uretano) via miniemulsão em banho termostático e banho de ultrassom em diferentes potências a 70 °C.	74
Figura 18 - Diâmetro das nanopartículas obtidas em banho de ultrassom a 92,5 e 132 W e em banho termostático a 70°C.	75
Figura 19 - Massas molares das amostras de PU obtidas em banho termostático e em banho de ultrassom em diferentes potências a 70 °C.	76

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MMA – Metacrilato de metila
PMMA – poli(metacrilato de metila)
 ΔG – Energia livre
pH – Potencial hidrogeniônico
eROP – Polimerização enzimática por abertura de anel
PEO – Poli (óxido de etileno)
PCL – Policaprolactona
PS – Poliestireno
ATRP – Polimerização radicalar via transferência de átomos
FDA – *Food and Drugs Administration*
CAL - B – Lipase de *Candida Antarctica* - Fração B - Novozym 435
UV – Radiação ultravioleta
CD – Compact disc
NaPs – Persulfato de sódio
nm – Nanômetros
CMC – Concentração micelar crítica
SONAR – Sound navigation and ranging
kHz – quilo-hertz
W – watts
SDS – Dodecil sulfato de sódio
IPDI – Diisocianato de isoforona
Mw – Massa molar ponderal média
Mn – Massa molar numérica média
PEG – Poli (etilenoglicol)
AIBN – 2,2' asobis-isobutironitrila
HCl – Ácido clorídrico
N – Normal
PU – Poliuretano
ASTM – American Society for Testing and Materials
GPC – Cromatografia de permeação em gel
HPLC – Cromatografia líquida de alta performance
THF – Tetrahidrofurano
DLS – Dispersão dinâmica de luz
US – Ultrassom
PDI – Índice de polidispersão
Dp – Diâmetro de partícula
FTIR – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	25
1.1 OBJETIVOS	27
1.1.1 <i>Objetivos Específicos</i>	27
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	29
2.1. MECANISMOS DE POLIMERIZAÇÃO.....	29
2.1.1. <i>Polimerização em Etapas</i>	29
2.1.2. <i>Polimerização em Cadeia</i>	30
2.1.3. <i>Polimerização enzimática</i>	31
2.1.4. <i>Polímeros de fontes naturais</i>	33
2.1.4.1. <i>Dianidroexitóis</i>	33
2.2. TÉCNICAS DE POLIMERIZAÇÃO.....	35
2.2.1. <i>Polimerização em Massa</i>	35
2.2.2. <i>Polimerização em Solução</i>	36
2.2.3. <i>Polimerização por Precipitação</i>	36
2.2.4. <i>Polimerização em Suspensão</i>	37
2.2.5. <i>Polimerização em Emulsão</i>	37
2.2.6. <i>Polimerização em Miniemulsão</i>	38
2.2.6.1. <i>Estabilidade de Miniemulsões</i>	41
2.2.6.2. <i>Mecanismos de nucleação</i>	41
2.2.7. <i>Microemulsão</i>	42
2.3. ULTRASSOM	43
2.3.1. <i>Ultrassom em processos poliméricos</i>	44
2.3.2. <i>Ultrassom em reações enzimáticas</i>	45
3. MATERIAIS E MÉTODOS	49
3.1. MATERIAIS.....	49
3.2. MÉTODOS	50
3.2.1. <i>Polimerização radicalar de MMA em massa</i>	51
3.2.2. <i>Polimerização radicalar de MMA em miniemulsão:</i>	51
3.2.3. <i>Polimerização em etapas de isosorbídeo e adipato de dietila com catálise enzimática em massa</i>	52
3.2.4. <i>Polimerização em etapas de isosorbídeo e adipato de dietila com catálise enzimática em solução</i>	53
3.2.5. <i>Polimerização em etapas de IPDI com diferentes tipos de polioli em miniemulsão</i>	54
3.2.6. <i>Determinação da conversão</i>	55
3.2.8. <i>Determinação do tamanho de partículas</i>	57
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	59

4.1.	POLIMERIZAÇÃO RADICALAR DE MMA EM MASSA EM BANHO DE ULTRASSOM E BANHO TERMOSTÁTICO.....	59
4.2.	POLIMERIZAÇÃO RADICALAR DE MMA EM MINIEMULSÃO EM BANHO TERMOSTÁTICO E BANHO DE ULTRASSOM.....	61
4.3.	MINIEMULSÃO DE MMA PRODUZIDA COM O BANHO DE ULTRASSOM.....	64
4.4.	POLIMERIZAÇÃO EM ETAPAS DE ISOSORBÍDEO E ADIPATO DE DIETILA COM CATÁLISE ENZIMÁTICA EM MASSA EM BANHO TERMOSTÁTICO E EM BANHO DE ULTRASSOM.....	65
4.5.	POLIMERIZAÇÃO EM ETAPAS DE ADIPATO DE ISOSORBILA E ADIPATO DE DIETILA COM CATÁLISE ENZIMÁTICA EM SOLUÇÃO EM BANHO TERMOSTÁTICO E EM BANHO DE ULTRASSOM.....	67
4.6.	SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE POLI (URÉIA – URETANO) VIA POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO EM BANHO TERMOSTÁTICO E EM BANHO DE ULTRASSOM.....	69
4.6.1.	<i>Influência da temperatura na síntese das nanopartículas de poli (uréia – uretano).....</i>	70
4.6.2.	<i>Influência da potência do ultrassom na taxa de reação e massas molares das nanopartículas de poli (uréia – uretano).....</i>	74
4.6.3.	<i>Influência do tipo de poliol nas reações de polimerização para produção de nanopartículas de poli (uréia – uretano) em banho de ultrassom.....</i>	76
5.	CONCLUSÕES.....	78
5.1.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	79

1. INTRODUÇÃO

A síntese de novos materiais poliméricos atrai o interesse de pesquisadores e das indústrias químicas e farmacêuticas e a melhoria contínua de polímeros e de métodos de polimerização existentes ainda é um campo crescente de interesse. A busca pela produção de materiais já existentes, porém com características diferenciadas, como, por exemplo, características da superfície, massa molar, grau de reticulação, incorporação de materiais inorgânicos, entre outras, conduz a um grande esforço na tentativa de encontrar novos métodos para a síntese desses materiais.

Um novo método que nos últimos anos vem recebendo grande atenção é o uso de ondas de ultrassom em reações de polimerização, como um método econômico e eficaz que pode alterar propriedades físicas e químicas de diversos materiais. Baseado na literatura existente, alguns exemplos de alterações induzidas por ultrassom em sistemas poliméricos citados incluem a dispersão de agentes de enchimento e outros componentes em polímeros (como na formulação de tintas), o encapsulamento de partículas inorgânicas em polímeros, modificação do tamanho das partículas, aceleração de reações normalmente lentas, homogeneização mais eficiente em sistemas de polimerização em solução, obtenção de massas molares maiores e com distribuições mais estreitas do que em polímeros obtidos sem o uso de ultrassonificação (KRUUS e PATRABOY 1985; PRICE et al., 1995; SUSLICK e PRICE, 1999).

Os sistemas reacionais estudados nesse trabalho foram escolhidos com base nas diferentes características envolvidas no processo de polimerização (polimerização em etapas, radicalar, enzimática, em massa e em solução). Assim, neste trabalho buscou-se aliar as vantagens encontradas na aplicação da ultrassonificação a diferentes processos de polimerização com diferentes mecanismos de polimerização, visando avaliar o seu efeito na cinética de reação e nas propriedades (massa molar, teor de polímero reticulado, tamanho de partícula) dos materiais poliméricos.

Os monômeros utilizados como base para as reações de polimerização foram escolhidos por apresentarem diferentes propriedades químicas, físicas e cinéticas e por resultarem em produtos de grande interesse comercial atualmente. O metacrilato de metila (MMA) foi utilizado por possuir um mecanismo de polimerização em cadeia via radicais livres e um comportamento cinético bem elucidado. Para o estudo da influência do banho de ultrassom na polimerização em

etapas, foram utilizadas nanopartículas poliméricas de poliuretano pelo fato destas possuírem grande potencial na incorporação de fármacos e serem de grande interesse para utilização nas áreas médica e farmacêutica (GAUDIN e SINTES-ZYDOWICZ, 2008; DING et al., 2011; SOUTO et al., 2012; VALERIO et al., 2013). A polimerização enzimática pode gerar produtos difíceis de serem obtidos por outras vias e os polímeros formados possuem grande potencial de uso, pois geralmente são biodegradáveis e biocompatíveis. No estudo da influência do ultrassom na polimerização enzimática optou-se pelo poli(adipato de isosorbila) por este ser um produto novo, derivado de uma fonte renovável, geralmente o milho, e que pode ser utilizado na substituição de vários polímeros derivados do petróleo, e por poder ser polimerizado via enzimática, que é uma tecnologia considerada “limpa” (FENOUILLOT et al., 2009; JUAIS et al., 2010).

A polimerização do isosorbídeo, principalmente por via enzimática é uma reação ainda pouco estudada. Sabe-se que o isosorbídeo é um monômero que requer bastante cuidado em seu manuseio, por ser altamente higroscópico e absorver muitas impurezas, o que requer etapas de purificação. Alguns trabalhos reportam a síntese de polímeros derivados do isosorbídeo, principalmente na forma de poliésteres alifáticos (BRAUN E BERGMAN 1992, OKADA et al., 1995, OKADA et al., 2000, KRICHELDORF et al., 2003).

Mais recentemente, Juais e colaboradores (2010) sintetizaram um copoliéster tendo como monômeros o isosorbídeo e o ácido adípico ou adipato de dietila, através da polimerização enzimática utilizando a enzima CAL-B, no trabalho os autores utilizaram dois tipos de polimerização: policondensação em massa, onde as massas molares obtidas foram de aproximadamente 2000 g/mol com um tempo reacional de 168 horas e polimerização em solução com destilação azeotrópica obtendo massas molares de até 37000 g/mol, também com 168 horas de reação. Os resultados obtidos por Juais e colaboradores (2010) são pioneiros no que diz respeito à polimerização enzimática de isosorbídeo.

Perante o estado da arte e os diversos trabalhos realizados com as várias técnicas de polimerização existentes, surge o desafio de realizar um estudo inovador que possa trazer melhorias nos métodos de polimerização existentes ou até mesmo a obtenção de materiais que ainda não podem ser sintetizados pelos atuais processos de polimerização. Sem dúvida, diminuir o tempo de uma reação polimérica ou aumentar seu rendimento, pode trazer inúmeras vantagens, tanto em escala laboratorial, quanto industrial, como por exemplo, redução de custos, melhora da cinética reacional, possibilidade de obtenção de

polímeros com massas molares controladas, entre outros. Nesse ponto se encaixa uma questão a ser estudada: como aumentar a velocidade de reação sem alterar as características do material a ser sintetizado? Uma resposta para essa questão pode ser o uso de frequências de ultrassom como meio de homogeneizar, aumentar a transferência de massa e melhorar a cinética de reações poliméricas.

1.1 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal avaliar o efeito do ultrassom nas reações de polimerização seguindo diferentes mecanismos de polimerização; em cadeia, em etapas e em etapas com catálise enzimática, bem como avaliar e caracterizar os materiais poliméricos obtidos.

1.1.1 Objetivos Específicos

- Avaliar o efeito do ultrassom na polimerização de MMA em massa e em miniemulsão em termos da velocidade de reação, da massa molar do polímero formado e no segundo caso também do tamanho médio das partículas poliméricas;
- Estudar o efeito do ultrassom na velocidade de reação e na massa molar de poli(adipato de isosorbila) sintetizado via polimerização em massa e em solução;
- Avaliar o efeito do ultrassom na preparação de nanopartículas de poli(uréia-uretano) via polimerização em miniemulsão direta ou interfacial em termos da estabilidade e tamanho médio das partículas poliméricas, velocidade de reação e massa molar do polímero;
- Comparar as reações descritas acima com aquelas realizadas sem a assistência do banho de ultrassom e estudar o efeito das variações de potência de ultrassom. .

Para facilitar a apresentação, este trabalho foi dividido em cinco capítulos. O *Capítulo 2* traz a revisão bibliográfica com a fundamentação teórica e a motivação necessária para o desenvolvimento deste estudo, abordando as principais técnicas e mecanismos de polimerização, o uso de polímeros oriundos de fontes naturais em substituição aos derivados do petróleo e o uso de tecnologias alternativas na produção de polímeros, como a polimerização enzimática e o uso de ultrassonificação. O *Capítulo 3* descreve os materiais utilizados e os procedimentos adotados para o desenvolvimento desse

trabalho, enquanto o *Capítulo 4* apresenta os resultados e discussões envolvidos na síntese e caracterização dos materiais obtidos neste trabalho. O *Capítulo 5* apresenta as principais conclusões e algumas sugestões para trabalhos futuros e por final são listadas as referências bibliográficas utilizadas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A palavra polímero é utilizada para designar moléculas de substâncias formadas por um número grande de unidades moleculares repetidas, denominadas monômeros. Os primeiros polímeros sintéticos resultaram da procura de substâncias que reproduzissem as propriedades encontradas em alguns polímeros naturais. Assim a falta de borracha natural no período da Segunda Guerra Mundial, motivou a pesquisa para a obtenção da borracha sintética. Na tentativa de substituir a seda, descobriu-se a fibra de *nylon*. Atualmente, polímeros constituem matéria-prima na confecção de artigos em diversas áreas e com inúmeras finalidades.

Para que um determinado monômero seja convertido em polímero, deve existir certo equilíbrio entre condições cinéticas e termodinâmicas. A polimerização não ocorrerá se qualquer condição reacional não possuir viabilidade termodinâmica e irá ocorrer somente se a diferença de energia livre (ΔG) entre o monômero e o polímero formado for negativa. Entretanto, ΔG negativo não significa necessariamente que a polimerização irá ocorrer, pois esta depende também de condições cinéticas como tempo reacional, iniciação, temperatura, etc. (ODIAN, 2004). Esta revisão bibliográfica tem como objetivo descrever diferentes mecanismos e técnicas de polimerização, o uso de monômeros derivados de fontes naturais e o uso de ultrassom para auxiliar nos processos de polimerização.

2.1. MECANISMOS DE POLIMERIZAÇÃO

A classificação dos polímeros pode estar baseada na sua estrutura química ou unidades de repetição, estes podem ser formados através de diferentes mecanismos de reação como, por exemplo, polimerização em etapas ou polimerização em cadeia.

2.1.1. Polimerização em Etapas

O mecanismo da polimerização em etapas consiste em reagir monômeros bifuncionais ou multifuncionais na formação de dímeros, trímeros, oligômeros, até a formação de polímeros de cadeias longas. A polimerização em etapas geralmente ocorre por reações entre dois grupos funcionais distintos, por exemplo, grupos hidroxila e carboxila ou isocianato e hidroxila. As polimerizações em etapas podem ser divididas em dois grupos, dependendo do tipo de monômero utilizado: a

primeira envolve dois monômeros bifuncionais e/ou polifuncionais diferentes e a segunda envolve um único monômero contendo ambos os tipos de grupos funcionais (ODIAN, 2004).

Muitos polímeros naturais e alguns polímeros sintéticos são produzidos por polimerização em etapas, como por exemplo, poliésteres, poliamidas e poliuretanos. Devido à natureza do mecanismo de polimerização, a obtenção de polímeros com um alta massa molecular requer um elevado grau de polimerização. Diferentes reações químicas podem ser utilizadas na síntese de materiais poliméricos via polimerização em etapas. Estas incluem esterificação, amidação, formação de uretanas, substituição aromática, entre outras (TARAKANOV e KONDRAT'eva, 1972; INOUE, 2000; ROGERS et al., 2003; DEMIR et al., 2013; CELEBI et al., 2011; ZHANG et al., 2012; RUDIN e CHOI, 2013; TSURU et al., 2013; COSTA, 2013).

2.1.2. Polimerização em Cadeia

A polimerização em cadeia é iniciada por uma espécie reativa, produzida a partir de outro composto, que é conhecido como iniciador e pode ser classificada de acordo com a espécie reativa, sendo que esta pode ser do tipo: iônica, catalítica e via radicais livres. O mecanismo cinético da polimerização em cadeia via radicais livres consiste na sequência de três etapas: iniciação, propagação e terminação (COMPTON, 1992; JENKINS et al., 1996).

Na polimerização em cadeia via radicais livres a etapa de iniciação consiste na decomposição do iniciador formando um par de radicais livres e na adição de um desses radicais a uma molécula de monômero, produzindo um radical primário. A iniciação pode ocorrer de várias formas distintas, podendo ser: térmica (o iniciador se decompõe a uma determinada temperatura), redox (reações de oxidação-redução geram compostos que irão atuar como iniciadores da polimerização), iniciação fotoquímica (o radical é gerado por irradiação de luz ultravioleta ou luz visível ao sistema reacional), iniciação por radiação ionizante, iniciação pela homólise das moléculas de água (em sistemas aquosos) com o uso de ultrassom, entre outros (BRADLEY et al., 2005; YOUNG e LOVELL, 1991). Na etapa seguinte de propagação há o crescimento da espécie iniciadora da cadeia pelas de adições sucessivas de moléculas de monômero. O crescimento da cadeia polimérica é interrompido pela reação bimolecular de radicais na etapa de terminação. Ao final, a terminação pode ocorrer por combinação, formando uma molécula de polímero, ou por desproporcionamento,

formando duas moléculas de polímero. Também podem ocorrer reações de transferência de cadeia, em que ocorre a terminação de uma cadeia polimérica em crescimento deslocando o radical para uma molécula de monômero ou uma cadeia polimérica formada (CARRAHER, 1996; STEVENS, 1999).

2.1.3. Polimerização enzimática

Um tipo de polimerização que vem recebendo atenção especial nos últimos anos é a polimerização por via enzimática (GANDINI e BELGACEM, 2013; ZHANG et al., 2013; PANLAWAN et al., 2013). A polimerização enzimática ocorre naturalmente em organismos vivos como em plantas e animais, que sintetizam uma série de polímeros *in vivo* (por exemplo, polissacarídeos, proteínas, ácidos nucleicos) por reações que requerem quase sempre um catalisador. Os catalisadores presentes em sistemas vivos são geralmente proteínas conhecidas como enzimas. As reações catalisadas por enzimas são chamadas reações enzimáticas e polimerizações catalisadas por enzimas são polimerizações enzimáticas. Vários microrganismos tais como leveduras e bactérias produtoras de enzimas, têm sido utilizados em biorreatores industriais para a produção de uma série de produtos importantes, incluindo bebidas alcoólicas, penicilina e carboidratos (incluindo polissacarídeos tais como amido) (ODIAN, 2004; UYAMA, 2007; JUAIS, 2009; KOBAYASHI, 2012).

Dentre as enzimas, as lipases destacam-se perante as demais enzimas no que diz respeito à catálise de reações poliméricas. As lipases são muito utilizadas em sínteses orgânicas devido à sua grande disponibilidade e baixo custo, por não requererem cofatores, atuarem em uma faixa de pH relativamente grande, serem muito estáveis neste meio, apresentarem especificidade, regiosseletividade, quimiosseletividade e enantioseletividade. Além disso, possuem a habilidade de catalisar reações de esterificação, transesterificação (acidólise, interesterificação, alcoólise), aminólise e tiotransesterificação em solvente orgânico anidro, sistema bifásico e em solução micelar com alta especificidade. O deslocamento do equilíbrio na reação, no sentido direto (hidrólise) ou inverso (síntese), é controlado pela quantidade de água presente na mistura reacional (DALLA VECCHIA et al., 2004).

Recentemente, tem havido um grande esforço para utilizar enzimas isoladas (*in vitro*) para a produção de polímeros como plásticos, elastômeros, fibras e como suplemento para os polímeros produzidos com os métodos tradicionais. Em seus estudos, Kobayashi (2009),

sintetizou uma variedade de poliésteres via polimerização enzimática catalisada por hidrolases e lipases. Van der Meulen e colaboradores (2008) investigaram a polimerização enzimática por abertura de anel (eROP) de macrolactonas como pentadecalactona, hexadecalactona e os seus análogos insaturados pela de polimerização enzimática catalisada pela enzima Novozym 435, derivada de *Candida antarctica*. Sha e colaboradores (2008) combinaram a polimerização enzimática por abertura de anel a diferentes reações químicas, e desenvolveram um método quimioenzimático para a síntese de novos materiais poliméricos difíceis de serem obtidos por outras vias, como por exemplo, um copolímero linear simétrico, que consiste em poli (óxido de etileno) (PEO), policaprolactona (PCL), e poliestireno (PS), foi sintetizado por combinação de polimerização enzimática por abertura de anel (eROP) e polimerização radicalar via transferência de átomos (ATRP).

Vários estudos têm reportado a policondensação catalisada por lipases de várias combinações de derivados de ácido dicarboxílico e seus dióis. Por exemplo, um poliéster alifático reticulável com grupos mercaptano foi produzido por policondensação catalisada por lipase de hexano-1,6-diol e dimetil-2-mercaptosucinato (KATO et al., 2009). Polímeros híbridos (orgânico-inorgânicos) também podem ser sintetizados por policondensação catalisada por lipases, como no trabalho de Poojari e colaboradores (2008), no qual um monômero de ácido dicarboxílico contendo uma fração inorgânica, 1,3-bis (3-carboxi-propil) tetrametildissiloxano, foi copolimerizado com dióis catalisados por lipase na obtenção de poliésteres organossiloxanos.

Compostos fenólicos naturais também têm sido utilizados como monômeros para a polimerização enzimática oxidativa (UYAMA, 2007). Recentemente a polimerização enzimática do ácido anacárdico, extraído da casca de castanha de caju, foi catalisada por peroxidase de soja, gerando um polifenol correspondente (CHELIKANI et al., 2009). Além disso, os polímeros obtidos via polimerização enzimática são geralmente sintetizados a partir de fontes renováveis e de matérias-primas de baixo custo. A polimerização enzimática geralmente ocorre em condições brandas com um reduzido impacto ambiental. Estes polímeros são conhecidos como biopolímeros.

Podem ainda ser citadas diferentes vantagens do uso de enzimas em polimerização, como a alta eficiência na conversão de substratos devido à sua alta seletividade para uma dada transformação orgânica, enantio e regioseletividade, possibilidade de reciclagem do catalisador, versatilidade, uma vez que enzimas podem ser utilizadas na maioria dos

meios reacionais, além da substituição do uso de catalisadores potencialmente tóxicos (JUAIS, 2009).

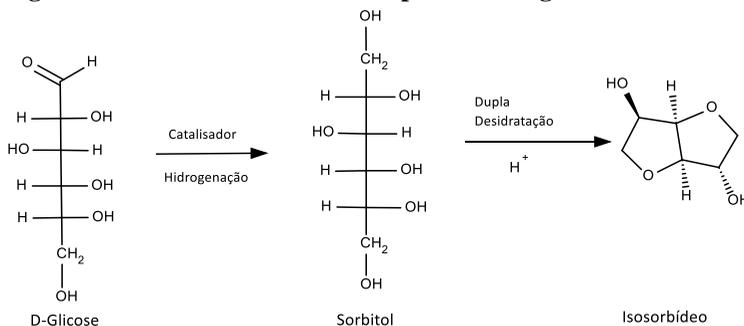
Existem também outros fatores ambientais e socioeconômicos que estão relacionados ao crescente interesse na síntese de biopolímeros, como os grandes impactos ambientais causados pelos processos de extração e refino utilizados para produção dos polímeros provenientes do petróleo, escassez do petróleo e aumento do seu custo. Outro fator preponderante é a não biodegradabilidade da grande maioria dos polímeros produzidos a partir do petróleo, pois contribui para o acúmulo de lixo plástico sem destino apropriado que levará de dezenas a centenas de anos para ser novamente assimilado pela natureza (BRITO et al., 2011).

2.1.4. Polímeros de fontes naturais

Em meados dos anos 2000, o governo americano estabeleceu uma meta para que, até 2020, haja um aumento de 10% na produção e no uso de produtos químicos derivados de fontes renováveis e que até 2050 esse aumento seja de 50%. A substituição do petróleo por fontes renováveis pode gerar uma diminuição de até 17% da utilização mundial de petróleo e, conseqüentemente, uma diminuição da dependência mundial desse combustível (EXECUTIVE STEERING COMMITTEE, 1999). O desenvolvimento de produtos químicos a partir de fontes biológicas, especialmente à base de cereais, tem o potencial de reduzir a quantidade de petróleo consumido na indústria química e também abre uma porta de entrada para produtos de maior valor agregado para a agricultura. Alguns exemplos dessa classe de produtos que vem sendo amplamente estudados são os 1,4:3,6-dianidroexitóis (FENOUILLOT et al., 2009).

2.1.4.1. Dianidroexitóis

Os carboidratos utilizados na obtenção de polímeros biodegradáveis são em grande parte provenientes do amido. No entanto, o uso direto de derivados monoméricos de carboidratos é extremamente difícil devido ao número de funcionalidades de hidroxila nestes compostos. Esse problema pode ser contornado com o uso de 1,4:3,6 – dianidroexitóis (JUAIS et al., 2009). Dianidroexitóis são produtos obtidos através de uma hidrogenação seguida de uma dupla desidratação de açúcares, como a D-glicose, presente no milho, como ilustrado na Figura 1 (STROSS, et al., 1991).

Figura 1 - Síntese do isosorbídeo a partir da D-glicose

(Fonte: STROSS, et al., 1991)

O isosorbídeo é um dianidroexitol derivado da glicose via sorbitol. É biodegradável e recomendado pelo *Food and Drug Administration* (FDA) como um material seguro, sendo quimicamente e termicamente estável (JUAIS, et al 2009). O seu uso foi primeiramente reportado por Jenkins e colaboradores (JENKINS et al., 1963) os quais utilizaram isosorbídeo na síntese de poliésteres insaturados. Em 1984, Thiem e Lüders (THIEM, 1984) utilizaram um cloreto de ácido dicarboxílico aromático para a síntese de politereftalatos. Mais tarde, em 1992, Braun e Bergmann (BRAUN et al., 1992) sintetizaram poliésteres a partir de isosorbídeo e dos cloretos de ácidos dicarboxílicos aromáticos e alifáticos. Brandenburg e colaboradores (2004) sintetizaram uma série de poliésteres alifáticos e aromáticos a partir de ácidos dicarboxílicos em conjunto com dióis primários e isosorbídeo, com o objetivo de produzir copolímeros que possuíssem isosorbídeo incorporado a sua estrutura. Mais recentemente, em 2010, Juais e colaboradores avaliaram a síntese de uma série de poliésteres derivados de isosorbídeo por via enzimática, utilizando a enzima Novozym 435 (CAL-B). Vários parâmetros foram variados a fim de determinar as condições de sucesso para a síntese de poliésteres e a destilação azeotrópica dos produtos da condensação provou ser um método eficaz para se obter poliésteres de massa molar até em torno de 40000 g/mol (JUAIS et al., 2010).

O interesse na produção de isosorbídeo é gerado pelo seu potencial em aplicações industriais, como: preparo de nitratos de isosorbídeo usados no tratamento de doenças cardíacas ou vasculares; preparo de derivados alquil, usados como solventes na área farmacêutica

ou de cosméticos; síntese de polímeros; algumas das principais aplicações como materiais poliméricos são: resinas de policarbonatos de isosorbídeo (como plásticos moldáveis com altos valores de temperatura de transição vítrea, transparência e boa resistência aos raios UV), materiais para substituição de policarbonatos nas embalagens de CD's, poliuretanos amorfos insolúveis baseados em isosorbídeo como resinas de separação quiral, alto valor agregado no mercado de fármacos e química fina, resolução de moléculas enantioméricas; explorando a quiralidade desse composto, resinas de poliésteres de isosorbídeo com ácidos tereftálico e isoftálico e copolímeros com monômeros como L-lactídeo e caprolactona, para usos em aplicações biomédicas. Essas aplicações variam de resinas ambientalmente corretas para a liberação de fármacos até novos materiais de sutura degradáveis e copoliésteres de isosorbídeo de estereoquímica controlada, como potenciais fibras de alto desempenho e resinas de engenharia, podendo-se criar novas classes de poliésteres através do controle da quiralidade do polímero ao longo da cadeia (MALHOTRA, et al., 2007; FENOUILLOT et al., 2009; JUAIS et al., 2010; LORENZINI et al., 2013; SADLER et al., 2014).

Devido às propriedades diferenciadas dos materiais obtidos e a variedade de trabalhos encontrados na área, o uso de isosorbídeo na síntese de polímeros, principalmente poliésteres, tem se mostrado um campo promissor dentro da pesquisa de biomateriais/biopolímeros por de diferentes técnicas de polimerização.

2.2. TÉCNICAS DE POLIMERIZAÇÃO

Cada uma das técnicas empregadas nos processos de polimerização possui características próprias, levando a produção de polímeros com características totalmente diferentes. Nesta seção serão apresentadas brevemente algumas das principais técnicas de polimerização.

2.2.1. Polimerização em Massa

A polimerização em massa é uma reação homogênea que pode ser iniciada quimicamente, termicamente ou por meio de irradiação. O processo de polimerização em massa produz materiais com elevado grau de pureza e possui baixo custo de operação. Este processo é comumente utilizado na indústria para a polimerização de monômeros como etileno, estireno e metacrilato de metila. No entanto, a polimerização em massa é difícil de controlar devido às características das reações de

polimerização: natureza altamente exotérmica, altas energias de ativação envolvidas, tendência para a ocorrência de efeito gel e a necessidade de equipamento de agitação forte, uma vez que a viscosidade do sistema reacional aumenta rapidamente ao decorrer da reação. (JENKINS et al., 1996; CLAYDEEN et al., 2000; ODIAN et al., 2004).

2.2.2. Polimerização em Solução

Em uma polimerização em solução utiliza-se solvente, além do monômero e iniciador, formando um sistema homogêneo. O solvente funciona como um diluidor para o meio reacional, auxilia na transferência de calor e também permite uma agitação mais eficiente, uma vez que diminui a viscosidade do sistema. Muitos dos problemas que ocorreriam em uma polimerização em massa são superados pela polimerização em solução, principalmente no que tange o controle térmico da reação. Por outro lado, a presença de solvente apresenta algumas dificuldades, como a transferência de cadeias do polímero para o solvente, a diminuição da pureza do produto final, o elevado custo do solvente, necessidade de remoção, elevada toxicidade e o retardamento da reação, o que pode elevar ainda mais os custos da reação de polimerização em solução (ODIAN et al., 2004; SMITH e HASHEMI, 2009).

Uma alternativa aos processos de polimerização citados acima são os métodos de polimerização heterogêneos. Os principais métodos de polimerização heterogêneos são: precipitação, suspensão, emulsão e miniemulsão.

2.2.3. Polimerização por Precipitação

A polimerização por precipitação inicia-se como um método homogêneo, mas é rapidamente transformada num processo heterogêneo, pelo fato de que o polímero produzido é insolúvel no meio reacional (geralmente aquoso, mas podendo ser orgânico). Os iniciadores utilizados na polimerização por precipitação são solúveis no meio reacional e o processo de polimerização ocorre tanto na fase contínua como nas partículas de polímero (SALAMONE, 1998; SLOMKOWSKI, 2011).

2.2.4. Polimerização em Suspensão

Um típico sistema de polimerização em suspensão apresenta um ou mais monômeros insolúveis na água, contendo um iniciador solúvel na fase orgânica. Essas espécies são dispersas numa fase aquosa contínua por uma combinação de forte agitação e uso de pequenas quantidades de agentes estabilizantes. Agitação mecânica é utilizada para manter o monômero na forma de gotículas, que são lentamente convertidas de um estado líquido de alta mobilidade para uma mistura altamente viscosa (conversão em torno de 20 a 60%) e, finalmente, para uma partícula de polímero dura. Os estabilizantes impedem a coalescência das gotas orgânicas suspensas na fase aquosa, estabilizando a gota de polímero. A tendência de aglomeração das gotas pode ficar crítica, quando a polimerização avança para o ponto no qual a gota de polímero torna-se pegajosa. Um dos desafios da técnica de polimerização em suspensão é justamente prevenir a aglomeração da fase orgânica (ARSHADY, 1992; VIVALDO-LIMA et al., 1997; MACHADO et al., 2007).

2.2.5. Polimerização em Emulsão

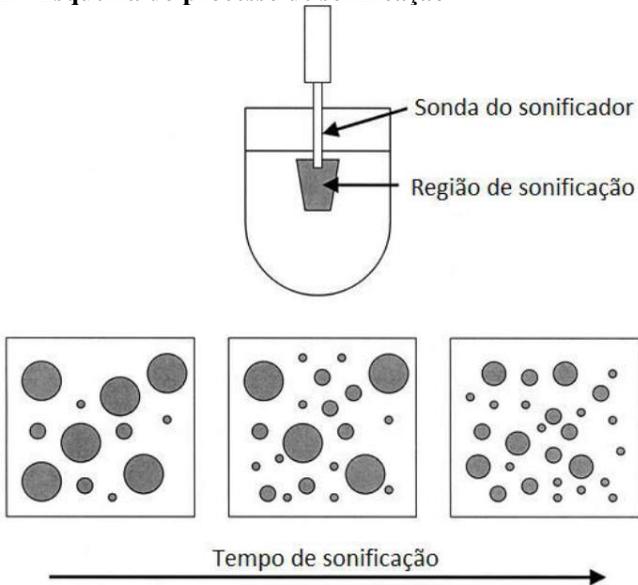
A polimerização em emulsão é um processo amplamente utilizado para produzir resinas à base de água com diferentes propriedades físico-químicas e coloidais (BOVEY et al., 1965). É um processo de polimerização heterogêneo via radicais livres, envolvendo a emulsificação de um monômero relativamente hidrofóbico em água pelo uso de um agente emulsificante, seguido pela adição de um iniciador que pode ser insolúvel em água (persulfato de sódio (NaPS)). A polimerização em emulsão é tipicamente utilizada para a polimerização em cadeia de monômeros como butadieno, estireno, acrilonitrila entre outros que possuem uma ampla gama de aplicações como, por exemplo, borrachas sintéticas, termoplásticos, resinas, adesivos, pigmentos plásticos, material polimérico para purificação de proteínas e sistema de liberação de fármacos (CHERN, 2006). A polimerização em emulsão é amplamente utilizada, pois pode-se produzir polímeros de alta massa molar e com altas taxas de polimerização. A fase contínua, geralmente água, é um ótimo condutor de calor, o que facilita a retirada de calor do sistema reacional e uma vez que as moléculas do polímero formado estão contidas no interior das partículas, a viscosidade do meio permanece próxima a da água e não é dependente da massa molar. O produto final (látex) muitas vezes pode ser utilizado sem que seja

necessário nenhum processo para sua purificação ou retirada dos demais compostos utilizados para a emulsificação. Porém se for necessária, essa retirada geralmente é complicada, pois os emulsificantes e demais adjuvantes da polimerização permanecem impregnados no polímero. A retirada de água do látex também é um processo que envolve altos gastos energéticos e, além disso, as polimerizações em emulsão normalmente resultam em altas conversões de monômero o que pode gerar uma transferência de cadeia significativa em relação ao polímero (ODIAN et al., 2004; SAYER 1999; ARAÚJO, 1999).

2.2.6. Polimerização em Miniemulsão

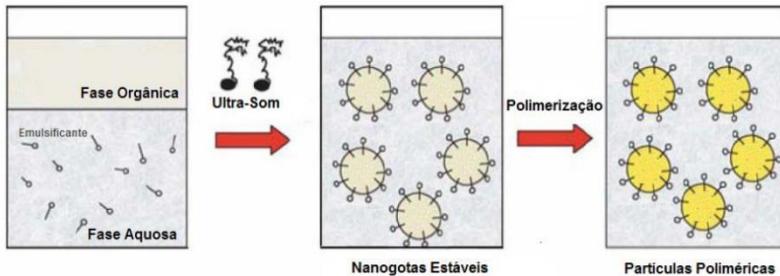
Um sistema de polimerização que vem ganhando destaque é a polimerização em miniemulsão, pois esta apresenta algumas vantagens em relação à polimerização em emulsão convencional ou macroemulsão (MASON et al., 2006; GARCÍA-CHÁVEZ et al., 2013). Por exemplo, se a polimerização envolve um monômero muito insolúvel em água, este apresenta dificuldade para passar pela fase aquosa em emulsão convencional, mas pode ser posto diretamente nas gotas da miniemulsão, que são o *locus* da polimerização (COSTA et al., 2009). O látex formado por miniemulsão também pode apresentar uma viscosidade e estabilidade coloidal diferente da emulsão convencional, o que resulta na obtenção de látices mais estáveis para uma mesma concentração de surfactante, possibilidade de obtenção de látices com alto teor de sólidos e obtenção de materiais híbridos do tipo orgânico/inorgânico e orgânico/orgânico (SCHORK et al., 2005; OUZINEB et al., 2006). Adicionalmente, enquanto a técnica de polimerização em emulsão somente pode ser aplicada a reações de polimerização em cadeia, a polimerização em miniemulsão pode ser aplicada tanto a reações de polimerização em cadeia, como a polimerizações em etapas. As miniemulsões são dispersões aquosas de gotículas de óleo relativamente estáveis dentro de certa faixa de tamanho (50 a 500 nm), preparadas em um sistema contendo a fase dispersa (orgânica), fase contínua (aquosa), um emulsificante e um coestabilizante normalmente hidrofóbico (LANDFESTER et al., 1999; LANDFESTER et al., 2006, COLMÁN et al., 2011). Para que essa dispersão ocorra, é necessário um mecanismo de alta tensão cisalhante para, além de quebrar a emulsão de gotas de monômero em gotas submicrométricas, alcançar um estado estacionário obtido pelo equilíbrio das velocidades de rompimento e coalescência das gotas que não são termodinamicamente estáveis (CAPEK e CHERN, 2001;

SCHORK et. Al., 2005). Como a estabilidade é um fator crucial na criação das miniemulsões, o mecanismo envolvido no rompimento das gotas para o preparo da miniemulsão é de fundamental importância e depende fortemente do tipo de dispositivo de homogeneização utilizado. Os principais dispositivos utilizados são dispersores de alto cisalhamento e homogeneizadores de alta pressão, incluindo ultrasonificador, microfluidizador e dispersor rotor-estator (ASUA, 2002; SCHORK et al., 2005). Os ultrasonificadores produzem ondas de ultrassom que causam a oscilação das moléculas próximas à região de propagação das ondas. Durante o ciclo de compressão, a distância média entre as moléculas diminui, enquanto que durante a rarefação a distância entre as moléculas aumenta. A rarefação resulta numa pressão negativa que pode causar a formação de vácuo ou cavidades (bolhas de cavitação). Em ciclos de compressão sucessivos, as bolhas são forçadas a se contraírem, até desaparecerem totalmente. As ondas de choque produzidas com o colapso total das bolhas causam a quebra das gotas de monômero. Neste sistema, apenas a região do fluido próxima ao sonificador é diretamente afetada pelas ondas de ultrassom, conforme mostrado na Figura 2. O tamanho das gotas diminui com o tempo de sonificação até um determinado momento, a partir do qual seus valores tendem a permanecer constantes, dependendo da formulação, da energia aplicada e da quantidade do meio reacional (ASUA, 2002; COSTA, 2013).

Figura 2 - Esquema do processo de sonificação

Fonte: Adaptado de ASUA (2002).

Após a etapa de formação das gotas da miniemulsão, adiciona-se um iniciador (que pode ser hidrossolúvel ou organossolúvel) na miniemulsão formada, estabelecendo assim a etapa de polimerização das gotas da miniemulsão, com conseqüente produção de partículas poliméricas. É importante destacar, que nesta etapa, as gotas de miniemulsão são nucleadas e polimerizadas. O princípio da polimerização em miniemulsão pode ser observado na Figura 3 abaixo:

Figura 3 - Princípio da polimerização em miniemulsão

Fonte: (LANDFESTER, 2009).

2.2.6.1. Estabilidade de Miniemulsões

Como a miniemulsão formada é um sistema termodinamicamente instável, mas cineticamente metaestável, isto é, estável por um período que pode variar de algumas horas até alguns meses (LANDFESTER, 2009; SAYER e ARAÚJO, 2010), após a dispersão da miniemulsão podem ocorrer dois diferentes mecanismos que irão alterar o número e o tamanho das partículas: a degradação difusional (*Ostwald ripening*) e a coalescência das gotas (BASKAR et al., 2000; LANDFESTER, 2006). A coalescência ocorre devido às forças atrativas de Van der Waals e resulta na fusão de duas ou mais gotas que colidem. A coalescência pode ser minimizada por uma cobertura de surfactante adequada na superfície das gotas, promovendo suficiente repulsão eletrostática e/ou estérica para neutralizar as forças de Van der Waals. A degradação difusional das gotas (degradação de Ostwald) é causada pelo transporte de monômero de gotas pequenas, através da água, para gotas maiores, resultando no aumento do tamanho médio das gotas e na redução da área interfacial total óleo/água (CAPEK e CHERN, 2001; COSTA et al., 2013). Para minimizar a degradação difusional comumente se utiliza um co-estabilizador com alta solubilidade no monômero, insolúvel em água e com baixa massa molecular. Assim, a estabilidade da miniemulsão é significativamente aumentada e muito melhor se comparada à emulsão convencional (macroemulsão) (CAPEK e CHERN, 2001; LANDFESTER, 2006; MITTAL, 2010).

2.2.6.2. Mecanismos de nucleação

Muitos estudos assumem que o local de iniciação da cadeia polimérica determina o mecanismo de nucleação e a descrição de processo de polimerização em si. Com base nisso, foram estipulados os principais mecanismos de nucleação existentes, que podem ser: nucleação micelar, homogênea e nucleação de gotas de monômero. O mecanismo de nucleação das gotas sugere que as gotas formadas na etapa de emulsificação são polimerizadas diretamente, formando as partículas poliméricas. Neste caso, a difusão de monômero não é requerida, uma vez que há monômero suficiente no *locus* da reação. Na nucleação homogênea, as partículas são formadas a partir de oligômeros presentes na fase aquosa e o monômero difunde das gotas para as partículas, alimentando o *locus* da polimerização. Usualmente, este mecanismo de nucleação é sensível à concentração de iniciador utilizado

e depende da solubilidade do monômero. Na nucleação micelar, os radicais entram nas micelas de surfactante, que são inchadas por monômero, e reagem com o monômero para formar as cadeias poliméricas. O monômero difunde continuamente dos reservatórios de monômero (gotas) para as micelas, dando sequência à reação. Devido a sua natureza, este mecanismo ocorre somente se a concentração de surfactante estiver acima da concentração micelar crítica (BECHTOLD et al., 2000). Como na polimerização em miniemulsão o tamanho das gotas é reduzido a tamanhos submicrométricos, o mecanismo de nucleação das gotas pode se tornar predominante sobre os demais. O grande aumento na área interfacial, ocasionado pela redução do tamanho das gotas, requer uma maior quantidade de surfactante para manter a estabilidade. O surfactante necessário para manter esta elevada área interfacial é provido com a destruição de micelas de surfactante na fase aquosa. Assim, em uma miniemulsão preparada de forma adequada, todas as micelas são desfeitas para estabilizar a superfície das gotas (SCHORK et al., 2005). Adicionalmente, como a maior parte do surfactante está adsorvida na superfície das partículas, há pouco surfactante livre para estabilizar partículas formadas na fase aquosa, diminuindo a probabilidade de ocorrer nucleação homogênea (COSTA et al., 2013).

Considerando a diferença entre os mecanismos de polimerização, as vantagens apresentadas pela técnica e os recentes trabalhos realizados com miniemulsão, podemos observar que a polimerização em miniemulsão é um campo muito vasto a ser estudado, principalmente se for utilizada em combinação com novas técnicas de polimerização, como por exemplo, a polimerização enzimática, visando utilizar uma tecnologia mais limpa e efetiva, diminuindo cada vez mais a necessidade da utilização de monômeros e componentes derivados do petróleo e levando a síntese de compostos novos que dificilmente seriam obtidos por outras vias reacionais.

2.2.7. Microemulsão

Outra técnica que também pode ser citada dentre os novos métodos de polimerização é a polimerização em microemulsão. A microemulsão é uma polimerização com características semelhantes as da polimerização em emulsão, porém com gotas de monômero muito menores (10 – 100 nm). Nesse sistema, as micelas estão presentes, pois a concentração de surfactante está acima da concentração micelar crítica (CMC). Os componentes da polimerização em microemulsão

geralmente são água, monômero, emulsificante e (normalmente) um comonômero, sendo adicionado um iniciador solúvel em água. É formada uma microemulsão composta por gotas extremamente pequenas e opticamente transparentes, maiores que as micelas, mas muito menores que gotas comuns de monômero. O *locus* de polimerização está nas gotas de monômero previamente formadas. A polimerização em microemulsão tem um bom potencial para a preparação de látices de pequenos tamanhos de partícula (10 a 30 nm) e polímeros de alta massa molecular (GILBERT, 1995; CO et al., 2001; TAN et al., 2011).

2.3. ULTRASSOM

O ultrassom foi descoberto em 1880, entretanto, somente em 1915 teve uma aplicação comercial prática quando o físico francês Paul Langevin e sua equipe desenvolveram o SONAR (Sound Navigation and Ranging), um aparelho capaz de medir a profundidade do mar. Em 1927, os efeitos destas ondas foram observados em sistemas químicos e biológicos e, em 1950, os primeiros aparelhos geradores de ultrassom foram comercializados (MARTINES et al., 2000). Atualmente, o banho e a sonda de ultrassom são, basicamente, os dois tipos de aparelhos geradores de ondas ultrassônicas. A fonte de energia ultrassônica é uma cerâmica piezoelétrica disposta entre duas chapas metálicas. Este sistema constitui o transdutor piezoelétrico. O gerador de frequência transmite um sinal à cerâmica piezoelétrica, que transforma ondas elétricas em ondas mecânicas; as chapas metálicas amplificam estes sinais e o transdutor transmite os impulsos ultrassônicos ao meio reacional (BARBOSA e SERRA, 1992).

As ondas sonoras dos equipamentos de ultrassom são ondas mecânicas produzidas por deformações provocadas pela diferença de pressão em um meio elástico ou deformável como ar, metais, isolantes, água, entre outros. Estas ondas necessitam de um meio para se propagar, isto é, não se propagam no vácuo (MAIA et al., 2000), causando efeitos mecânicos, térmicos e cavitacionais no meio em que se propagam (HA et al., 2010). O fenômeno responsável pela formação e subsequente colapso de microbolhas de gás em um líquido, é conhecido como cavitação. A cavitação é a principal responsável pelos efeitos sonoquímicos (MIZUKOSHI et al., 1999). Quando atinge um tamanho crítico, a cavidade implode, liberando calor e pressão muito elevados em intervalos muito curtos de tempo e em locais específicos do líquido (KORN et al., 2003). Esta energia liberada pela implosão das microbolhas pode ser utilizada para induzir reações químicas - que não

seriam alcançadas em condições convencionais - aumentar a velocidade de transferência de massa, aumentar taxas de conversão de produtos e contribuir para o aumento da atividade catalítica (SUSLICK, 1988; LEE et al., 2008; YACHMENEV et al., 2009; HA et al., 2010).

Existem muitos fatores que afetam a cavitação: presença de gás dissolvido, frequência do ultrassom, temperatura, viscosidade, tensão superficial, pressão externa e presença de partículas em solução (RASO et al., 1999). O ultrassom pode produzir cavitação e/ou formação de micro fluxos em líquidos, aquecimento e ruptura de sólidos, além de conferir instabilidade em interfaces líquido-vapor, líquido-líquido e líquido-sólido (BOLDYREV, 1995).

Em sistemas heterogêneos, a destruição da bolha ocorre assimetricamente, originando um jato de líquido em direção à superfície sólida, podendo causar erosão localizada. Existem também micro fluxos de líquidos que acabam por favorecer o transporte de massa entre a fase líquida e a superfície sólida, acelerando algumas reações químicas (LIU et al., 2008).

Em sistemas com líquidos imiscíveis, este colapso das microbolhas pode promover uma eficiente agitação. O aumento na velocidade de formação de gotículas microscópicas irá resultar em um aumento da superfície de contato e das forças coesivas, podendo levar a formação de microemulsões.

Para reações heterogêneas líquido/líquido, o colapso das bolhas pode ocorrer próximo da interface entre os dois líquidos. Isso resulta em perturbação de mistura e da solução que dispersa uma fase dentro da outra. Assim, uma emulsão é gerada aumentando a área de superfície entre as fases, causando menor resistência à transferência de massa (ROONEY et al., 2001; AL-ZUHAIR et al., 2002; PATIST e BATES, 2008), mostrando que os processos assistidos por ultrassom podem produzir uma emulsão muito fina e estável com pouca energia, aumentando a área de superfície entre dois líquidos imiscíveis.

2.3.1. Ultrassom em processos poliméricos

A utilização de ultrassom em reações químicas, bem como em outras áreas da ciência, é considerada uma tecnologia "verde" devido à sua alta eficiência, baixos requisitos instrumentais, redução significativa do tempo de processamento em comparação com outras técnicas convencionais e por, geralmente, possuir um desempenho economicamente viável (MASON, 2007).

As principais aplicações do ultrassom são áreas da biologia (homogeneização, rompimento de células), engenharia (limpeza de metal, soldagem, refinamento de metal, perfuração), industrial (filtração, degaseificação, cristalização, dispersão de sólidos, emulsificação, etc.), física (cavitação, fenômeno de ondas acústicas, velocidade do som), polímeros (polimerização, despolimerização, degradação da massa molecular), entre outros (MARTINES et al., 2000).

Muitos estudos vêm sendo conduzidos com o objetivo de se avaliar o real efeito das ondas ultrassônicas na síntese polimérica. Price e colaboradores (2002) apresentaram um estudo primário dos efeitos do ultrassom na polimerização e copolimerização de ϵ -caprolactona e δ -valerolactona, utilizando dilaurato de dibutiltina como catalisador e 1,6-hexanodiol como iniciador. O trabalho mostrou que ultrassom de alta frequência pode ser utilizado para acelerar polimerizações por abertura de anel de lactonas cíclicas. Essa aceleração da reação ocorre devido a uma eficiente mistura do sistema promovida pelo ultrassom e devido à formação de intermediários reativos na fina camada de catalisador que pode iniciar a reação. Polímeros de alta massa molar foram inicialmente produzidos, porém, no caso da poli(valerolactona) os valores finais de massa molar decresceram devido à degradação, causada pelo próprio ultrassom. Outro fator interessante que os autores notaram foi que a reação sob ultrassom tende ao equilíbrio mais rapidamente, o que eleva a viscosidade do meio logo no início da reação.

Sankar e Rajendran (2012) relatam a síntese de 1,4-dihexadecilpirazina-1,4 dibromina que depois de sintetizada é utilizada para a polimerização via radicais livres de metacrilato de glicidila, usando peroxidissulfato de potássio como iniciador solúvel em água, meio bifásico acetato de etila/água, em um sistema a 65°C em conjunto com um banho de ultrassom (28 ou 40 kHz com potência de 300 W). Os autores observaram que a taxa de polimerização aumentou de 3 a 8 vezes (28 e 40 kHz respectivamente) quando comparada ao sistema sem ultrassom. Os autores relatam também que uma frequência ultrassônica mais elevada induz a um maior tamanho de cavidades formadas, fazendo com que a energia necessária para que a reação ocorra seja ainda menor.

2.3.2. Ultrassom em reações enzimáticas

Métodos não convencionais podem ser ferramentas importantes para a obtenção de tecnologias ecologicamente corretas, especialmente em relação aos conceitos da 'química verde'. Estes métodos buscam a

redução de desperdícios e obtenção de produtos e subprodutos não poluentes, fornecendo tecnologias alternativas sustentáveis, com um reduzido impacto ambiental, devido à natureza biodegradável dos resíduos gerados (VARMA, 1999). O efeito físico do ultrassom em processos biotecnológicos consiste principalmente na alteração da temperatura e pressão do micro-ambiente em função do efeito cavitacional (BABICZ et al., 2010). Tem sido relatado na literatura como um método alternativo para reações de síntese química e enzimática visando à produção de compostos de interesse para a indústria química, farmacêutica e de alimentos (KLIMA et al., 1994; HAGENSON et al., 1998; TINKOV et al., 2009). Algumas das vantagens do ultrassom em reações enzimáticas são: a redução do tempo de reação; redução da quantidade de reagentes; aumento de rendimento; seletividade e favorecimento de reações que normalmente não ocorrem em condições normais.

Em reações enzimáticas, o efeito do ultrassom pode ser dividido em dois aspectos: a) Aplicação do ultrassom no pré-tratamento enzimático, para reduzir o tamanho das partículas e conseqüentemente aumentar a área de superfície entre a enzima e o substrato, o que pode contribuir para reduzir os problemas de limitações de transferência de massa; b) o ultrassom pode perturbar interações fracas e induzir alterações conformacionais na estrutura das proteínas, o que pode facilitar o acesso do substrato ao sítio ativo da enzima (SUSLICK, 1988; BRAGINSKAYA et al., 1990; BEZBRADICA et al., 2006; LIU et al., 2008).

Existem poucos estudos relacionados ao efeito do ultrassom sobre as enzimas e têm sido relatados resultados contraditórios de inativação e ativação da enzima após serem submetidas a este sistema. Pode-se relatar que Yu e colaboradores (2010) avaliaram o efeito do ultrassom na produção de biodiesel a partir de óleo de soja e metanol, usando a enzima Novozym 435 como catalisador. Os autores observaram que experimentos conduzidos em banho de ultrassom apresentaram maior atividade enzimática. Os autores ainda realizaram um estudo de reuso e concluíram que a enzima não foi desativada ou desnaturada quando submetida à potência ultrassônica, perdendo um pouco de atividade (cerca de 4%) após cinco ciclos de uso.

Zheng e colaboradores (2012) estudaram a esterificação enzimática catalisada por lipase 99-125, usando sonda de ultrassom. O uso de ultrassom contribuiu para manutenção da atividade enzimática em temperaturas mais elevadas. Nos ensaios conduzidos sob ultrassom, observou-se que a enzima manteve 80% de sua atividade catalítica,

enquanto que nos ensaios conduzidos com agitação magnética, este valor caiu para 58,6%.

Ha e colaboradores (2010) avaliaram a influência do ultrassom na produção de frutose palmitato via esterificação enzimática em líquidos iônicos. A atividade enzimática foi 1,44 vezes superior quando os ensaios foram conduzidos em banho de ultrassom. O ultrassom também contribuiu para a estabilidade da enzima, uma vez que esta apresentou 84,4% da atividade inicial, enquanto que nos ensaios conduzidos com agitador magnético a atividade residual foi de 76,2%, após cinco reúsos.

Xiao e colaboradores (2005) avaliaram a produção de ésteres de glicose via esterificação enzimática, usando banho de ultrassom e shaker, em meio não aquoso. Ensaios em banho de ultrassom alcançaram rendimentos de conversão de aproximadamente 85% enquanto que em shaker o rendimento foi de 45%, nas mesmas condições reacionais.

Fazendo uma análise crítica da atual literatura, podemos perceber que a tecnologia enzimática aplicada à síntese de polímeros tem se mostrado uma alternativa promissora aos processos químicos tradicionais. Contudo, vale lembrar que processos enzimáticos geralmente são mais lentos do que processos químicos tradicionais.

Nesse contexto, a tecnologia ultrassônica tem seu papel fundamental, pois as ondas de ultrassom atuam promovendo um aumento da estabilidade e atividade enzimática, elevando, conseqüentemente, a atividade catalítica e facilitando a homogeneização do meio reacional – uma vez que melhora a miscibilidade e solubilidade dos substratos - podendo levar a uma redução parcial ou até total dos solventes orgânicos utilizados geralmente para reações poliméricas e levando a uma conseqüente diminuição do tempo reacional e aumento do rendimento.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão descritos os reagentes e procedimentos experimentais utilizados, bem como as técnicas analíticas empregadas na caracterização dos materiais obtidos nas diferentes reações poliméricas envolvendo metacrilato de metila, isosorbídeo e poliuretanos.

3.1. MATERIAIS

Metacrilato de metila (MMA, 99,5%, Vetec), crodamol GTCC® (Crodar), dodecil sulfato de sódio (SDS, 99%, Vetec), hidroquinona 1% (Nuclear) e *p*-benzoquinona (Sigma), adipato de dietila (Sigma Aldrich, 99%), clorofórmio (Vetec, 99,8%), ciclohexano (Vetec, 99%), benzeno (Vetec, 99,5%), diisocianato de isoforona (IPDI, 98 %, Mw 222 g/mol, Sigma), poli(etilenoglicol) (PEG), um ácido graxo monoinsaturado contendo dois grupos hidroxila, com massa molar média 380-420 g/mol (PEG 400, Sigma Aldrich) e 950-1050 g/mol (PEG1000, Linfar), 1,6-hexanediol (99 %), glicerol (99 %), óleo de mamona (100 %, Mw 928 g/mol, Linfar), composto rico em cadeias de ácidos graxos constituído majoritariamente por ácido ricinoléico (SHAHIDI, 2005), *n*-dibutilamina (99%, Vetec), tolueno (99,5 %, Vetec), *n*-propanol (99,5 %, Synth), ácido clorídrico 1N (HCl, Cronoline, P.A) e azul de bromofenol 0,1 % (Lafan) foram utilizados como recebidos.

Como iniciador, nas reações envolvendo MMA, foi utilizado 2,2'-azobis-isobutironitrila, (AIBN, 98%, Vetec), que foi previamente recristalizado em metanol, filtrado e secado a vácuo. A enzima CAL-B Novozym-435, imobilizada em matriz de poliácrlato foi gentilmente cedida pela Novozymes do Brasil e utilizada conforme recebida. Dianidro-D-glucitol (Isosorbídeo), (Sigma Aldrich, 98%) foi recristalizado em Acetato de Etila (Vetec, 99,5%) e seco em dessecador a vácuo para as reações de polimerização em solução e nas demais polimerizações foi somente seco a vácuo.

3.2. MÉTODOS

Para se obter as miniemulsões estáveis utilizadas neste trabalho, foi utilizado um equipamento dispersor de ultrassom (Ultrasonic Dismembrator modelo 500, Fisher Scientific – 400 W) que pode ser visualizado na Figura 4 (a). Na figura 4 (b) pode ser observado o banho de ultrassom (modelo USC-1880A, Frequência: 37 kHz, 132 watts, 3,8 litros, UNIQUE) utilizado para as reações de polimerização.

Figura 4 - Dispersor ultrassônico (a) e banho de ultrassom (b).



(a)



(b)

3.2.1. Polimerização radicalar de MMA em massa

O procedimento adotado para as polimerizações radicalares de MMA em massa foi adaptado de Armitage et al. (1988). Nas reações de PMMA em massa, 15g de MMA e 0,05g de AIBN, foram misturados por 15 minutos, sob agitação magnética em temperatura ambiente. Em seguida as amostras foram dispostas em tubos de aproximadamente 5mm de diâmetro e foi borbulhado N₂ com o objetivo de retirar o oxigênio do meio reacional. Os tubos foram então tampados e levados a um banho termostático (Banho MQBTC, MICRO QUÍMICA EQUIPAMENTOS LTDA) ou banho de ultrassom preenchido com água destilada, onde a temperatura foi mantida constante em 70°C em todas as reações. As condições variadas foram: a potência do ultrassom (52,8; 92,5 e 132 W) e o tempo de reação (0 a 180 minutos). Em cada tempo pré-determinado a ampola contendo a amostra era retirada dos banhos, imersa imediatamente em banho de gelo e era adicionado 0,5 ml da solução de p-benzoquinona 1% para cessar a reação de polimerização para a determinação da conversão.

3.2.2. Polimerização radicalar de MMA em miniemulsão:

O procedimento seguido para o preparo das reações para a polimerização em miniemulsão de MMA foi adaptado de Bernardy, 2009. A formulação utilizada para o preparo das miniemulsões pode ser visualizada na Tabela 1. Na preparação da fase orgânica, o iniciador (AIBN), o monômero (MMA) e o co-estabilizador e óleo a ser encapsulado (crodamol GTCC) foram pesados em balança analítica e dispostos sob agitação magnética por 10 minutos. Em seguida, adicionou-se a fase aquosa (H₂O e surfactante SDS) à fase orgânica e a solução foi colocada sob agitação magnética vigorosa por 30 minutos, formando a macroemulsão. A macroemulsão foi então submetida à ultrassonificação, para formação da miniemulsão, usando o dispersor ultrassônico, por 4 minutos, 60% de amplitude (30 segundos ligado / 5 segundos desligado). As amostras foram dispostas em tubos reacionais de 5mm de diâmetro, cada um com 2 mL e N₂ foi borbulhado. As ampolas foram levadas a um banho termostático ou a um banho de ultrassom. Todas as reações foram realizadas a 70°C, a potência do ultrassom foi variada (52,8; 92,5 e 132W), o tempo reacional foi de 0 a 180 minutos e as demais condições foram mantidas constantes. Ao final de cada tempo, as amostras foram retiradas, colocadas imediatamente

em banho de gelo e a reação foi cessada com 0,5 mL de hidroquinona a 1%. Uma alíquota foi retirada para a realização da análise de diâmetro de partículas e o restante utilizado para a análise gravimétrica.

Tabela 1 - Formulação das miniemulsões de MMA.

Fase Aquosa		Fase Orgânica		
Água (g)	SDS (g)	Crodamol GTCC (g)	MMA (g)	AIBN (g)
24,00	0,06	3,00	3,00	0,03

Na Tabela 2 é mostrado o mecanismo cinético da polimerização em cadeia do MMA.

Tabela 2 - Mecanismo cinético das reações de polimerização em cadeia de metacrilato de metila.

Iniciação	$I \xrightarrow{k_d} 2I \bullet$ $I \bullet + A \xrightarrow{k_{iA}} A_1 \bullet$
Propagação	$A_n \bullet + A \xrightarrow{k_{pAA}} A_{n+1} \bullet$
Terminação por desproporcionamento	$A_n \bullet + A_m \bullet \xrightarrow{k_{tdAA}} \Lambda_n + \Lambda_m$

Sendo:

k_d = constante de dissociação do iniciador

k_{iA} = constante de iniciação do MMA

k_{pAA} = constante de propagação da reação

k_{tdAA} = constante de terminação por desproporcionamento

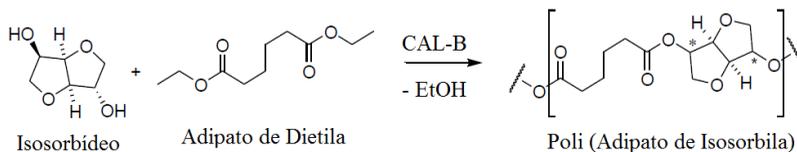
3.2.3. Polimerização em etapas de isosorbídeo e adipato de dietila com catálise enzimática em massa

A metodologia empregada para a síntese de poli(adipato de isosorbila) em massa foi adaptada de JUAIS et al, (2010): em um balão de fundo redondo de 50 ml, adicionou-se 7,31 g de isosorbídeo, 10,11 g de adipato de dietila e 1,74 g da enzima CAL-B, todos pesados analiticamente. Foi então borbulhado N_2 e o balão foi fechado hermeticamente. A mistura foi submetida a aquecimento em banho de óleo ou em banho de ultrassom. As reações foram realizadas a 80 e 85°C. Nas reações assistidas por ultrassom a potência do ultrassom foi variada em 52,8; 92,5 e 132 W e nas reações em banho de óleo (modelo

C-MAG HS 7, IKA) a agitação magnética foi mantida constante em 300 rpm. Os tempos de reação variaram de 120 a 10080 minutos. Após o término da reação, o meio reacional foi suspenso em clorofórmio e filtrado a vácuo para remoção da enzima. A amostra foi então colocada em estufa de convecção forçada a 60°C, durante 72 horas, para a remoção de solventes e compostos voláteis.

Um ponto importante nessas reações de policondensação é a formação de uma molécula de etanol durante a condensação dos monômeros, o etanol neste caso compete com as hidroxilas disponíveis no isosorbídeo, dificultando ou impossibilitando que a reação aconteça. Por isso a remoção do etanol formado do meio reacional para que o equilíbrio da reação seja deslocado na direção dos produtos é de fundamental importância para essas reações. O desafio nestas polimerizações em massa é o fato de que com o decorrer da reação, o meio começa a tornar-se mais viscoso, impedindo que haja uma agitação eficiente do meio reacional, dificultando a transferência de calor e massa entre os componentes da reação e, conseqüentemente, dificultando a remoção do etanol. A Figura 5 ilustra a síntese do poli(adipato de isosorbila).

Figura 5 - Síntese de poli(adipato de isosorbila) via policondensação enzimática.



Fonte: Adaptado de JUAIS, 2009.

3.2.4. Polimerização em etapas de isosorbídeo e adipato de dietila com catálise enzimática em solução

A metodologia utilizada para a síntese de poli(adipato de isosorbila) em solução foi adaptada de Juais, 2009. Para a síntese de poli(adipato de isosorbila) em solução foi utilizado um balão de fundo redondo de 150 mL, onde adicionou-se 7,31g de isosorbídeo, 10,11g de adipato de dietila e 1,74 g da enzima CAL-B Novozyme-435 imobilizada em matriz de poliácrlato. Adicionou-se 65 ml da mistura de solventes ciclohexano:benzeno (6:1), visando obter uma mistura

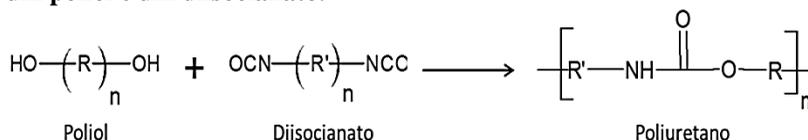
azeotrópica entre os solventes e o subproduto da reação, etanol. Ao balão foi adaptado um sistema Dean-Stark, com o objetivo de recolher o solvente evaporado. O meio reacional foi levado a um banho de óleo ou banho de ultrassom. As temperaturas das reações foram 80 e 85°C, a potência do ultrassom foi variada (52,8; 92,5 e 132 W) e o tempo das reações foi de 48 horas. Nas reações com banho de óleo, a agitação do meio foi mantida constante (300 rpm). Ao decorrer da reação, o solvente foi repostado conforme evaporava. Ao término da reação, as amostras foram dissolvidas em clorofórmio e filtradas a vácuo para a remoção da enzima. A fração permeada foi então levada à estufa de convecção forçada a 60°C para evaporação do solvente. Em seguida as amostras foram armazenadas para realização das análises posteriores.

3.2.5. Polimerização em etapas de IPDI com diferentes tipos de polioli em miniemulsão

As nanopartículas de PU foram sintetizadas via polimerização em miniemulsão de acordo com o procedimento descrito por Valério et al, 2013(a). A fase aquosa (90 % em massa em relação à fase orgânica) foi preparada com 10 % de surfactante SDS em relação à fase orgânica. A fase orgânica foi preparada com 10% de PEG 1000 ou PEG 400 (em relação aos monômeros utilizados; óleo de mamona, glicerol e hexanodiol) e a razão molar NCO:OH foi mantida constante em todas as reações em 1,5:1. A fase aquosa foi adicionada lentamente à fase orgânica e mantida sob agitação magnética por 5 min a 40 °C. A miniemulsão foi então preparada pela sonificação da emulsão anterior em dispersor ultrassônico, por 2 minutos, com 70% de amplitude (5 segundos ligado / 2 segundos desligado). Em seguida a temperatura foi aumentada para 70°C (salvo menção em contrário) e a reação foi realizada em um reator de vidro encamisado conectado a um banho termostático com circulação de água por 3 horas ou a miniemulsão foi distribuída em tubos cilíndricos de 5mm e colocados em banho de ultrassom.

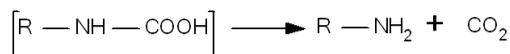
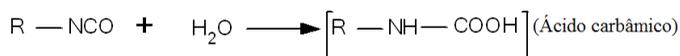
O mecanismo de reação na formação de um poliuretano pode ser observado na Figura 6. Na Figura 7 pode ser observado o mecanismo de reação de reação entre um isocianato e água, formando ácido carbâmico, que rapidamente é decomposto em gás carbônico e uma amina, esta reage imediatamente com uma nova molécula de isocianato formando uréia.

Figura 6 - Reação de formação de poliuretano através da reação entre um polioli e um diisocianato.



Fonte: Valerio, 2013(a).

Figura 7 - Reação do grupamento isocianato com água formando uréia.



Fonte: Valerio, 2013 (a).

3.2.6. Determinação da conversão

A conversão de MMA nas polimerizações em massa e em miniemulsão foi determinada por análise gravimétrica. A conversão gravimétrica é a razão entre a massa de polímero presente na amostra (m_{pol}) e a massa de monômero inicial da amostra (m_{mon}). A massa de polímero foi calculada a partir da massa de resíduo seco (m_{rs})(sólidos que não são polimerizáveis e que não evaporam nas condições da estufa), obtido após secagem das amostras de PMMA em uma estufa de convecção forçada a 60°C (48 horas para PMMA em miniemulsão e 7 dias para PMMA em massa), (tempo necessário para assegurar a volatilização completa da água e de demais compostos voláteis presentes na amostra). A equação utilizada para o cálculo das análises gravimétricas pode ser visualizada nas Equações 1 e 2.

$$X = \frac{m_{pol}}{m_{mon}} \quad (1)$$

$$m_{pol} = (m_{RS} - m_{HID}) \times \frac{m_{total}}{m_{amostra}} - m_{SNP} \quad (2)$$

onde:

m_{HID} = massa de hidroquinona adicionada à amostra

m_{total} = massa total no reator

$m_{amostra}$ = massa da amostra

m_{SNP} = massa de sólidos não polimerizáveis no reator

Na determinação da conversão do IPDI na produção do PU utilizou-se metodologia descrita por VALÉRIO, 2013(a). Ao final de cada reação a conversão do monômero IPDI foi determinada a partir da titulação dos grupamentos NCO livres presentes no PU final com uma solução de n-dibutilamina seguindo metodologia descrita pela ASTM D-2572 para determinação dos grupamentos NCO livres. O cálculo da conversão de IPDI pode ser visualizado na equação 3.

$$\%NCO = \frac{(B-V) \times N \times 4,2}{m \times (\%NV)} \quad (3)$$

onde:

B = volume do branco

V = volume da amostra

N = normalidade do HCl

m = massa da amostra

%NV = teor de não voláteis

4,2 = equivalente em grama de NCO

3.2.7. Determinação das massas molares

A massa molar dos polímeros foi determinada por cromatografia de permeação em gel (GPC) utilizando para tanto um Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (HPLC, modelo LC-20A, Shimadzu) equipado com um detector de RID-10A, em THF, a 35 °C. Um conjunto de colunas utilizado consiste em três colunas em série (300 x 8 mm GPC-801, GPC-804 e GPC-807). As amostras foram preparadas solubilizando 0,02 g de polímero seco em 4 mL de tetrahidrofurano (THF, Merck), previamente filtrado através de um filtro de teflon com mesh de 450 nm. As distribuições de massa molar e massas molares médias foram calculadas com base em padrões de poliestireno entre 580 g/mol e 3,8 milhões g/mol.

3.2.8. Determinação do tamanho de partículas

O diâmetro médio em intensidade das nanopartículas de PU e PMMA foram avaliados por dispersão dinâmica de luz (DLS, Zetasizer Nano S, de Malvern). As amostras foram preparadas pela diluição da amostra (1:20) em água deionizada para o PU e em água saturada com monômero nas amostras de PMMA. Após a diluição, uma alíquota de 2 mL foi colocada em uma cubeta de vidro para leitura no equipamento e as medidas foram tomadas em duplicata, a 25°C.

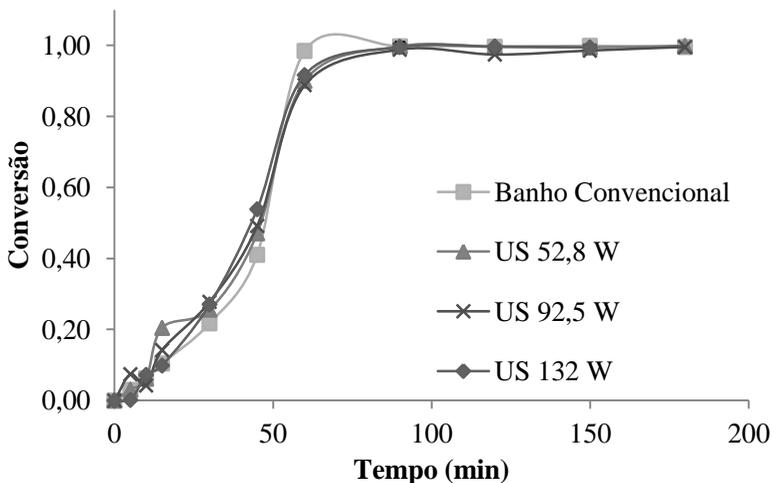
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos utilizando as técnicas de polimerização em massa, miniemulsão, solução e polimerização enzimática, assistidas ou não por banho ultrassônico, bem como a caracterização dos polímeros obtidos.

4.1. POLIMERIZAÇÃO RADICALAR DE MMA EM MASSA EM BANHO DE ULTRASSOM E BANHO TERMOSTÁTICO

Para os estudos da influência do ultrassom na síntese de PMMA em massa as reações foram conduzidas a 70°C em banho termostático e banho de ultrassom, variando a potência do ultrassom em 52,8; 92,5 e 132 Watts, com frequência de 37 kHz. As demais condições reacionais como a concentração de cada reagente, pureza e marcas foram mantidas constantes em todas as reações. Na Figura 8 são apresentados os resultados de conversão para as reações com banho de ultrassom e banho termostático.

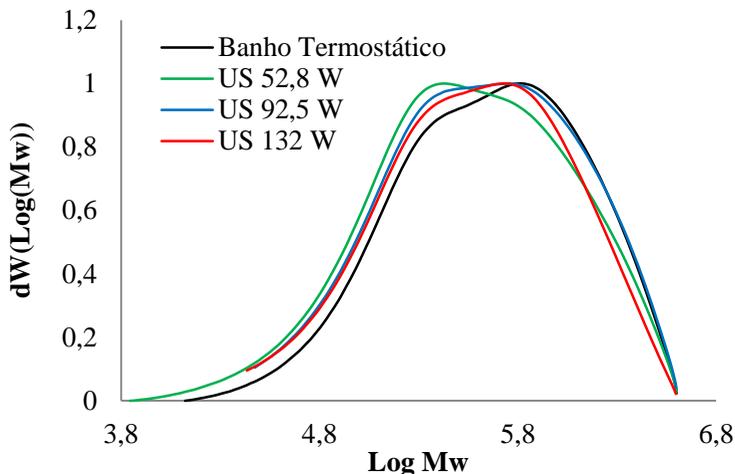
Figura 8 - Conversão das polimerizações de MMA em massa em banho termostático e banho de ultrassom.



Como pode ser observado na Figura 8, não houve diferença na conversão do monômero, sendo que todas as reações atingiram 90% de

conversão até os 60 min de reação e apresentaram conversão superior a 95% ao final do tempo de reação.

Figura 9 - Distribuição das massas molares de PMMA em massa produzido com banho termostático e banho convencional em 180 minutos de reação a 70°C.



Nas distribuições de massas molares apresentadas na Figura 9, pode-se observar um ligeiro deslocamento da distribuição de massas molares do PMMA para valores mais baixos nas reações utilizando banho de ultrassom. A amostra que apresentou a menor massa molar ponderal média $M_w = 676.360$ g/mol foi obtida utilizando potência máxima de 132 W. Uma possível explicação para essa redução da massa molar da reação em banho de ultrassom a 132 W é que o ultrassom acelera a decomposição do iniciador, que resulta em uma redução na massa molar, pois o número médio de radicais por partícula irá aumentar, elevando a taxa de terminações. Outra possível explicação é que o ultrassom possui a capacidade de degradar polímeros e macromoléculas, causando uma clivagem das cadeias maiores, isto é, quebra a cadeia mesmo sem a presença de reações químicas, sendo que essa degradação ocorre mais rapidamente em moléculas com maior massa molar até valor limite mínimo, em torno de 30.000 g/mol, abaixo do qual não ocorre mais degradação, pois com um menor tamanho as cadeias poliméricas apresentam uma maior mobilidade, dificultando sua clivagem (SUSLICK e PRICE, 1999). Estudos recentes indicam que a clivagem da cadeia de PMMA ocorre mais facilmente em polímeros

com elevada massa molar e pode ocorrer em diferentes potências de ultrassom (DARABOINA e MADRAS, 2009). Estes efeitos também têm sido relatados para estudos com diferentes tipos de macromoléculas e incluem tanto moléculas orgânicas quanto inorgânicas (por exemplo, poliorganossiloxanos e poliorganosilanos), polímeros em solventes orgânicos e em meio aquoso (tais como óxido de polietileno, celulose, polipeptídios, proteínas e DNA (FREIFELDER e DAVISON, 1962; O'SHEA e BRADBURY, 1972; FLOSDORF e CHAMBERS, 1993; KODA et al., 1993; PRICE et al., 1995).

As massas molares de PMMA em massa produzidos em banho termostático e em banho de ultrassom podem ser observadas na tabela 3.

Tabela 3 - Massas molares de PMMA em massa produzidos em banho termostático e em banho de ultrassom a 70°C em 180 minutos de reação.

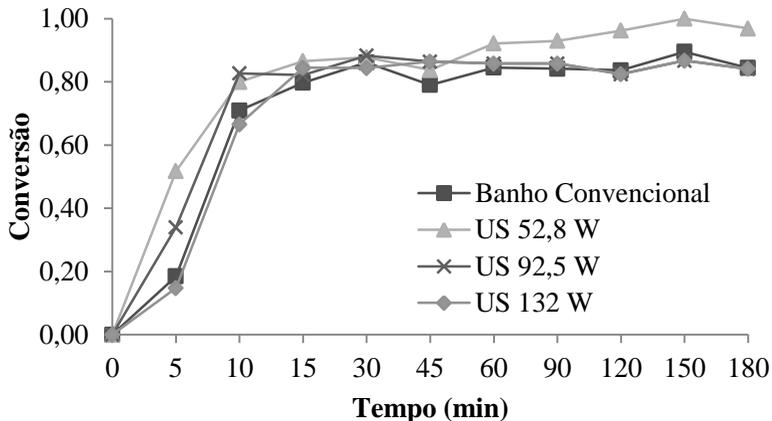
Banho	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	PDI
US 52,8 W	198175	702255	3,54
US 92, 5 W	219777	772696	3,52
US 132 W	202569	676360	3,34
Termostático	258982	805245	3,11

4.2. POLIMERIZAÇÃO RADICALAR DE MMA EM MINIEMULSÃO EM BANHO TERMOSTÁTICO E BANHO DE ULTRASSOM

A técnica de polimerização em miniemulsão é uma técnica de polimerização em meio heterogêneo que permite a realização de reações em cadeia e em etapas, levando a formação de nanopartículas poliméricas através da polimerização de nanogotas estáveis de monômero. Miniemulsões são uma classe especial de emulsões que são estabilizadas contra a coalescência por um surfactante e contra a degradação difusional por um agente de pressão osmótica e são produzidas através de homogeneizadores de alta eficiência, que gera gotas estáveis e com estreita distribuição de tamanho de partículas, que podem variar de 50 a 500nm (CRESPY e LANDFESTER, 2010).

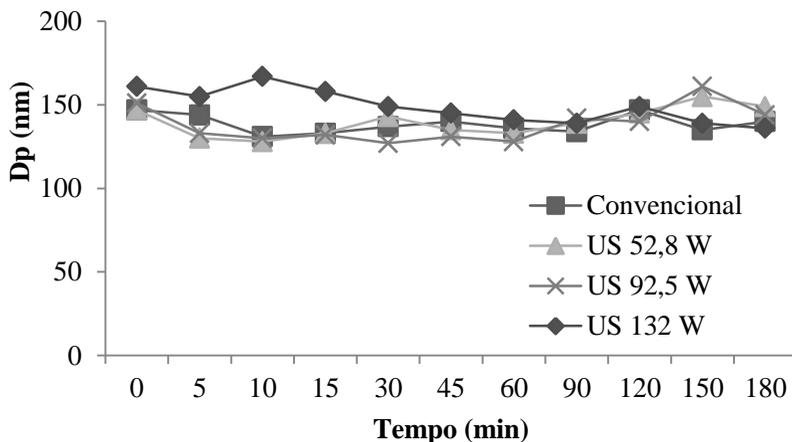
Neste item são descritos os resultados cinéticos da polimerização em miniemulsão de MMA em banho termostático e em banho de ultrassom nas potências de 52,8; 92,5 e 132 W, com reações realizadas a temperatura constante de 70°C. Na Figura 10 são apresentados os resultados de conversão das polimerizações de MMA em miniemulsão.

Figura 10 - Conversões das polymerizações de MMA em miniemulsão a 70°C em banho termostático e banho de ultrassom.



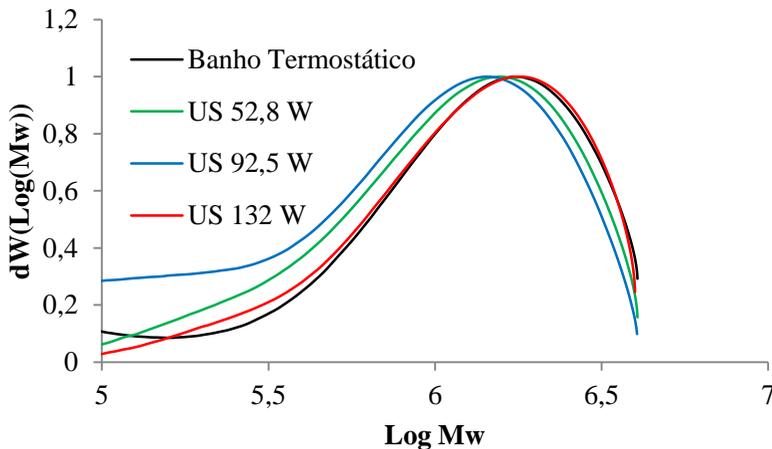
De acordo com os resultados apresentados na Figura 10, as reações realizadas com banho de ultrassom, com exceção da reação realizada a 132 W, tiveram uma velocidade de reação maior do que a obtida com banho termostático, principalmente nos tempos iniciais (até 15 minutos). O leve aumento na velocidade de reação nas reações US 52,8 W e US 92,5 W pode possivelmente ser explicado pelo diâmetro ligeiramente menor das gotas/partículas destas reações (em torno de 130 nm) em relação aos das reações US 132 W e em banho convencional (entre 140 e 160 nm), Figura 11. Quanto menor o diâmetro de partículas, maior o número destas e, conseqüentemente, maior a velocidade de polymerização, conforme mostrado por Costa et al., 2013. Estes resultados de D_p coincidem com os encontrados na literatura, como, por exemplo, no trabalho de Bernardy, no qual os autores sintetizaram nanocápsulas de PMMA/Miglyol 812 a 70°C e obtiveram diâmetros de partículas estáveis em torno de 150 nm (BERNARDY et al., 2009).

Figura 11 - Diâmetro médio das partículas de PMMA produzidas em miniemulsão a 70°C com banho termostático e banho de ultrassom.



Na Figura 12, podemos observar as distribuições das massas molares das amostras obtidas utilizando banho de ultrassom e banho termostático. Entre elas, a amostra produzida em banho de ultrassom a 132 W apresentou uma maior massa molar ponderal média (M_w) (1.945.448 g/mol) quando comparada com as amostras obtidas utilizando banho de ultrassom a 52,8 W (693.379 g/mol) e 92,5W (1.186.964 g/mol), sendo essa massa molar obtida utilizando banho de ultrassom a 132 W a que mais se assemelha a massa molar obtida para a amostra sintetizada utilizando banho termostático (1.625.714 g/mol).

Figura 12 - Massa molar do PMMA produzido via miniemulsão em banho termostático e banho de ultrassom a 70°C.



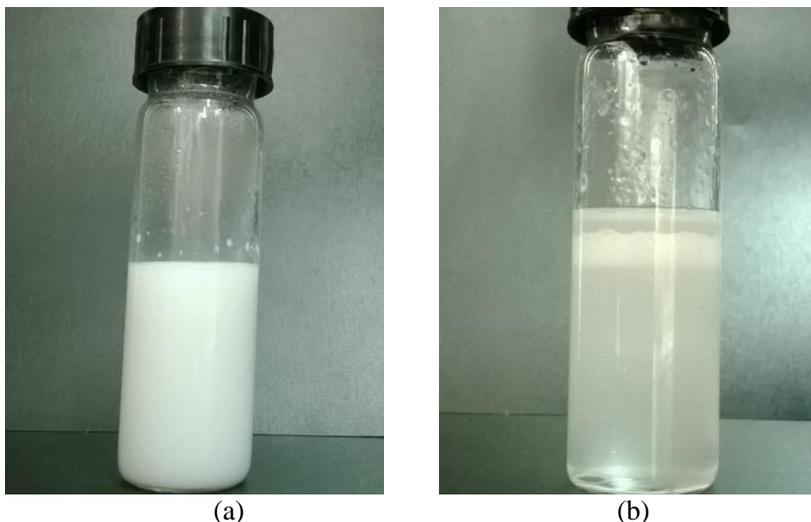
4.3. MINIEMULSÃO DE MMA PRODUZIDA COM O BANHO DE ULTRASSOM

O processo de polimerização em miniemulsão é um campo bastante novo e relativamente pouco abordado na área de polímeros. Os principais dispositivos utilizados para a produção de miniemulsões são dispersores de alto cisalhamento e homogeneizadores de alta pressão, incluindo ultrasonificador, microfluidizador e dispersor rotor-estator (ASUA, 2002; SCHORK et al., 2005). Não foi encontrado na literatura, até o presente momento, um método alternativo, que possibilite a produção de miniemulsões de um volume maior e em reatores fechados, possibilitando o uso de atmosfera inerte.

Na tentativa de encontrar um método alternativo para a produção de miniemulsões poliméricas, que atenda a essas demandas, o banho de ultrassom foi utilizado em substituição ao dispersor ultrassônico. As amostras foram preparadas seguindo o procedimento padrão, conforme descrito por BERNARDY, 2009. Após preparadas as macroemulsões, estas foram dispostas em tubos de vidro de 5 mm de diâmetro e submetidas ao banho de ultrassom, com o objetivo de formar miniemulsões estáveis com diâmetro de partículas menor que 500 nm. Para tanto, foi levado em consideração a potência do banho de ultrassom comparado com a potência do dispersor ultrassônico (132 W banho de ultrassom e 400 W dispersor ultrassônico).

Ao final dos experimentos verificou-se que em todas as potências avaliadas (52,8 W, 92,5 W e 132 W), o banho de ultrassom não conseguiu formar uma miniemulsão estável, sendo que após 10 minutos imersas no banho de ultrassom todas as amostras apresentavam separação de fases visíveis como ilustrado na Figura 13. Isso pode ser explicado pelo fato do banho de ultrassom apresentar uma menor potência que o dispersor ultrassônico, não sendo suficiente para gerar uma grande tensão de cisalhamento, que é responsável por romper as gotas de monômero em gotas cada vez menores, até a obtenção de partículas nanométricas.

Figura 13 - Comparação entre as miniemulsões obtidas em: (a) dispersor ultrassônico e (b) banho de ultrassom a 132 W.



4.4. POLIMERIZAÇÃO EM ETAPAS DE ISOSORBÍDEO E ADIPATO DE DIETILA COM CATÁLISE ENZIMÁTICA EM MASSA EM BANHO TERMOSTÁTICO E EM BANHO DE ULTRASSOM

Para o estudo da síntese de poli(adipato de isosorbila), reações de policondensação em massa foram conduzidas em banho termostático e banho de ultrassom. As condições experimentais utilizadas e as massas molares obtidas são apresentadas nas Tabelas 4 e 5:

Tabela 4 - Condições experimentais e valores de massa molar obtidos na síntese de poli(adipato de isosorbila) em massa com uso de banho termostático e banho de ultrassom (potência 132 W) a 80°C.

Tempo (min)	Banho Termostático 80°C			Banho Ultrassom 80°C		
	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	PdI	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	PdI
120	732	687	1,07	648	634	1,02
240	813	732	1,11	678	652	1,04
720	959	804	1,19	796	723	1,10
1440	1215	912	1,33	815	734	1,11
2880	1668	1013	1,65	1182	909	1,30
10080	1699	1093	1,55	2017	1694	1,19

Tabela 5 - Condições experimentais e valores de massa molar obtidos na síntese de poli(adipato de isosorbila) em massa com uso de banho termostático e banho de ultrassom (potência 132 W) a 85°C.

Tempo (min)	Banho Termostático 85°C			Banho Ultrassom 85°C		
	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	PdI	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	PdI
120	799	633	1,26	559	544	1,03
240	800	715	1,12	672	612	1,10
720	1000	916	1,09	805	675	1,19
1440	1175	1022	1,15	983	886	1,11
2880	1699	1115	1,52	1211	982	1,23
10080	1647	1099	1,50	1614	1514	1,07

O objetivo da utilização do banho de ultrassom nas reações de polimerização do isosorbídeo e do adipato de dietila foi tentar promover uma agitação mais eficiente do meio reacional, visando favorecer a transferência de calor e massa e aumentar a eficiência na retirada do subproduto etanol reduzindo também a competição entre as hidroxilas.

Como pode ser observado nas Tabelas 4 e 5, a policondensação em massa do poli(adipato de isosorbila) levou à obtenção de baixas massas molares ao final do tempo de reação. Isso se deve justamente ao aumento da viscosidade do meio reacional, dificultando a transferência de calor e massa, bem como a retirada do subproduto etanol do meio reacional.

Pode-se notar também que as massas molares dos polímeros produzidos em banho de ultrassom não foram maiores que as daqueles produzidos em banho termostático, com exceção da amostra obtida em banho de ultrassom a 80°C após 10080 min de reação, que apresentou a maior massa molar (2017 g/mol). Este resultado indica que de um modo geral o banho de ultrassom não foi eficaz para auxiliar na remoção do etanol. Entretanto, cabe mencionar que estes resultados estão de acordo com os obtidos por JUAIS, 2009, onde os autores obtiveram massas molares de 2100 g/mol em 7320 minutos de reação, com banho de óleo a 70°C, utilizando a enzima CAL-B e pressão reduzida e massa molar de 3800 g/mol em 10080 minutos de reação, com banho de óleo a 85°C em pressão ambiente.

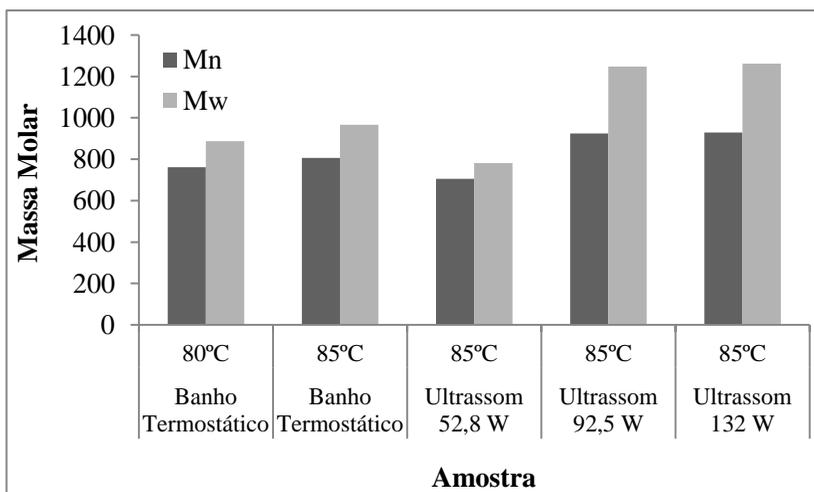
4.5. POLIMERIZAÇÃO EM ETAPAS DE ADIPATO DE ISOSORBILA E ADIPATO DE DIETILA COM CATÁLISE ENZIMÁTICA EM SOLUÇÃO EM BANHO TERMOSTÁTICO E EM BANHO DE ULTRASSOM

A biocatálise em sistemas orgânicos livres de água é um sistema de grande interesse para a síntese de precursores farmacêuticos como enantiômeros, moléculas quirais, isômeros e biopolímeros. No que diz respeito às reações enzimáticas em meio não aquoso, uma série de vantagens pode ser encontrada na literatura, como, por exemplo: o aumento da solubilidade de substratos e produtos apolares, o que acelera significativamente as taxas de reação global, reversão de equilíbrio termodinâmico em favor de síntese sobre a hidrólise, permitindo a ocorrência de reações geralmente não favorecidas em soluções aquosas (transesterificação, tioesterificação e aminólise), supressão de reações secundárias indesejadas dependentes de água, o que muitas vezes degradam os reagentes orgânicos comuns, e eliminação de contaminação microbiana na mistura de reação, além disso, tem sido relatado que ambientes não aquosos podem ser usados para estabilizar as conformações de enzimas que exibem propriedades catalíticas imprevisíveis (DORDICK, 1991; CASTRO e KNUBOVETS, 2003; TORRES e CASTRO, 2004; CASTILLO et al 2010).

Dentro desse contexto, nesta etapa do trabalho foram realizadas polimerizações em solução, com destilação azeotrópica, como uma forma de melhorar a cinética da produção de poli(adipato de isosorbila), pois essa técnica de polimerização possibilita a obtenção de viscosidades relativamente baixas durante a reação possibilitando a homogeneização completa do meio, facilitando a remoção do

subproduto etanol da reação, deslocando o equilíbrio reacional para o lado dos produtos. As reações foram realizadas a 80 e 85°C, todas com 48 horas de reação, sendo que o solvente evaporado foi sempre repostado mantendo a razão monômero:solvente constante, conforme descrito no item 3.2.4. Os dados de massas molares obtidas podem ser observados na Figura 14:

Figura 14 - Massas molares de poli(adipato de isosorbila) produzido em solução com destilação azeotrópica a 80 e 85°C, em 48 horas de reação.



Nas polimerizações em solução com destilação azeotrópica em banho termostático, os polímeros obtidos também não apresentaram aumento substancial na massa molar. As reações em banho de ultrassom a 92,5 W e a 132 W geraram massas molares médias ponderais um pouco maiores (1248 e 1261 g/mol respectivamente), indicando, que a utilização do banho de ultrassom conseguiu favorecer levemente a formação do produto nestas reações em solução. Um fato importante observado no decorrer destas reações foi que a temperatura de 85°C em banho de ultrassom a taxa de evaporação do solvente, medida pelo condensado formado, foi muito maior do que a evaporação na mesma condição de temperatura no banho termostático. Enquanto que no banho termostático a quantidade de solvente evaporado foi de média 5mL por dia, com o uso do banho de ultrassom a quantidade de solvente evaporada nas mesmas condições foi de 30 mL por dia. Portanto, uma provável causa desse aumento das massas molares se deve ao fato de

que as ondas de ultrassom promovem uma cavitação do meio, formando microbolhas de líquido que implodem ao chegar a um tamanho crítico. Ao ocasionar essas microimplosões, as ondas de ultrassom elevam a temperatura das microrregiões ao redor das bolhas, gerando um aumento na temperatura local, mas não causando grande alteração da temperatura global do meio. Esse movimento causado pela implosão das bolhas gera uma homogeneização no meio reacional, aumentando a transferência de calor e massa e favorecendo, neste caso, a remoção das moléculas de etanol, deslocando o equilíbrio da reação para o lado dos produtos. Os resultados encontrados neste trabalho ficaram abaixo dos obtidos por Juais e colaboradores (2009), onde os autores sintetizaram poli(adipato de isosorbila) em solução, com destilação azeotrópica, utilizando ciclohexano: benzeno (6:1) como solvente e enzima como catalisador, obtendo massas molares (M_w) de 6000 g/mol em 48 horas de reação e massas de até 32000 g/mol em sete dias de reação.

Uma possível explicação para essas massas molares menores pode ser que durante a polimerização via catálise enzimática ocorre o aparecimento de limitações difusionais conforme o polímero aumenta sua massa molar. Isso acontece porque a enzima deve gerar continuamente o intermediário acil-enzima por reações com a função éster terminal do polímero em formação e essa geração de intermediários decresce rapidamente à medida que aumenta a massa molar do polímero, porque a difusividade do material no sítio ativo da enzima decresce (SHELDON, 1996).

4.6. SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE POLI (URÉIA – URETANO) VIA POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO EM BANHO TERMOSTÁTICO E EM BANHO DE ULTRASSOM

A obtenção de nanopartículas de poli(uréia-uretano) via polimerização em miniemulsão tem atraído muita atenção nas últimas décadas devido ao seu uso em diferentes áreas como farmacêutica, médica e de cosméticos, principalmente como meio para liberação controlada de fármacos devido às suas excelentes propriedades físicas e de biocompatibilidade (TORINI et al., 2005; CRESPIY et al., 2007; ZANETTI-RAMOS et al., 2008; DING et al., 2011; GAUDIN e SINTES-ZYDOWICZ de 2011; VALERIO et al., 2013 (a e b)). Nesta seção, este trabalho tem como objetivo estudar a síntese de nanopartículas de poli (uréia – uretano) obtidas via polimerização em miniemulsão em banho termostático e banho de ultrassom com

diferentes potências (92,5 e 132 W) e temperaturas (50, 70 e 80 °C), além de avaliar o efeito da síntese da poli(uréia-uretano) com diferentes polióis.

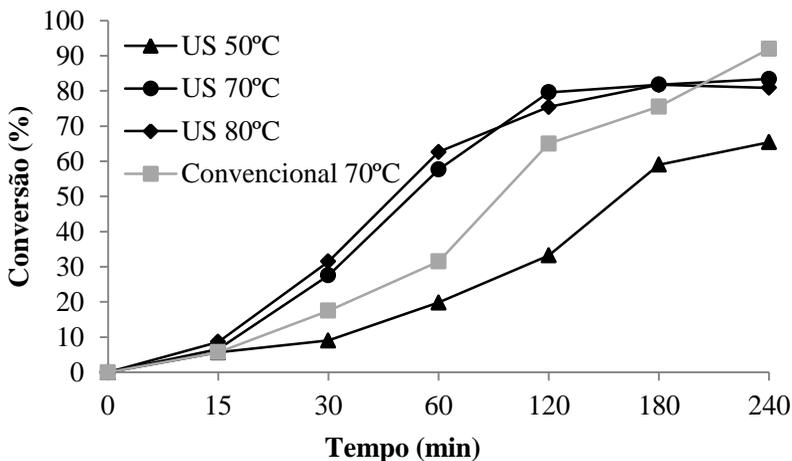
4.6.1. Influência da temperatura na síntese das nanopartículas de poli (uréia – uretano)

Inicialmente foi estudada a influência da temperatura na taxa de reação comparando os resultados obtidos em banho de ultrassom a diferentes temperaturas com os obtidos em banho termostático, conforme metodologia descrita por Valério et al 2013(a). Para estas reações, o índice NCO:OH foi mantido constante em todas as reações em 1,5:1. O poliol utilizado para o estudo da influência da temperatura foi óleo de mamona/PEG 400 na proporção de (9:1). Os resultados de conversão são apresentados na Figura 15.

Conforme observado na figura 15, as menores velocidades de reação foram obtidas a 50°C justificado pelo fato desta temperatura não causar uma mobilidade eficiente nas moléculas de monômero, dificultando o encontro dos grupos funcionais (NCO – OH), conforme já relatado na literatura (VALÉRIO et al., 2013 a e b). Já os resultados obtidos para as reações a 70°C em banho de ultrassom apresentaram uma taxa de reação superior às reações em banho termostático, principalmente a partir dos 15 minutos iniciais de reação. Esse aumento na taxa de reação pode ser justificado pelo efeito das ondas de ultrassom no meio reacional, pois essas causam uma tensão de cisalhamento, aumentando a transferência de calor e massa no interior do meio reacional, homogeneizando com maior eficiência a temperatura e promovendo uma agitação mais eficiente do meio reacional. Essa agitação pode ter ocasionado uma maior mobilidade das moléculas dos monômeros facilitando a reação entre os grupos funcionais.

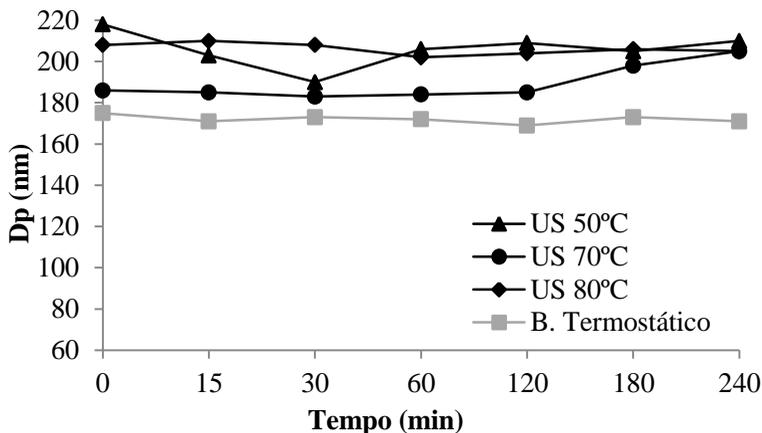
A velocidade da reação a 80°C não apresentou diferenças quando comparada a reação a 70°C e isso pode ser atribuído ao fato de que a 80°C ocorre um aumento das reações do isocianato com os grupos OH da água, com formação de uréia, o que afeta a estequiometria da reação e, assim, diminui ligeiramente a velocidade da reação, contrabalançando o efeito da temperatura mais elevada, como observado por Valerio et al. (2013a) para reações com aquecimento em banho termostático.

Figura 15 – Conversão das reações para síntese de poli(uréia-uretano) via polimerização em miniemulsão em banho termostático e banho de ultrassom em diferentes temperaturas e potência de ultrassom mantida constante em 132 W.



O diâmetro das nanopartículas de PU obtidas em diferentes temperaturas apresentou-se constante ao longo do tempo de reação, sendo que as amostras produzidas em banho termostático apresentaram um diâmetro de partículas levemente inferior (170 nm) às obtidas utilizando banho de ultrassom (200 nm), isso se deve ao fato do ultrassom promover a agitação do meio reacional, favorecendo o choque entre as gotas/partículas, resultando em maiores diâmetros de partículas. A evolução do diâmetro das nanopartículas pode ser observada na Figura 16:

Figura 16 - Diâmetro das nanopartículas de PU obtidas em banho termostático a 70°C e em banho de ultrassom (50, 70 e 80°C) a 132 W.



As massas molares das amostras obtidas utilizando banho de ultrassom a 132 W em diferentes temperaturas em comparação às mesmas reações obtidas em banho termostático a 70°C são apresentadas na Tabela 6, na qual pode ser observado que a amostra obtida em banho de ultrassom a 70°C apresentou uma massa molar superior à amostra obtida nas mesmas condições em banho termostático (19102 e 9020 g/mol, respectivamente).

Tabela 6 - Massas molares das nanopartículas de poli(uréia-uretano) obtidas em banho de ultrassom em comparação com as obtidas em banho termostático.

Temperatura	US 132 W			Termostático		
	Mw	Mn	PdI	Mw	Mn	PdI
50°C	10841	6987	1,55	-	-	-
70°C	19102	9488	2,01	9020	6472	1,39
80°C	9692	6552	1,48	-	-	-

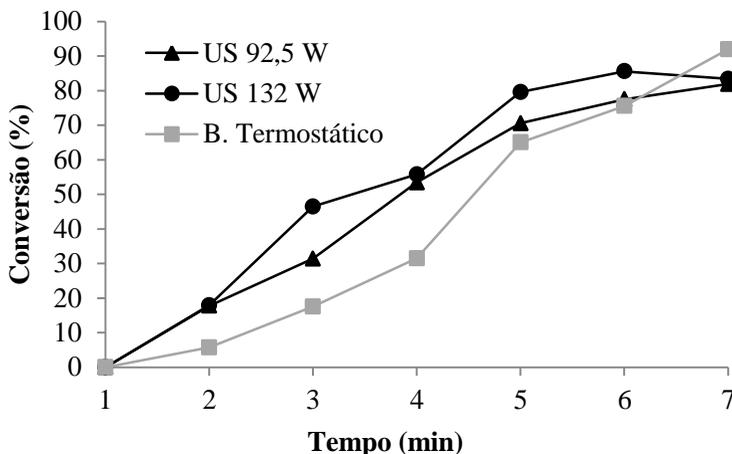
Uma possível explicação para essa diferença das massas molares a 70°C pode ser pelo fato de que as ondas de ultrassom provocam uma agitação no meio reacional e uma homogeneização mais eficiente da temperatura e essa homogeneização da temperatura e aumento na mobilidade das moléculas de monômero causado pelo cisalhamento imposto pelas ondas de ultrassom favorecem a reação dos grupamentos funcionais (NCO – OH), levando a uma polimerização mais eficiente, com conseqüente aumento da massa molar.

As diferenças entre as massas molares produzidas em banho de ultrassom na potência de 132 W a 50°C (10841 g/mol) e a 70°C (19102 g/mol) podem ser elucidadas pelo mesmo mecanismo descrito por Valério, 2013(a), que cita que elevando a temperatura reacional de 50°C para 70°C ocorre um aumento na mobilidade das cadeias dos monômeros, com conseqüente aumento na interação entre os grupos funcionais (NCO – OH) facilitando a formação de polímeros com massas molares mais elevadas. Conforme relatado por Valério, 2013(a), a temperatura de 70°C é alta o suficiente a ponto de favorecer a reação do isocianato com o polioliol, levando a uma formação de ligações uretano, mas não tão alta a ponto de ocasionar reações paralelas do grupo isocianato com água formando ligações uréia, levando a ocorrência de polímeros com menores massas molares. Já a 80°C ocorre uma diminuição na massa molar (9692 g/mol) e esta diminuição está relacionada com as reações paralelas do grupo isocianato com água formando ligações uréia, resultando em menores massas molares. Isto ocorre, pois a concentração de água na fase orgânica aumenta com o aumento da temperatura.

4.6.2. Influência da potência do ultrassom na taxa de reação e massas molares das nanopartículas de poli (uréia – uretano)

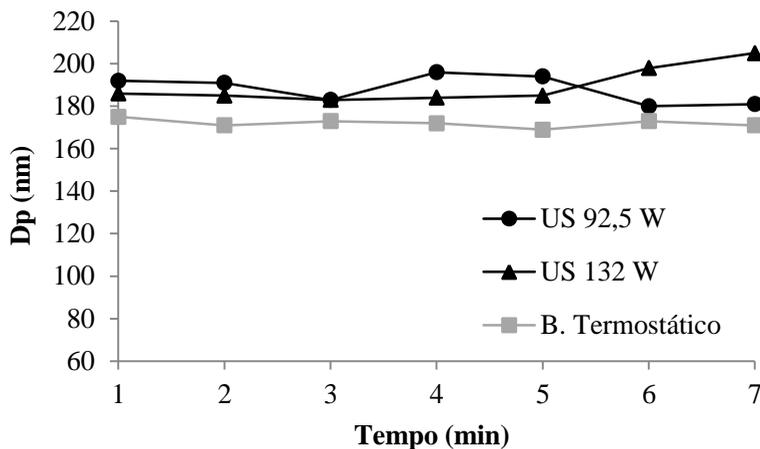
Partindo dos resultados de conversão obtidos em diferentes temperaturas, realizou-se um estudo da influência da potência de ultrassom na faixa de 92,5 a 132 W a 70°C. Os resultados podem ser observados na Figura 17.

Figura 17 - Conversão das reações para síntese de poli(uréia-uretano) via miniemulsão em banho termostático e banho de ultrassom em diferentes potências a 70 °C.



Conforme pode ser observado na Figura 17, as reações conduzidas em banho de ultrassom nas potências de 92,5 e 132 W apresentaram velocidades de reação superiores às obtidas em banho termostático. Isso pode ser justificado pelo mecanismo de ação das ondas de ultrassom que promovem uma agitação e cisalhamento no meio reacional facilitando a transferência de calor e massa, aumentando a mobilidade das cadeias e favorecendo as reações entre os grupos funcionais dos monômeros (NCO – OH).

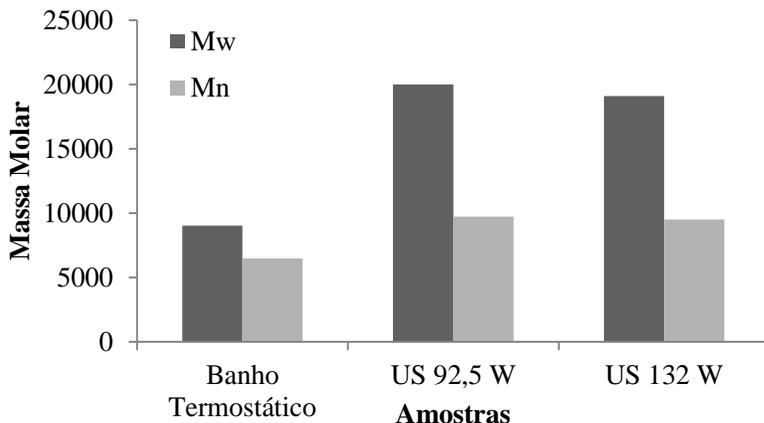
Figura 18 - Diâmetro das nanopartículas obtidas em banho de ultrassom a 92,5 e 132 W e em banho termostático a 70°C.



Os resultados de diâmetro das nanopartículas obtidas em diferentes potências de ultrassom (Figura 18) apresentaram um comportamento similar aos obtidos anteriormente para as reações com diferentes temperaturas com banho termostático e com o banho de ultrassom. A amostra obtida em banho termostático apresentou valores de D_p levemente inferiores aos obtidos em banho de ultrassom, mas os diâmetros de partículas permaneceram constantes na faixa de 170 a 190 nm.

Conforme pode ser observado na Figura 19, para todas as potências avaliadas o PU obtido via polimerização em miniemulsão em banho de ultrassom apresentou massas molares maiores em comparação as amostras obtidas em banho termostático. Esse aumento nas massas molares pode, mais uma vez, ser justificado pelo aumento na mobilidade das cadeias que o ultrassom causa, favorecendo as reações entre os grupos funcionais dos monômeros (NCO – OH).

Figura 19 - Massas molares das amostras de PU obtidas em banho termostático e em banho de ultrassom em diferentes potências a 70 °C.



4.6.3. Influência do tipo de polioli nas reações de polimerização para produção de nanopartículas de poli (uréia – uretano) em banho de ultrassom

No estudo da influência do tipo do polioli na síntese de PU conduzidas em banho de ultrassom, foram avaliados os polióis óleo de mamona/PEG 400, 1,6-hexanodiol, glicerol e óleo de mamona/PEG 1000. As reações foram conduzidas a 70°C, utilizando banho de ultrassom com potência de 132 W. As massas molares médias do polímero final são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Massas molares ponderais (Mw) e numéricas (Mn) médias do PU obtido com diferentes polióis.

Polioli	Banho	Mw	Mn	PdI
1,6-hexanodiol	US 132 W	6159	3539	1,74
Glicerol	US 132 W	*	*	*
Óleo de Mamona/PEG 400	US 132 W	19102	9488	2,01
Óleo de Mamona/PEG 1000	US 132 W	20654	9437	2,19

*Não dissolveu em THF

Conforme observado na Tabela 7 acima, quanto maior a cadeia do monômero utilizado, maior foi a massa molar do polímero resultante e

este efeito pode ser atribuído ao aumento do tamanho das unidades de repetição na cadeia de PU. Isso fica em evidência quando se substitui o 1,6-hexanodiol (massa molar 118 g/mol) pela mistura de óleo de mamona/PEG 400 e óleo de mamona/PEG 1000 como monômeros (massa molar 928/400 e 928/1000 g/mol, respectivamente). Já a diferença entre as massas molares das nanopartículas quando altera-se a massa molar do PEG não é grande e segue um comportamento semelhante ao encontrado por Valério, 2013(b), para reações em banho termostático convencional. Quando o glicerol foi utilizado como monômero, as nanopartículas de PU obtidas tornaram-se insolúveis em solvente orgânico, indicando uma possível formação de polímero reticulado devido à presença de três hidroxilas no glicerol.

5. CONCLUSÕES

Este trabalho abordou diferentes sistemas reacionais com base nas diferentes características envolvidas no processo de polimerização (polimerização em etapas, radicalar, enzimática, em massa e em solução), onde se buscou aliar a aplicação de ultrassonificação a processos de polimerização com diferentes mecanismos de polimerização.

Os resultados para a polimerização via radicais livre de metacrilato de metila indicaram que:

- O uso do banho de ultrassom na polimerização em massa e na polimerização via miniemulsão não apresentou um efeito pronunciado nas massas molares dos materiais obtidos;

- Não foi possível criar uma miniemulsão estável de MMA utilizando o banho de ultrassom em substituição ao desmembrador ultrassônico, provavelmente pelo fato do banho apresentar uma potência menor a do desmembrador ultrassônico.

Nas polimerizações em etapas de isosorbídeo com adipato de dietila catalisadas por enzima, pode-se concluir que:

- A policondensação em massa gerou massas molares baixas (massa molar ponderal média em torno de 1700 g/mol);

- O uso do banho de ultrassom não resultou em aumento da massa molar do polímero formado nas polimerizações em massa.

- Na policondensação em solução foram obtidas massas molares mais elevadas com o uso do banho de ultrassom, porém essas não foram superiores as obtidas na policondensação em massa;

- Finalmente, nas polimerizações em etapas para formação das nanopartículas de poli(uréia-uretano) utilizando a técnica de miniemulsão, pôde ser observado que o uso do banho de ultrassom levou a um aumento da taxa de reação e da massa molar;

- A temperatura influenciou diretamente as massas molares e a taxa de reação das nanopartículas de poli(uréia-uretano);

- A variação na potência do ultrassom alterou a taxa de reação, mas não alterou as massas molares e o tamanho das nanopartículas de poli(uréia-uretano) obtidas.

De uma forma geral, observando o efeito do banho de ultrassom nas reações de polimerização realizadas, pode-se concluir que este depende do mecanismo e da técnica de polimerização, podendo em alguns casos impactar positivamente a taxa de reação e as massas molares do polímero formado. Motrando-se, desta forma, como um método

eficiente, simples e barato para causar alterações desejáveis em determinados materiais poliméricos.

Levando em consideração que a aplicação de ultrassom na síntese de polímeros ainda é um campo relativamente novo, ainda existem muitos aspectos a serem estudados, alguns destes são listados a seguir nas sugestões para trabalhos futuros.

5.1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros pode-se citar:

- Avaliar o efeito da aplicação de ultrassom com diferentes frequências e com potências maiores para os sistemas poliméricos mencionados neste trabalho;

- Realizar reações de polimerização enzimática de isosorbídeo via miniemulsão interfacial;

- Prosseguir com as reações de policondensação de isosorbídeo e adipato de dietila em solução, até tempos maiores, como 10080 minutos, para poder comparar diretamente com resultados obtidos na literatura para reações com uso de banho convencional;

- Estudar a síntese do poli(adipato de isosorbila) utilizando catalisador químico com o uso do banho de ultrassom;

- Estudar a atividade residual da enzima após as polimerizações do isosorbídeo com adipato de dietila;

- Realizar análises de FTIR para confirmar a formação das ligações uréia-uretano nos poliuretanos produzidos.

REFERÊNCIAS

AL-ZUHAIR S.; RAMACHANDRAN K. B.; HASAN M. Kinetics of the enzymatic hydrolysis of palm oil by lipase. *Process Biochemistry*. v. 38, p. 1155–1163, 2002.

ARAÚJO, P.H.H. Distribuição de Tamanho de Partícula em Sistemas Heterogêneos de Polimerização. Tese de Doutorado em Engenharia Química, Programa de Engenharia Química /COPPE – UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, p.273, 1999.

ARMITAGE, P.D.; HILL, S.; JOHNSON, A.F.; MYKYTIUK, J.; TURNER, J.M.C. Bulk polymerization of methyl methacrylate: Part I: some kinetic and modelling considerations for isothermal reactions. *Polymer*, v. 29, 1988.

ARSHADY, R. Suspension, emulsion, and dispersion polymerization: A methodological survey. *Colloid and Polymer Science*, v. 270, p 717-732, 1992.

ASTM D-2572, Standard Test Method for isocyanate Groups in Urethane Materials or Prepolymers, (2003).

ASUA, J. M; Miniemulsion Polymerization, *Progress in Polymer Science*, v.27, p.1283–1346, 2002.

BABICZ, I.; LEITE, S. G. F.; DE SOUZA, R. O. M. A.; ANTUNES, O. A. C. Lipase-catalyzed diacyl glycerol production under sonochemical irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 17, n. 1, p. 4–6, 2010.

BARBOSA, J.C.S.; SERRA, A.A., Ultra-som (I): influencia do ultra-som na química. *Química Nova*, v. 14, p. 302-316, 1992.

BARRÉRE, M.; LANDFESTER, K. High Molecular Weight Polyurethane and Polymer Hybrid Particles in Aqueous Miniemulsion. *Macromolecules*. 36, 5119-5125, 2003.

BASKAR, G; LANDFESTER, K; ANTONIETTI, M. Comblike Polymers with Octadecyl Side Chain and Carboxyl Functional Sites: Scope for Efficient Use in Miniemulsion Polymerization, *Macromolecules*, v.33, p. 9228-9232, 2000.

BECHTOLD, N.; TIARKS, F.; WILLERT, M.; LANDFESTER, K.; ANTONIETTI, M. Miniemulsion PolymeRization: Applications and New Materials. *Macromol. Symp.*, v.151, p. 549-555, 2000.

BERNARDY, N. Estudo cinético da polimerização em miniemulsão visando a nanoencapsulação da quercetina. Dissertação de mestrado em engenharia química. Departamento de Eng. Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

BEZBRADICA D.; MIJIN D.; SILER-MARINKOVIC S.; KNEZEVIC Z. The *Candida rugosa* lipase catalyzed synthesis of amyl isobutyrate in organic solvent and solvent-free system: a kinetic study. *J. Mol. Catal. B: Enzyme*, v. 38, p. 11– 16, 2006.

BOLDYREV, V. V. Mechanochemistry and sonochemistry. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 2, p. 143-145, 1995.

BOVEY, F. A; KOLTHOFF, I. M; MEDALIA, A.I; MEEHAN, E. J. Emulsion polymerization. New York: Interscience Publishers; 1965.

BRADLEY, M.A.; PRESCOTT, S.W.; SCHOONBROOD, H.A.S; LANDFESTER, K.; GRIESER, F. Miniemulsion Copolymerization of Methyl Methacrylate and Butyl Acrylate by Ultrasonic Initiation. *Macromolecules*, v. 38, p. 6346-6351, 2005.

BRAGINSKAYA, F.I.; ZAITZAVA, E.A.; ZORNA, O.M.; POLTRAK, O.M.; CHUKRAI, E.S.; DUNN, F. Low intensity ultrasonic effects on yeast hexokinase. *Radiation and Environmental Biophysics*, v.29, p.47-56, 1990.

BRANDENBURG, C.J., HAYES, R.A. Process to produce Polyesterses wich Incorporate isosorbide. (Du Pont). US 6,818, 730 USA 2004.

BRAUN, D. BERGMANN, M. Polymers from 1,4:3,6-dianhydrosorbitol. *J. Prakt. Chem.* 1992, v. 334 (4), p. 298, 1992.

BRITO, G. F; AGRAWAL,P; ARAÚJO,E. M; MÉLO J. A. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.6.2, p. 127-139, 2011.

CAPEK, I; CHERN, C.S. Radical Polymerization in Direct Mini-Emulsion Systems, *Advances in Polymer Science*, v.155, 2001.

CARRAHER, C. E. *Polymer Chemistry: An Introduction*, 4th Ed., Marcel Dekker, NY: 1996.

CASTILLO, B.; DELGADO, Y., BARLETTA, G., GRIEBENOW, K. Enantioselective Transesterification Catalysis by Nanosized Serine Protease Subtilisin Carlsberg Particles in Tetrahydrofuran. *Tetrahedron*, v. 12, p. 2175 – 2180, 2010.

CASTRO G, R.; KNUBOVETS T. Homogeneous biocatalysis in organic solvents and water-organic mixtures. *Crit Rev Biotechnol.*; v. 23, p. 195 – 231, 2003.

CELEBI, O.; LEE, C.H.; LIN, Y.; MCGRATH, J.E.; RIFFLE, J.S. Synthesis and characterization of polyoxazoline–polysulfone triblock copolymers. *Polymer*, v. 52, p. 4718–4726, 2011.

CHELIKANI R, KIM YH, YOON DY, KIM DS: Enzymatic polymerization of natural anacardic acid and antibiofouling effects of polyanacardic acid coatings. *Applied Biochemistry Biotechnology*, v. 157, p. 263-277, 2009.

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

CLAYDEN, J., GREEVES, N.; WARREN, S. *Organic chemistry*, Oxford University Press p. 1450–1466, 2000.

CO, C.C.; DE VRIES, R.; KALER E. Microemulsion Polymerization. 3. Molecular Weight and Particle Size Distribution. *Macromolecules*, v. 34, p. 3245-3254, 2001.

COLMÁN, M. M. E; MOREIRA, R. P. M; AMARAL, M; ARAÚJO, P. H. H; SAYER, C. Incorporation of PMMA and PS in Styrene and Methyl methacrylate Miniemulsion Homopolymerization, *Macromol. Symp*, v. 299/300, p. 41–47, 2011.

COMPTON, R. G. Mechanism and Kinetics of Addition Polymerizations. *Comprehensive Chemical Kinetics*, v. 31, p. 11-26, 1992.

COSTA, C, TIMMERMANN, S. A. S.; PINTO, J.C.; ARAÚJO, P.H.H.; SAYER, C. Compartmentalization Effects on Miniemulsion Polymerization with Oil-Soluble Initiator. *Macromolecular Reaction Engineering*. v. 7, p 221 – 231, 2013.

COSTA, C; SANTOS, A. F; FORTUNY, M; ARAÚJO, P. H. H; SAYER, C. Kinetic advantages of using microwaves in the emulsion polymerization of MMA, *Materials Science and Engineering*, v.29, p. 415–419, 2009.

COSTA, M.R.P.F.N. Step-Growth and Ring-Opening Polymerization Reference. Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, 2013.

CRESPY, D.; LANDFESTER, K. Miniemulsion polymerization as a versatile tool for the synthesis of functionalized polymers. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, v. 6, p. 1132–1148, 2010.

CRESPY, D.; STARK, M.; HOFFMANN-RICHTER, C.; ZIENER, U.; LANDFESTER, K. Polymeric Nanoreactors for Hydrophilic Reagents Synthesized by Interfacial Polycondensation on Miniemulsion Droplets. *Macromolecules*, 40, p.3122 2007.

DALLA VECCHIA, R; NASCIMENTO, M.G; SOLDI, V. Aplicações Sintéticas de lipases imobilizadas em polímeros. *Química Nova*, v. 27(4), p. 623, 2004.

DARABOINA, N.; MADRAS, G. Kinetics of the ultrasonic degradation of poly (alkyl methacrylates). *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 16, p. 273 – 279, 2009.

DEMIR, K.D.; KISKAN, B.; AYDOGAN, B.; YAGCI, Y. Thermally curable main-chain benzoxazine prepolymers via polycondensation route. *Reactive and Functional Polymers*, v. 73, p. 346–359, 2013.

DING, M.; HE, X.; WANG, Z.; LI, J.; TAN, H.; DENG, H.; FU, Q.; GUC, Q. Cellular uptake of polyurethane nanocarriers mediated by gemini quaternary ammonium. *Biomaterials*, v.32, p. 9515-9524, 2011.

DORDICK, J.S. Principles and Applications of Non-Aqueous Enzymology. In: *Applied Biocatalysis*, J. S. Dordick (Ed.), Marcel Dekker Inc., New York, p. 1 – 53, 1991.

EXECUTIVE STEERING COMMITTEE, Renewables Vision 2020. The Technology Roadmap for Plant/Crop-Based Renewable Resources 2020. Washington, DC: U.S. Department of Energy. DOE/GO – 10099-706, 1999.

FENOUILLOT, F; ROSSEAU, A; COLOMINES, G; SAINT-LOUP, R; PASCAULT, J.P. Polymers from renewable 1,4:3,6-dianhydrohexitols (isosorbide, isomannide and isoidide): A review. *Progress in Polymer Science* v. 35 p. 578–622, 2009.

FICHA TÉCNICA SONIC DISMEMBRATOR – FISCHER SCIENTIFIC.

[http://iris.fishersci.ca/LitRepo.nsf/0/B9DD48D7258D30A5852577D50065244F/\\$file/SonicDismembratorBrochure-ThermoFisher2010.pdf](http://iris.fishersci.ca/LitRepo.nsf/0/B9DD48D7258D30A5852577D50065244F/$file/SonicDismembratorBrochure-ThermoFisher2010.pdf)

FLOSDORF, E. W.; CHAMBERS, L. A. The Chemical Action of Audible Sound. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 55, p. 3051, 1933.

FREIFELDER, D.; DAVISON, P.F. Physicochemical Studies on the Reaction between Formaldehyde and DNA. *Biophys Journal*, v. 3, p. 49–63, 1963.

GANDINI, A.; BELGACEM, M. N. The State of the Art of Polymers from Renewable Resources. *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics*. A volume in *Plastics Design Library*, p. 71–85, 2013.

GARCÍA-CHÁVEZ, K.I.; HERNÁNDEZ-ESCOBAR, C.A.; FLORES-GALLARDO, S.G.; SORIANO-CORRAL, F.; SAUCEDO-SALAZAR, E.; ZARAGOZA-CONTRERAS, A. Morphology and thermal properties of clay/PMMA nanocomposites obtained by miniemulsion polymerization. *Micron*, v. 49, p. 21–27, 2013.

GAUDIN, F.; SINTES-ZYDOWICZ, N. Core-shell biocompatible polyurethane nanocapsules obtained by interfacial step polymerisation in miniemulsion. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 331, 133–142, 2008.

GAUDIN, F.; SINTES-ZYDOWICZ, N. Poly(urethane-urea) nanocapsules prepared by interfacial step polymerization in miniemulsion. The droplet size: A key-factor for the molecular and thermal characteristics of the polymeric membrane of the nanocapsules. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects.* v, 384, 698–712, 2011.

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

HA, S.H.; HIEP, N.M.; KOO, Y. Enhanced Production of Fructose Palmitate by Lipase-catalyzed Esterification in Ionic Liquids. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, v.15, p.126-130, 2010.

HAGENSON, L. C.; DORAISWAMY, L. K. Comparison of the effects of ultrasound and mechanical agitation on a reacting solid-liquid system. *Chemical Engineering Science*, v.53, p.131-148, 1998.

INOUE, K S.T.. Functional dendrimers, hyperbranched and star polymers. *Progress in Polymer Science*, v. 25, p. 453–571, 2000.

JENKINS, A. D.; KRATOCHVÍL, P.; STEPTO, R. F. T.; SUTER, U. W. Glossary of basic terms in polymer science. *Pure & Appl. Chem.*, v. 68, p. 2287-2311, 1996.

JENKINS, V. F; MOTT, A. WICKER, R. J. Unsaturated polyesters and coatings therefrom. GB 927786. Pat., 1963.

JUAIS, D. Produção de polímeros derivados de fontes renováveis via catálise enzimática. Dissertação de mestrado. Programa de pós-graduação em Química. Universidade de São Paulo - USP, São Paulo, 2009.

JUAIS, D., NAVES, A.F., LI, C., GROSS, R.A., CATALANI, L.H. Isosorbide Polyesters from Enzymatic Catalyses. *Macromolecules*, v. 43, p. 10315-10319, 2010.

KATO M, TOSHIMA K, MATSUMURA S: Direct enzymatic synthesis of a polyester with free pendant mercapto groups. *Biomacromolecules*, v. 10, p. 366-373, 2009.

KLIMA, J.; BERNARD, C.; DEGRAND, C. Sonoelectrochemistry: Effects of ultrasound on voltammetric measurements at a solid electrode. *Journal of electroanalytical Chemistry*, v. 367, p. 297-300, 1994.

KOBAYASHI, S. Enzymatic Polymerization. *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, p. 217–237, 2012.

KOBAYASHI, S. Recent developments in lipase-catalyzed synthesis of polyesters. *Macromol Rapid Commun*, v. 30, p. 237-266, 2009.

KODA, S.; MORI, H.; MATSUMOTO, K.; NOMURA, H. Ultrasonic degradation of water soluble polymers. *Polymer*, v.3, p 30 – 35, 1993.

KORN, M.; ANDRADE, M. V. A. S.; BORGES, S. S. Procedimentos analíticos assistidos por ultrassom. *Revista Analytica*, n. 3, p. 34-39, 2003.

KRICHELDORF, H.R.; CHATTI, S.; SCHWARZ, G.; KRUEGER, R.P. Macrocycles 27: cyclic aliphatic polyesters of isosorbide. *Journal of Polym Science Part A Polym. Chem.*, v. 41, p. 3414 – 3424, 2003.

KRUUS, P.; PATRABOY, T. J. Initiation of polymerization with ultrasound in methyl methacrylate. *Phys. Chem.*, v. 89, p. 3379 – 3384, 1985.

LANDFESTER, K. Miniemulsion Polymerization and the Structure of Polymer and Hybrid Nanoparticles, *Angew. Chem. Int.*, v.48, p.4488 – 4507, 2009.

LANDFESTER, K. Synthesis of Colloidal Particles in Miniemulsions, *Annu. Rev. Matter. Res.*, v. 36, p. 231 – 279, 2006.

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

LEE, S.H.; NGUYEN, H.M.; KOO, Y.M.; HA, S.H. Ultrasound-enhanced lipase activity in the synthesis of sugar ester using ionic liquids. *Process Biochemistry*, v.43, p. 1009-1012, 2008.

LIU, Y.; JIN, Q.; SHAN, L.; LIU, Y.; SHEN, W.; WANG, X., The effect of ultrasound on lipase-catalyzed hydrolysis of soy oil in solvent-free system. *Ultrasonics Sonochemistry*, v.15, p. 402-407, 2008.

LORENZINI, C.; RENARD, E.; BENSEMHOUN, J.; BABINOT, J.; VERSACE, D.L.; LANGLOIS, V. High glass transition temperature bio-based copolyesters from poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and isosorbide. *Reactive and Functional Polymers*, v. 73, p. 1656–1661, 2013.

MACHADO, F.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Uma Revisão Sobre os Processos de Polimerização em Suspensão. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 17, p. 166-179, 2007.

MAIA, D.J.; DEPAOLI, M.A.; ALVES, O.L., Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. *Química Nova*, v. 23, p. 204-215, 2000.

MALHOTRA, S.V; KUMAR, V. E; JAFFE, M. Corn-Based Chemistry and its Applications. *The Bridge*. V. 37 (4), p. 17, 2007.

MARTINES, M.A.U.; DAVOLOS, M.R.; JAFELICCI JÚNIOR, M.J., O efeito do ultrassom em reações químicas. *Química Nova*, v. 23, p. 251-256, 2000.

MASON T.G.; WILKING J.N.; MELESON K.; CHANG C.B.; GRAVES S.M. Nanoemulsions: formation, structure, and physical properties, *Journal of Physics: Condensed Matter*, v.18, p. 635-666, 2006.

MASON, T.J. Developments in ultrasound – non-medical. *Progress in Biophysics and Molecular Biology*, v. 93, p. 166-175, 2007.

MITTAL, V. *Miniemulsion Polymerization Technology*. Germany: Scrivener Publishing, 2010.

MIZUKOSHI, Y.; NAKAMURA, H.; BANDOW, H.; MAEDA, Y.; NAGATA, Y. Sonolysis of organic liquid: effect of vapour pressure and evaporation rate. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 6, p. 203-209, 1999.

ODIAN, G. *Principles of Polymerization*. 4ª. edição. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2004.

OKADA, M.; OKADA, Y.; AOI, K. Synthesis and degradabilities of polyesters from 1,4:3,6-dianhydrohexitols and aliphatic dicarboxylic acids. *Journal of Polym Science Part A Polym. Chem.*, v. 33, p. 2813 – 2820, 1995.

OKADA, M.; TSUNODA, K.; TACHIKAWA, K.; AOI, K. Biodegradable polymers based on renewable resources. IV. Enzymatic degradation of polyesters composed of 1,4:3,6-dianhydro-d-glucitol and aliphatic dicarboxylic acid moieties. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 77, p. 338 – 346, 2000.

O'SHEA, J.M.; BRADBURY, J.H. The effect of ultrasonic irradiation on proteins. *Aust. J. Biol. Sci.*, v. 26, p. 583 – 590, 1972.

OUZINEB, K; LORD, C; LESAUZE, N; GRAILLAT, C; TANGUY, P.A; MCKENNA, T. Homogenisation devices for the production of miniemulsions, *Chemistry. Engineering. Science*, v. 61, p. 2994-3000, 2006.

PANLAWAN, P.; LUANGTHONGKAM, P.; WIEMANN, O.L.; MARIE, V.S.E.; DURAND, A.; INPRAKHON, P. Lipase-catalyzed interfacial polymerization of ω -pentadecalactone in aqueous biphasic medium: A mechanistic study. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, v. 88, p. 69–76, 2013.

PATIST A.; BATES D. Ultrasonic innovations in the food industry: from the laboratory to commercial production. *Innovation Food Science Emerg*, v. 9, p. 147–154, 2008.

POOJARI, Y.; PALSULE, A.S.; CAI, M.; CLARSON, S.J.; GROSS, R.A. Synthesis of organosiloxane copolymers using enzymatic polyesterification. *European Polymer Journal*, v. 44, p. 4139-4145, 2008.

PRICE G.J; LENZ E. J; ANSELL C.W.G. The effect of high-intensity ultrasound on the ring- opening polymerisation of cyclic lactones. *European Polymer Journal*, v. 38, p. 1753–1760, 2002.

PRICE, G. J.; WALLACE, E. N.; PATEL, A. M. Ultrasonically Assisted Synthesis of Silicon-containing Polymers. *Special Publication - Royal Society Of Chemistry*, v. 166, p. 147-155, 1995.

PRICE, G.J.; WALLACE E.N.; PATEL A.M. In silicon containig polymers. RG JONES ED., ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, CAMBRIDGE, UK, p. 47, 1995.

RASO, J.; MANAS, P.; PAGÁN, R.; SALA, F.J., Influence of different factors on the output power transferred into medium by ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, v.5, p.157-162, 1999.

ROGERS, M. E.; LONG, T. E. TURNERS, S. R. *Synthetic methods in step-growth polymers*. Wiley-Interscience, p.1-16, 2003.

ROONEY D.; WEATHERLEY L. R. The effect of reaction conditions upon lipase catalysed hydrolysis of high oleate sunflower oil in a stirred liquid–liquid reactor. *Process. Biochemistry*. v. 36, p. 947–953, 2001.

RUDIN, A.; CHOI, P. *Step-Growth Polymerizations. The Elements of Polymer Science & Engineering* 3rded, p. 305-339, 2013.

SADLER, J.M.; TOULAN, F.R.; NGUYEN,A.T.; KAYEA, R.V.; ZIAEE, S.; PALMESE, G.T.; LA SCALA, J.J. Isosorbide as the structural component of bio-based unsaturated polyesters for use as thermosetting resins. *Carbohydrate Polymers*, v. 100, p. 97–106, 2014.

SALAMONE, J.C. *Concise Polymeric Materials Encyclopedia*. CRC Press, p. 1373, 1998.

SANKAR K.; RAJENDRAN V. Ultrasound assisted free radical polymerization of glycidyl methacrylate by a new disite phase-transfer catalyst system: A kinetic study. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 19, p. 1205–1212, 2012.

SAYER, C. Modelagem e Controle de Sistemas de Polimerização em Emulsão, Tese de Doutorado em Engenharia Química,/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1999.

SAYER, C; ARAÚJO, P. H. H. Synthesis of Polymer Particles with Core-Shell Morphologies. In: MITTAL, V. Advanced Polymer Nanoparticles: Synthesis and Surface Modifications. Londres: Taylor & Francis Group, CRC Press, p. 29-59, 2010.

SCHORK, F. J; LUO, Y; SMULDERS, W; RUSSUM, J. P; BUTTÉ, A; FONTENOT, K; Miniemulsion Polymerization, Adv. Polymer. Science, v. 175, p. 129 – 255, 2005.

SHA, K.; LI, D.; LI, Y.; ZHANG, B.; WANG, J. The chemoenzymatic synthesis of a novel CBABC-type pentablock copolymer and its self-assembled “crew-cut” aggregation. *Macromolecules*, v.41, p. 361-371, 2008.

SHAHIDI, F. Bailey's industrial oil and fat products: industrial and nonedible products from oils and fats. Wiley. 520p, 2005.

SHELDON, R.A. Large-Scale enzymatic conversions in non-aqueous media. [Book Appendix]A.M.P Koskinen e A.M klibanov. *Enzymatic Reactions In Organic media*. Glasglow Blackie Academic & Professional, 1996.

SLOMKOWSKI, S.; ALEMÁN, J.V.; GILBERT, R.G.; HESS, M.; HORIE, K.; JONES, R.G.; KUBISA, P.; MEISEL, I.; W.; PENCZEK, S.; STEPTO, R.F.T. Terminology of polymers and polymerization processes in dispersed systems. *Pure Appl. Chem.*, v. 83, p. 2229–2259, 2011.

SMITH, W.; HASHEMI, J. Foundations of Materials Science and Engineering. McGraw-Hill Science/Engineering/Math; 5 edition,2009.

SOUTO, E. B.; SEVERINO, P.; SANTANA, M. H. A. Preparação de Nanopartículas Poliméricas a partir da Polimerização de Monômeros - Parte I. *Polímeros*. 22, p.96-100 2012.

STEVENS, M. P. *Polymer Chemistry: An Introduction*. Oxford University Press, 1999.

STROSS, P; HEMMER, R. 1,4:3,6 – Dianhydrohexitol. *Advanced Carbohydrate Chemistry and Biochemistry* v. 49 p. 93, 1991.

SUSLICK, K. S.; PRICE, G. J. Applications of ultrasound to materials chemistry. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, v. 29, p. 295 – 326, 1999.

SUSLICK, K.S. *Ultrasound: Its Chemical, Physical and Biological Effects*, VCH Publishers, New York, 1988.

TAN, T.T.Y.; LIU, S. ; ZHANG, Y.; HAN, M.; SELVAN, S.T. Microemulsion Preparative Methods (Overview), Amsterdam, p. 399-441,2011.

TARAKANOV, O.G.; KONDRATEVA, L.N. Interaction between polyoxypropylene glycol hydroperoxides and urethanes and ureas. *Polymer Science U.S.S.R.*, v.14, p. 898–903, 1972.

THIEM, J. LÜDERS, H. Condensation Reactions. Synthesis of Polyterephthalates Derived from Dianhydrohexitols. *Polym. Bull*, v 11, p. 365, 1964.

TINKOV, S.; BEKEREDJIAN, R.; WINTER, G.; COESTER, C. Microbubbles as Ultrasound Triggered Drug Carriers. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, v. 98, p.1935-1961, 2009.

TORINI, L.; ARGILLIER, J. F. AND ZYDOWICZ, N. Interfacial Polycondensation Encapsulation in Miniemulsion. *Macromolecules*. v. 38, p. 3225-3236, 2005.

TORRES, S., CASTRO, G. R. Non-Aqueous Biocatalysis, *Food Technol. Biotechnol.* V. 42 p. 271–277, 2004.

TSURU, T.; SASAKI, S.; KAMADA, T.; SHINTANI, T.; OHARA, T.; NAGASAWA, H.; NISHIDA, K.; KANEZASHI, M.; YOSHIOKA, T. Multilayered polyamide membranes by spray-assisted 2-step interfacial polymerization for increased performance of trimesoyl chloride (TMC)/m-phenylenediamine (MPD)-derived polyamide membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 446, p. 504–512, 2013.

UPPENBERG, J.; OHMER, N.; NORIN, M.; HULT, K.; KLEYWEGT, G. J.; PATKAR, S.; WAAGEN, V.; ANTHOMEN, T.; JONES, E T. A.

Crystallographic and Molecular-Modeling Studies of Lipase B from *Candida antarctica* Reveal a Stereospecificity Pocket for Secondary Alcohols. *Biochemistry*, v. 34, p. 16838-16851, 1995.

UYAMA, H. Artificial polymeric flavonoids: synthesis and applications. *Macromolecules Bioscience*, v. 7, p. 410-422, 2007.

UYAMA, H. Enzymatic polymerization. *Future Directions in Biocatalysis* p. 205-251, 2007.

VALÉRIO, A.; ARAÚJO, P.H.H.; SAYER, C. Preparation of poly(urethane-urea) nanoparticles containing açai oil by miniemulsion polymerization. *Polímeros*, vol. 23, n. 4, p. 451-455, 2013. (a)

VALÉRIO, A.; DA ROCHA, S. R. P.; ARAÚJO, P. H. H.; SAYER, C. Degradable polyurethane nanoparticles containing vegetable oils. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* V. 115, 2013. (b)

VAN DER MEULEN, I.; DE GEUS, M.; ANTHEUNIS, H.; DEUMENS, R.; JOOSTEN, E.A.J.; KONING, C.E.; HEISE, A. Polymers from functional macrolactones as potential biomaterials: enzymatic ring opening polymerization, biodegradation, and biocompatibility. *Biomacromolecules* v. 9, p. 3404-3410, 2008.

VARMA, R.S. Solvent-free organic syntheses using supported reagents and microwave irradiation. *Green Chemistry*, v.1, p.43-55, 1999.

VIVALDO-LIMA, E.; WOOD, P.; HAMIELEC, A. An Updated Review on Suspension Polymerization. *Ind. Eng. Chem.*, p. 939-965, 1997.

XIAO, Y. M.; WU, Q.; CAIA, Y.; LIN, X. Ultrasound-accelerated enzymatic synthesis of sugar esters in nonaqueous solvents. *Carbohydrate Research*, v. 340, p. 2097-2103, 2005.

YACHMENEV, V.; CONDON, B.; KLASSON, T. Acceleration of the Enzymatic Hydrolysis of Corn Stover and Sugar Cane Bagasse Celluloses by Low Intensity Uniform Ultrasound. *Journal of Biobased Mater Bioenergy*, v.3, p.25-31, 2009.

YOUNG, R. J.; LOVELL, P. A. Introduction to Polymers, Chapman & Hall, London, p. 15, 1991.

YU, D.; LI TIAN; HAO WU; SONG WANG; YE WANG; DONGXIAO MA; XUEXUN FANG. Ultrasonic irradiation with vibration for biodiesel production from soybean oil by Novozym 435. *Process Biochemistry*, v. 45, p.519–525, 2010.

ZANETTI-RAMOS, B. G.; LEMOS-SENNA, E.; CRAMAIL, H.; CLOUTET, E.; BORSALI, R.; SOLDI, V. The role of surfactant in the miniemulsion polymerization of biodegradable polyurethane nanoparticles. *Materials Science & Engineering. C, Biomimetic materials, sensors and systems* 28(4): 526-531, 2008.

ZHANG, L.; ZHAO, W.; CHEN, H.; CUI, Y. Enzymatic synthesis of phenol polymer and its functionalization. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, v. 87, p. 30-36, 2013.

ZHANG, M.; JUNE, S.M.; LONG, T.E. Principles of Step-Growth Polymerization (Polycondensation and Polyaddition) *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, v. 5, p.7-47, 2012.

ZHANG, Q.; SHI, Y.; ZHAN, X.; CHEN, F. In situ miniemulsion polymerization for waterborne polyurethanes: Kinetics and modeling of interfacial hydrolysis of isocyanate. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 393(0): 17-26, 2012.

ZHENG, M.M.; WANG,L.; HUANG, F.; DONG, L.; GUO, P.; DENG,Q.; LI,W.; ZHENG, C. Ultrasonic pretreatment for lipase-catalyzed synthesis of phytosterol esters with different acyl donors. *Ultrasonics Sonochemistry*, v.19, p. 1015-1020, 2012.