

Cristian de Oliveira Romera

**POLIMERIZAÇÃO DE ÓLEO DE LINHAÇA VIA METÁTESE
DE TRIENO ACÍCLICO (ATMET)**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Henrique
Hermes de Araújo
Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Claudia
Sayer

Florianópolis
2014

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

Romera, Cristian de Oliveira

Polimerização de Óleo de Linhaça Via Metátese de Trieno Acíclico
(ATMET) / Cristian de Oliveira Romera; orientador, Pedro Henrique Hermes de
Araujo; coorientadora, Cláudia Sayer – Florianópolis, SC; 2014.

74 pg.

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

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Metátese. 3. ATMET. 4. Miniemulsão. 5. Óleo de
Linhaça. I. Araújo, Pedro Henrique Hermes de. II. Universidade Federal de Santa
Catarina. III. Título.

Cristian de Oliveira Romera

**POLIMERIZAÇÃO DE ÓLEO DE LINHAÇA VIA METÁTESE
DE TRIENO ACÍCLICO (ATMET)**

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Florianópolis, 6 de junho de 2014.

Prof. Dr. Pedro H. H. de Araújo
Orientador

Prof.^a Dr.^a Claudia Sayer
Coorientadora

Prof. Dr. Ricardo Machado
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Thiago Ferreira da
Conceição
(UFSC)

Dr.^a Jaqueline Oliveira de
Moraes
(UFSC)

Prof.^a Dr.^a Regina de Fatima Peralta Muniz Moreira
(UFSC)

Este trabalho é dedicado aos meus queridos pais.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço aos meus pais, Nilson e Laura, por todo apoio emocional, pela dedicação e preocupação com a minha formação tanto moral quanto profissional, por sempre confiarem no meu senso de responsabilidade e por serem meus suportes.

Aos meus orientadores, Prof. Pedro e Prof^a. Claudia, pela confiança em mim depositada, sempre demonstrando amizade e compreensão, além da orientação e suporte constantes ao longo deste trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Controle de Processos (LCP), pela amizade e companheirismo. Em especial aos integrantes do grupo de Miniemulsão pela troca de experiências e discussões científicas produtivas, ajudando direta ou indiretamente no presente trabalho.

À Priscilla Barreto Cardoso pela amizade, pelas discussões de trabalho e pelas análises de RMN realizadas no *Karlsruhe Institute of Technology* (KIT), contribuindo ativamente para o desenvolvimento deste trabalho.

A todos os meus amigos pelo carinho e preocupação que sempre tiveram.

Ao aluno de Doutorado Anderson Mendonça do Laboratório de Materiais e Combustíveis da Universidade de Brasília (UnB) pela disponibilidade em realizar as análises de DSC.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina pela oportunidade de estar em um curso de excelência.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

"Um leitor vive mil vidas antes de morrer, o homem que nunca lê vive apenas uma."

George R. R. Martin

RESUMO

Os óleos vegetais estão cada vez mais em evidência já que esses materiais renováveis e versáteis podem substituir derivados de petróleo para a síntese de novos polímeros. Como o óleo de linhaça é constituído principalmente de ácido α -linolênico, um ácido carboxílico contendo 18 carbonos e três duplas ligações *cis* em sua cadeia, ele é considerado uma alternativa interessante para a síntese de poliésteres funcionalizados via metátese de trieno acíclico (ATMET). Nanopartículas poliméricas oriundas de monômeros com baixa solubilidade em água, como o óleo de linhaça, podem ser obtidas por polimerização em miniemulsão, onde cada nanogota de monômero age como um nanoreator. Entretanto, é um desafio realizar as reações de metátese em miniemulsão devido a dois efeitos importantes e negativos no catalisador, que são a decomposição parcial do metilideno em água e a possível diminuição da atividade catalítica dependendo do tipo de surfactante utilizado na miniemulsão. No presente trabalho, uma série de polimerizações do óleo de linhaça via ATMET foram conduzidas, utilizando as técnicas de massa e miniemulsão, com o objetivo de estudar a atividade de diferentes tipos de catalisadores baseados em rutênio (Grubbs 1^a e 2^a geração, Hoveyda-Grubbs 2^a geração e Umicore M2) em ambos os sistemas. Três diferentes surfactantes foram utilizados (CTAB, Tween 80 e Lutensol AT80) para as miniemulsões. Para obter massas molares mais altas foram aplicadas condições como vácuo e purga com nitrogênio. Os processos estudados resultaram em polímeros com massa molar média numérica (M_n) de até 6,3 kDa em massa e 5,8 kDa em miniemulsão, dependendo do catalisador e do surfactante utilizados. A massa molar mais alta na reação em massa usando o catalisador Grubbs 1^a geração pode ser atribuída à parcial decomposição de catalisadores rutênio-benzilidenos em água. Porém, os resultados de massas molares em miniemulsão são comparáveis aos em massa quando o catalisador Umicore M2 e o surfactante Lutensol AT80 foram utilizados, indicando que esse catalisador é mais robusto para sistemas aquosos e o surfactante não-iônico empregado não afeta a cinética das reações via ATMET.

Palavras-chave: Metátese; ATMET; Polimerização; Miniemulsão; Óleo de Linhaça.

ABSTRACT

Plant oils are earning growing attention since these renewable and versatile materials could potentially replace petroleum derivatives materials for the synthesis of new polymers. As linseed oil mainly consists of α -linolenic acid, a carboxylic acid with an 18-carbon chain and three cis double bonds, could also be an interesting alternative for the synthesis of branched and functionalized polyesters via acyclic triene metathesis (ATMET). Polymer nanoparticles of monomers with very low solubility in water, such as linseed oil, can be obtained by miniemulsion polymerization wherein monomer nanodroplets act as nanoreactors. However, it is a challenge to perform metathesis reactions in this system due to two important and negative effects of metathesis catalysts, specifically the partial ruthenium methylidene decomposition in water and the possible decrease of catalyst activity in miniemulsion depending on the type of the surfactant used. In the present work, a set of ATMET polymerizations reactions of linseed oil was performed in bulk and miniemulsion to evaluate the activity of different types of ruthenium-based catalysts (Grubbs 1st and 2nd generations, Hoveyda-Grubbs 2nd generation and Umicore M2) in both systems. Three different surfactants (Cetyltrimethylammonium bromide, Tween 80 and Lutensol AT80) were evaluated in the miniemulsion reactions. In order to achieve higher molecular weights, vacuum or nitrogen purging were used. The studied processes produced polymers with number average molecular weight (M_n) up to 6.3 kDa in bulk and 5.8 kDa in miniemulsion, depending on the catalyst and the surfactant employed. Higher molecular weight observed in the reaction in bulk using Grubbs 1st generation catalyst may be attributed to partial Ru-benzylidene catalysts decomposition in water. Moreover, M_n results in miniemulsion polymerizations were found comparable to bulk reactions when Umicore M2 and Hoveyda-Grubbs 2nd generation catalysts and nonionic surfactants were used, indicating that these catalysts are more robust in the presence of water and that the non-ionic surfactants do not affect the kinetics of ATMET reactions.

Keywords: Metathesis; ATMET; Polimerization; Miniemulsion; Linseed Oil.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Estrutura de um triglicerídeo genérico, onde R_1 , R_2 e R_3 são cadeias carbônicas de ácidos graxos.....	29
Figura 2.2: Sítios reativos presentes em um triglicerídeo genérico.....	30
Figura 2.3: Ácidos graxos insaturados contidos na composição do óleo de linhaça. Ácido oleico (a), ácido linoleico (b) e ácido linolênico (c).....	31
Figura 2.4: Complexos de tungstênio (a) e molibdênio (b) sintetizados por Schronck <i>et al.</i> (1988).	34
Figura 2.5: Complexo de metal-carbeno baseado em rutênio sintetizado por Nguyen <i>et al.</i> (1992). Onde Ph representa o radical fenil e PCy_3 a triciclohexil fosfina.....	35
Figura 2.6: Fórmula molecular do primeiro catalisador de metal-carbeno comercialmente produzido para reações de metátese. Onde Ph representa o radical fenil e PCy_3 a triciclohexil fosfina.....	35
Figura 2.7: Mecanismo de ação dos catalisadores de metátese, onde [M] é o metal de transição, Y o radical inicial do complexo, R_1 e R_2 são radicais da olefina.	36
Figura 2.8: Fórmula molecular do etil vinil éter.....	37
Figura 2.9: Principais reações de metátese.....	37
Figura 2.10: Fórmula molecular do gliceril triundec-10-enoato.	38
Figura 2.11: Esquema de dispersão por sonicação.....	42
Figura 2.12: Mecanismos de degradação das gotículas monoméricas. .	43
Figura 3.1: Catalisadores de metátese utilizados no presente trabalho, onde Ph é referente ao radical fenil e PCy_3 à triciclohexil fosfina.	46
Figura 3.2: Procedimento de preparação da miniemulsão.....	47
Figura 4.1: Mecanismo de reação de metátese de um triglicerídeo baseado em ácido α -linolênico.	54
Figura 4.2: Espectros de RMN 1H do óleo de linhaça (LIN) e do polímero Ma7.	57
Figura 4.3: Gráfico de diâmetro de gotas por tempo de sonicação em diferentes teores de sólido.	58
Figura 4.4: Gráfico com o PDI para cada tempo e teor de sólidos.....	59
Figura 4.5: Miniemulsões estáveis utilizando Lut80 e G1 (a), T80 e HG2 (b) e Lut80 e HG2 (c).	59
Figura 4.6: Representação do mecanismo de difusão e consequente deslocamento de equilíbrio esperado.....	61
Figura 4.7: Fotos da reação utilizando somente o UDTG como monômero.....	63

Figura 4.8: Fotos das reações 3, 4 e 5 com 25, 50 e 75% de óleo de linhaça, respectivamente.	63
Figura 4.9: Teor de gel dos polímeros obtidos pela reação entre o UDTG e óleo de linhaça com diferentes relações.	65
Figura 4.10: Reação entre o UDTG e o óleo de linhaça gerando o terminador de cadeia 2.	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Composição média do óleo de linhaça em termos de ácidos graxos presentes.....	31
Tabela 2.2: Mecanismo das reações via radicais livres. Onde $n, m \geq 1$.	44
Tabela 3.1: Surfactantes utilizados nos sistemas emulsificados.....	45
Tabela 3.2: Formulações das reações em miniemulsão.....	48
Tabela 3.3: Formulações das reações de metátese em massa.....	49
Tabela 3.4: Formulações das reações utilizando UDTG para avaliar os efeitos de terminação de cadeia do LIN.	49
Tabela 4.1: Massas molares dos polímeros obtidos via radicais livres utilizando o óleo de linhaça como monômero. $T = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 6\text{ h}$	53
Tabela 4.2: Massas molares dos polímeros obtidos por reação em massa, com diferentes condições de remoção de oxigênio e subprodutos, utilizando o óleo de linhaça como monômero.	55
Tabela 4.3: Massas molares dos polímeros obtidos por reação em massa, com diferentes porcentagens de catalisador, utilizando o óleo de linhaça como monômero.	56
Tabela 4.4: Massas molares dos polímeros obtidos em miniemulsão em diferentes condições de reação utilizando o óleo de linhaça como monômero. $T = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $t = 6\text{ h}$	60
Tabela 4.5: Propriedades dos polímeros obtidos pelas reações com UDTG e óleo de linhaça catalisadas por HG2 à $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ e durante 6 horas.	64

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ADMET	Metátese de Trieno Acíclico (<i>Acyclic Diene Metathesis</i>)
AIBN	2,2'-azo-bis-isobutironitrila
ATMET	Metátese de Trieno Acíclico (<i>Acyclic Triene Metathesis</i>)
CM	Metátese Cruzada (<i>Cross Metathesis</i>)
CTAB	Brometo de cetiltrimetilamônio
DLS	Dispersão Dinâmica de Luz (<i>Dynamic Light Scattering</i>)
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial (<i>Differential Scanning Calorimeter</i>)
G1	Catalisador Grubbs 1ª Geração
G2	Catalisador Grubbs 2ª Geração
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel (<i>Gel Permeation Chromatography</i>)
HG2	Catalisador Hoveyda-Grubbs 2ª Geração
HLB	Balanco Lipofílico-Hidrofílico
LIN	Óleo de Linhaça
Lut80	Lutensol AT80
PDI	Índice de Polidispersão
PKCO	Óleo de <i>Plukenetia conophora</i>
poliUDTG	Poli(gliceril triundec-10-enoato)
RCM	Metátese por Fechamento de Anel (<i>Ring Closing Metathesis</i>)
ROM	Metátese por Abertura de Anel (<i>Ring Opening Metathesis</i>)
ROMP	Polimerização via Metátese por Abertura de Anel (<i>Ring Opening Metathesis Polymerization</i>)
SDS	Dodecil sulfato de sódio
T80	Tween 80
THF	Tetrahidrofurano
TMS	Tetrametilsilano
UDTG	Gliceril triundec-10-enoato
UM2	Catalisador Umicore M2

LISTA DE SÍMBOLOS

D_p	Diâmetro médio de partículas
I	Iniciador
k_d	Constante da taxa de decomposição do iniciador (s^{-1})
k_i	Constante da taxa de iniciação ($cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)
k_p	Constante da taxa de propagação ($cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)
k_{tc}	Constante da taxa de terminação por combinação ($cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)
k_{td}	Constante da taxa de terminação por desproporcionamento ($cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)
k_{tm}	Constante da taxa de transferência de cadeia para o monômero ($cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)
k_{tp}	Constante da taxa de transferência de cadeia para o polímero ($cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)
M	Monômero
M_n	Massa Molar Numérica Média
M_w	Massa Molar Ponderal Média
$P_1 \cdot$	Radical primário
$P_n \cdot$	Cadeia polimérica ativa
$R \cdot$	Radical ativo
T_m	Temperatura de Fusão ($^{\circ}C$)
Λ_n	Espécie polimérica inativa de comprimento n
δ	Desvio químico (ppm)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	25
1.1	OBJETIVOS.....	26
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	29
2.1	ÓLEOS VEGETAIS.....	29
2.1.1	Óleo de Linhaça.....	31
2.2	METÁTESE.....	32
2.2.1	Catalisadores de Metátese.....	33
2.2.2	Mecanismo de Reação.....	36
2.2.3	Tipos de Reações.....	37
2.2.3.1	ATMET.....	38
2.2.4	Metátese em Meio Aquoso.....	39
2.3	MINIEMULSÃO.....	40
2.3.1	Controle da Distribuição de Tamanho das Gotas.....	41
2.3.2	Reações via Radicais Livres.....	43
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
3.1	REAGENTES.....	45
3.2	REAÇÕES.....	46
3.2.1	Preparo das Miniemulsões.....	46
3.2.2	Procedimento de Reação.....	48
3.3	CARACTERIZAÇÃO.....	50
3.3.1	Cromatografia de permeação em gel (GPC).....	50
3.3.2	Dispersão dinâmica de luz (DLS).....	50
3.3.3	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	51
3.3.4	Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	51
3.3.5	Teor de Gel.....	51
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	53
4.1	REAÇÕES VIA RADICAIS LIVRES.....	53
4.2	MECANISMO DA REAÇÃO ATMET.....	53
4.3	REAÇÕES ATMET EM MASSA.....	55
4.4	REAÇÕES DE METÁTESE EM MINIEMULSÃO.....	58
4.5	ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE TERMINAÇÃO DO ÓLEO62	
5	CONCLUSÃO.....	67
5.1	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	68

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 69

1 INTRODUÇÃO

Atualmente há um foco na substituição de derivados de petróleo por materiais de origem renovável, buscando um desenvolvimento sustentável (MEIER, METZGER & SCHUBERT, 2007). Neste contexto, os óleos vegetais são destaques devido a sua capacidade de gerar novos polímeros, mesmo com poucas modificações químicas prévias (ESPINOSA & MEIER, 2011). Além disso, os triglicerídeos têm sido utilizados para produzir diferentes polímeros como poliésteres, poliuretanas, poliamidas, poliesteramidas, resinas acrílicas e epóxi, sendo versáteis precursores (GÜNER, YAĞCI & ERCIYES, 2006).

Dentre os óleos vegetais, o óleo de linhaça é importante pois é largamente utilizado em aplicações industriais por pertencer ao grupo dos óleos secantes devido à presença de 90% de ácidos graxos insaturados, principalmente o ácido α -linolênico (MALLÉGOL, LEMAIRE & GARDETTE, 2000; OIL WORLD ANNUAL, 2009; BIERMANN *et al.*, 2011; ESPINOSA & MEIER, 2011). Esse ácido carboxílico apresenta uma cadeia com 18 carbonos e três duplas ligações *cis*, fazendo deste óleo uma interessante alternativa para a síntese de poliésteres ramificados e funcionalizados (AKINTAYO *et al.*, 2012).

Alguns trabalhos, inclusive, já foram realizados com o objetivo de estudar a copolimerização do óleo de linhaça com diferentes monômeros via radicais livres, demonstrando o potencial desse óleo para produção de polímeros biocompatíveis (HAZER *et al.*, 2004; HENNA *et al.*, 2007).

A reação de metátese de trieno acíclico (ATMET) é uma das técnicas utilizadas para a polimerização de triglicerídeos e já foi realizada em massa e em solução com óleos sem prévias modificações como o de girassol alto oleico (BIERMANN, METZGER & MEIER, 2010) e o de *Plukenetia conophora* (AKINTAYO *et al.*, 2012) como monômeros, mostrando o potencial químico dos óleos vegetais em reações de metátese em comparação a triglicerídeos sintéticos como o gliceril triundec-10-enoato, oriundo do óleo de mamona, que gera alto grau de reticulação devido às duplas ligações serem terminais (FOKOU & MEIER, 2008).

A metátese por abertura de anel (ROMP) em sistemas dispersos em água (emulsão e suspensão) foi realizada pela primeira vez por Novac e Grubbs (1988) com o estudo da polimerização de derivados do norboneno catalisados por cloreto de rutênio. Na literatura, ainda são poucos os exemplos bem sucedidos de reações de metátese em sistemas dispersos em água, como reações de polimerização via metátese por abertura de anel (ROMP) em emulsão (LYNN *et al.*, 1996), além de

tentativas mais recentes de rotas utilizando miniemulsão via ADMET (PECHER & MECKING, 2007; 2008; CARDOSO *et al.*, 2014).

Nanopartículas poliméricas oriundas de monômeros com baixa solubilidade em água têm sido obtidas por meio da polimerização em miniemulsão, geralmente via mecanismos de radicais livres, onde as nanogotas monoméricas agem como nanoreatores, sendo o *locus* de reação, enquanto o meio contínuo age para melhorar a transferência de calor e tem o objetivo de substituir solventes orgânicos (ANTONIETTI & LANDFESTER, 2002; ASUA, 2002; SCHORK *et al.*, 2005). Entretanto, a metátese em sistemas aquosos apresenta dois efeitos negativos que são a decomposição parcial do complexo rutênio-metilideno em água (JORDAN, HONG & GRUBBS, 2005) e a redução da atividade catalítica dependendo do tipo de surfactante (LYNN *et al.*, 1996; CARDOSO *et al.*, 2014). Apesar destes desafios, os resultados prévios de polimerização em miniemulsão via ADMET (PECHER & MECKING, 2007; 2008; CARDOSO *et al.*, 2014) se mostraram promissores para o desenvolvimento de nanopartículas, obtendo-se dispersões aquosas estáveis de polímeros com características diferenciadas.

Neste trabalho, uma série de polimerizações de óleo de linhaça via ATMET e via radicais livres foi realizada, sendo verificada a atividade de diferentes tipos de catalisadores de metátese bem como a ação dos radicais livres em reações em massa e miniemulsão.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é a obtenção de uma dispersão aquosa de polímeros derivados de óleo de linhaça via reação de metátese (ATMET) em miniemulsão. Foram testadas as técnicas de polimerização em massa e em miniemulsão, com diferentes catalisadores, de modo a avaliar a viabilidade das reações para o caso específico do óleo citado. No caso da miniemulsão, o desafio é adequar as formulações largamente estudadas no Laboratório de Controle de Processos (para reações via radicais livres) às reações de catálise homogênea.

São objetivos específicos para o estudo:

- Avaliação de diferentes catalisadores em massa;
- Avaliação de diferentes catalisadores em sistema aquoso.
- Análise do efeito do surfactante nas reações de metátese em miniemulsão.

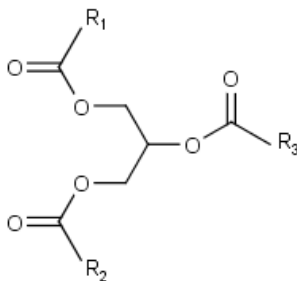
- Avaliação da utilização de vácuo e purga de nitrogênio no início e durante as reações em massa e em miniemulsão;
- Avaliação do grau de reticulação de reações de copolimerização via metátese do gliceril triundec-10-enoato e do óleo de linhaça.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ÓLEOS VEGETAIS

A palavra óleo é utilizada para designar triglicerídeos ou (triacilgliceróis) que são líquidos à temperatura ambiente. Estes compostos são frações vegetais insolúveis em água e são constituídas pela combinação de uma molécula de glicerol com três moléculas de ácidos graxos (GÜNER, YAĞCI & ERCIYES, 2006; MEIER, METZGER & SCHUBERT, 2007). Uma estrutura molecular de um triglicerídeo genérico é apresentada na Figura 2.1.

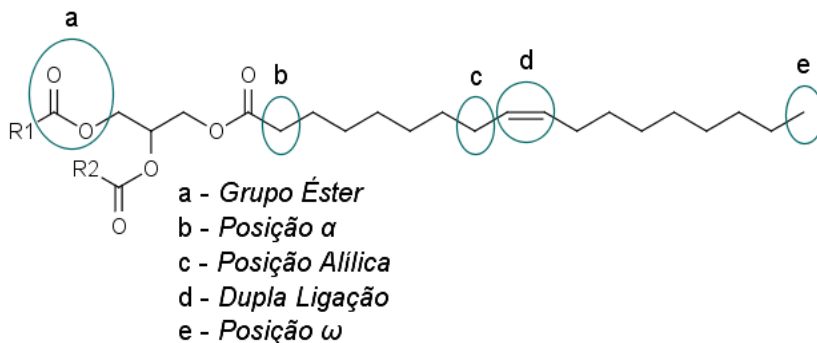
Figura 2.1: Estrutura de um triglicerídeo genérico, onde R_1 , R_2 e R_3 são cadeias carbônicas de ácidos graxos.



Fonte: Autor.

O que torna cada óleo vegetal único são as suas diferentes composições de ácidos graxos, que representam aproximadamente 95% dos óleos, de modo que cada um desses compostos desempenha um papel importante em síntese orgânica, principalmente aqueles dotados de características diferentes em sua cadeia, destacando a presença de duplas ligações, que afetam as propriedades físico-químicas dos óleos. (GÜNER, YAĞCI & ERCIYES, 2006; MEIER, METZGER & SCHUBERT, 2007). A Figura 2.2 apresenta os sítios reativos que podem ser encontrados nos ácidos graxos mais comuns.

Figura 2.2: Sítios reativos presentes em um triglicéride genérico.



Fonte: Adaptado de Mutlu (2012).

Devido a sua versatilidade e baixo custo, além das características de suas estruturas químicas, os óleos vegetais se tornaram matérias-primas importantes para a síntese de novos compostos, sendo utilizados tanto na obtenção de monômeros, por modificação química, como na sua polimerização direta, aproveitando os grupos funcionais já existentes na cadeia (ESPINOSA & MEIER, 2011).

Os polímeros obtidos por esses recursos naturais apresentam vantagens em relação ao uso de monômeros derivados do petróleo, como a biodegradabilidade, a acessibilidade da matéria-prima e o custo, geralmente mais baixo (GÜNER, YAĞCI & ERCIYES, 2006).

Um parâmetro importante que deve ser levado em consideração na caracterização dos óleos é o grau de insaturação, cujo valor é determinado pelo índice de iodo, ou seja, a quantidade de iodo que reage com as duplas ligações de uma determinada amostra de óleo. Valores menores do que 100 indicam que o óleo é não secante, valores entre 100 e 170 são característicos de óleos semi-secantes enquanto que valores maiores que 170 indicam que o óleo é secante (MEIER, METZGER & SCHUBERT, 2007).

Os óleos secantes são caracterizados por sua capacidade de formar resinas por auto-oxidação, formação de peróxido e consequente polimerização radicalar, sendo aplicados em formulações de tintas e recobrimentos (MEIER, METZGER & SCHUBERT, 2007). Dentre os óleos secantes, o óleo de linhaça apresenta destaque pois, junto ao óleo de rícino, é quase exclusivamente utilizado em aplicações industriais (OIL WORLD ANNUAL, 2009; BIERMANN *et al.*, 2011).

2.1.1 Óleo de Linhaça

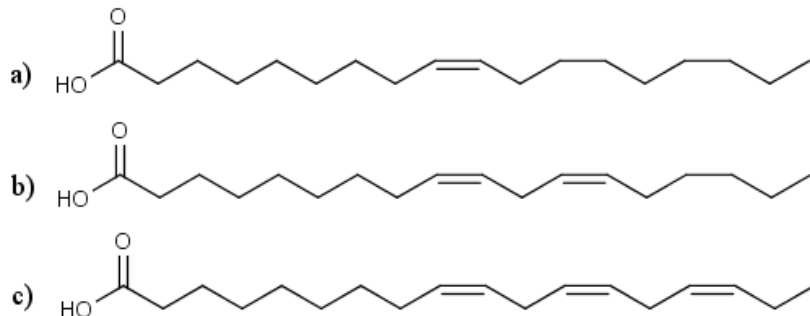
O óleo de linhaça apresenta como principais ácidos graxos constituintes os ácidos palmítico, esteárico, linoleico e linolênico, dos quais os três últimos estão presentes em maior quantidade (DIXIT, KANAKRAJ & REHMAN, 2012). Na Tabela 2.1 se encontra a composição média em termos de ácidos graxos presentes nesse óleo. A Figura 2.3 apresenta os ácidos graxos insaturados que fazem parte da composição do óleo de linhaça.

Tabela 2.1: Composição média do óleo de linhaça em termos de ácidos graxos presentes.

Ácido Graxo C:=	Palmítico C16:0	Esteárico C18:0	Oleico C18:1	Linoleico C18:2	Linolênico C18:3
Composição (%)	5,5	3,5	19,1	15,3	56,6

Fonte: Espinosa e Meier, 2011.

Figura 2.3: Ácidos graxos insaturados contidos na composição do óleo de linhaça. Ácido oleico (a), ácido linoleico (b) e ácido linolênico (c).



Fonte: Autor.

Esse óleo vegetal é largamente utilizado em formulações de tintas justamente por sua propriedade de óleo secativo, ou seja, como apresenta alta concentração de ácidos graxos insaturados (aproximadamente 90 %), há oxidação das ligações insaturadas, formando uma película protetora (MALLÉGOL, LEMAIRE & GARDETTE, 2000).

Apesar das reações de copolimerização de estireno utilizando óleo de linhaça com o objetivo de melhorar as propriedades de recobrimento do último já serem estudadas desde a década de 50 (KUNDU &

LAROCK, 2005), nos últimos anos, acompanhando o desenvolvimento de materiais baseados em óleos vegetais, tem se criado novas alternativas.

Hazer *et al.* (2004) estudaram a polimerização do óleo de linhaça via ligações de peróxido por oxidação, com posterior uso desse produto na polimerização via radicais livres de monômeros vinílicos, obtendo copolímeros grafitizados. Kundu e Larock (2005) realizaram copolimerização térmica utilizando óleo de linhaça, estireno e divinilbenzeno, explorando a capacidade desse óleo de formar retículos por oxidação, obtendo graus de reticulação de até 85%. Henna *et al.* (2006) trabalharam com polimerização via radicais livres de óleo de linhaça, acrilonitrila e divinilbenzeno, utilizando AIBN como iniciador, observando que nem todo óleo foi incorporado no material termofixo produzido.

Çaylı e Küsefoğlu (2010) realizaram a polimerização do óleo de linhaça com diferentes resinas fenólicas, obtendo elastômeros transparentes com propriedades mecânicas adequadas para aplicações como adesivos e revestimentos.

A presença de alta concentração do ácido linolênico (ou α -linolênico) faz desse óleo uma alternativa econômica e ambientalmente interessante para a síntese orgânica, uma vez que por meio da reação de metátese, podemos obter poliésteres funcionalizados via metátese, já que os catalisadores agem nas insaturações desse composto (AKINTAYO *et al.*, 2012).

2.2 METÁTESE

Em relação à Linguística, a etimologia da palavra metátese nos mostra que ela é derivada do grego *meta* (mudança) e *tithemi* (lugar). Na Química, ela está relacionada ao intercâmbio de átomos entre duas moléculas, catalisado por um metal de transição, particularmente importante em olefinas e alcinos, onde ocorre a troca de átomos de carbono entre um par de substâncias contendo ligações duplas (IVIN & MOL, 1997).

As reações de metátese foram descobertas por acidente na década de 50 durante observações de Karl Ziegler sobre a polimerização do eteno com sistemas metálicos (GRUBBS, 2004; FERREIRA & SILVA, 2005). Patentes como a da polimerização do biciclo-(2,2,1)-2-hepteno (ANDERSON & MERCKLING, 1955) e observações na formação de produtos não esperados durante reações com o objetivo de produzir iso-octano iniciaram estudos mais aprofundados sobre o desproporcionamento de olefinas (BAIBICH & GREGÓRIO, 1993; IVIN & MOL, 1997).

O termo metátese de olefinas, que designa as reações de transalquilidenação, só começou a ser utilizado em 1967, com um estudo das reações paralelas que ocorriam na reação com o 2-penteno utilizando o meio catalítico formado por hexacloreto de tungstênio, dicloreto de etilalumínio e etanol (CALDERON, CHEN & SCOTT, 1967; IVIN e MOL, 1997).

Em 2005, três pesquisadores foram laureados com o Prêmio Nobel de Química "pelo desenvolvimento do método de metátese em síntese orgânica". Yven Chauvin, em 1971, elucidou o mecanismo da reação de metátese, enquanto que Richard Schronk e Robert Grubbs foram responsáveis pelo desenvolvimento dos primeiros catalisadores eficientes na década de 1990 (NOBEL PRIZE, 2005).

No Brasil, o primeiro artigo científico relacionado ao tema foi publicado em 1993, sendo uma revisão das reações até então estudadas (BAIBICH & GREGÓRIO, 1993).

2.2.1 Catalisadores de Metátese

O desenvolvimento da reação de metátese está intimamente ligado à evolução dos catalisadores. Os primeiros sistemas catalíticos consistiam em três substâncias, um catalisador, óxido ou cloreto baseado principalmente em Mo, Ru, W ou Re, um cocatalisador, geralmente baseado em Al, e um promotor, dotado de hidroxila. Eram pouco seletivos, de modo que originavam uma quantidade substancial de subprodutos (IVIN & MOL, 1997). Calderon *et al.* (1967) trabalharam com um sistema composto pelo catalisador hexacloreto de tungstênio, o cocatalisador dicloreto de etilalumínio e o promotor etanol para a reação do 2-penteno, citada anteriormente.

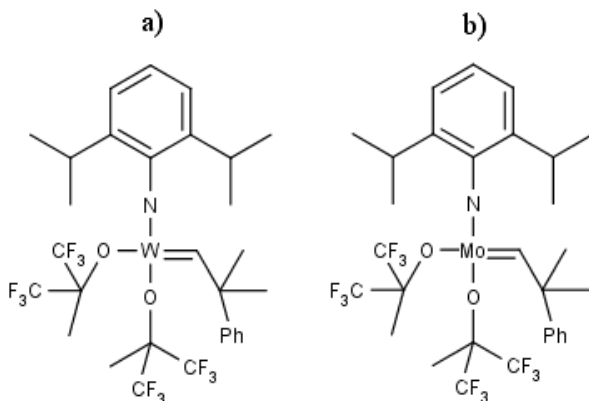
Esses sistemas catalíticos foram chamados de catalisadores de primeira geração e agiam inicialmente através da formação de complexos de metal-carbeno, que interagem com a dupla ligação das olefinas e eram responsáveis pelas etapas de iniciação e propagação da reação (IVIN & MOL, 1997).

O avanço na preparação dos catalisadores e o entendimento do mecanismo das reações permitiram que a formação dos complexos metal-carbenos fosse provada (MCGINNIS, KATZ & HURWITZ, 1976), contribuindo para a síntese de complexos bem definidos, estáveis e com alta atividade.

Com o objetivo de obter catalisadores de metátese mais ativos, Schronck *et al.* (1988) desenvolveram complexos de metal-carbeno baseados em tungstênio e molibdênio (Figura 2.4), demonstrando que a

escolha do ligante alcóxido (base conjugada de um álcool) contribuía para o controle da atividade do catalisador. Além disso, a formação dos intermediários metalociclos (formados durante a interação do complexo de metal-carbeno e a olefina) de coordenação de número cinco era facilitada quando se tinha precursores de coordenação de número quatro, ou seja, de geometria tetraédrica. Esses complexos organometálicos se mostraram estáveis, demonstraram alta atividade catalítica e foram considerados os primeiros sistemas eficientes para controlar as reações de metátese (GRUBBS, 2004).

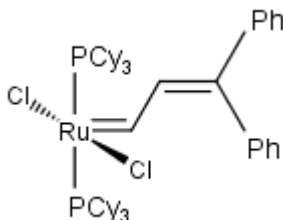
Figura 2.4: Complexos de tungstênio (a) e molibdênio (b) sintetizados por Schronck *et al.* (1988).



Fonte: Adaptado de Mutlu (2012).

Nguyen *et al.* (1992) prepararam um complexo organometálico de rutênio (Figura 2.5) e observaram que ele mantinha estabilidade por longos períodos em várias combinações de solventes, incluindo solventes próticos como a água. A grande tolerância a grupos funcionais, característica de catalisadores formados por um metal do Grupo VIII (NGUYEN, JOHNSON & GRUBBS, 1992), e a diminuição da sensibilidade ao oxigênio fizeram desse catalisador uma alternativa mais atrante em relação aos catalisadores de molibdênio (GREGORY, NGUYEN & GRUBBS, 1993). Devido a essas características, abriu-se a possibilidade da síntese de compostos em decorrência das reações com olefinas acíclicas (GRUBBS, 1994) via Metátese por Fechamento de Anel (GREGORY, NGUYEN & GRUBBS 1993), que será brevemente discutida posteriormente.

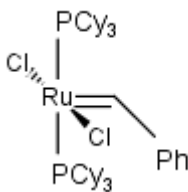
Figura 2.5: Complexo de metal-carbeno baseado em rutênio sintetizado por Nguyen *et al.* (1992). Onde Ph representa o radical fenil e PCy_3 a triciclohexil fosfina.



Fonte: Adaptado de Nguyen *et al.* (1992).

A partir do estudo de reações catalisadas por complexos de rutênio, onde se viu alta eficiência e grande atividade catalítica, a próxima etapa foi desenvolver a metodologia mais adequada para a síntese de complexos organometálicos em larga escala até que o primeiro catalisador comercial pudesse ser produzido, composto este apresentado na Figura 2.6 (GRUBBS, 1994).

Figura 2.6: Fórmula molecular do primeiro catalisador de metal-carbeno comercialmente produzido para reações de metátese. Onde Ph representa o radical fenil e PCy_3 a triciclohexil fosfina.



Fonte: Adaptado de Grubbs (2004).

Os catalisadores de segunda geração permitiram melhor eficiência e maior seletividade da reação, dando um passo importante para a utilização das reações de metátese industrialmente (IVIN & MOL, 1997).

Desde os primeiros complexos de metal-carbeno, houve um significativo avanço para o entendimento das interações entre os catalisadores e os substratos, levando ao desenvolvimento de catalisadores mais robustos (MUTLU, 2012).

Em relação à atividade catalítica, fatores como a proporção dos reagentes, procedimentos de pré-tratamento, a ordem em que os componentes são misturados e o tempo e as condições em que a olefina é estocada são fundamentais para a condução bem sucedida de uma reação de metátese (IVIN & MOL, 1997).

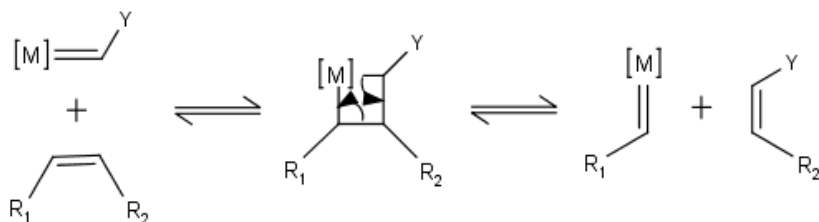
A presença de átomos como o oxigênio ou enxofre podem se coordenar ao elemento central dos complexos organometálicos, o metal de transição, de modo a prejudicar sua atividade, pois agem como ligantes competitivos (FREDERICO, BROCKSON & BROCKSON, 2005; MATOS *et al.*, 2007), por isso é importante que se escolha catalisadores adequados para o meio reacional e a inertização desse meio, caso necessário.

2.2.2 Mecanismo de Reação

A reação de metátese é uma reação reversível uma vez que há a formação de um equilíbrio químico entre os reagentes e produtos (MUTLU, 2012).

O mecanismo de metátese consiste na formação de um metalociclo pela cicloadição da dupla ligação da olefina com a do metal-carbeno, ocorrendo cicloversão do metalociclo no sentido de formação de uma nova olefina e de um metal alquilideno (HÉRISSON & CHAUVIN, 1971; MUTLU, 2012). A Figura 2.7 ilustra as interações ocorridas durante a reação de metátese entre a olefina e o complexo organometálico.

Figura 2.7: Mecanismo de ação dos catalisadores de metátese, onde [M] é o metal de transição, Y o radical inicial do complexo, R₁ e R₂ são radicais da olefina.

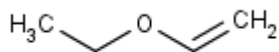


Fonte: Adaptado de Mutlu (2012).

Estudos cinéticos de metátese utilizam o etil vinil éter (Figura 2.8), devido ao fato desse composto ser mais reativo aos intermediários

que a triciclohexil fosfina, impedindo a regeneração do catalisador, e consequentemente, interrompendo a reação (GRUBBS, 2004).

Figura 2.8: Fórmula molecular do etil vinil éter.

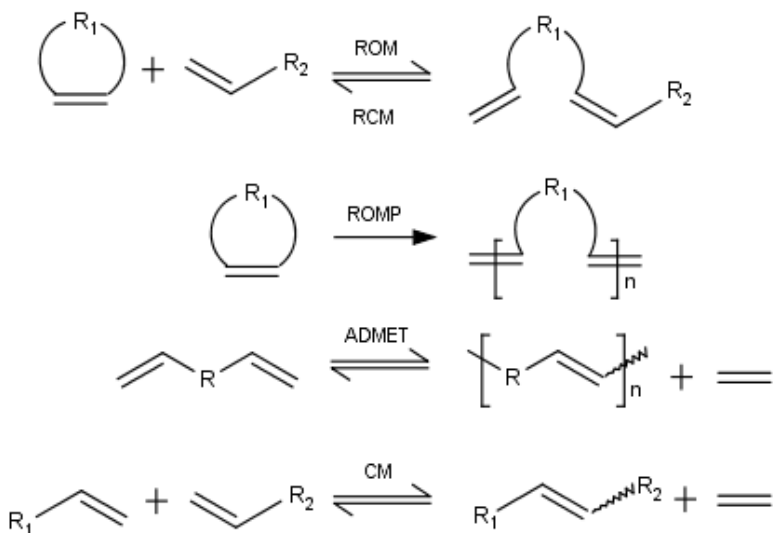


Fonte: Autor.

2.2.3 Tipos de Reações

Existem cinco tipos principais de reações de metátese, cuja nomenclatura depende dos reagentes e de como a reação atua (FREDERICO, BROCKSON & BROCKSON, 2005; MUTLU, 2012). A Figura 2.9 representa as reações e seus mecanismos.

Figura 2.9: Principais reações de metátese.



Fonte: Adaptado de Mutlu (2012).

A metátese cruzada (CM) é caracterizada pela reação entre duas olefinas distintas. A metátese por fechamento de anel (RCM) se dá quando um alceno possui duas ligações duplas em sua cadeia que se ligam, formando um composto cíclico e um alceno de cadeia curta, sen-

do a sua reação inversa, ou seja, a formação de dienos a partir de alcenos cíclicos, chamada de metátese por abertura de anel (ROM) (FREDERICO, BROCKSON & BROCKSON, 2005).

A reação de polimerização utilizando alcenos cíclicos é chamada de metátese por abertura de anel (ROMP), enquanto a metátese de dieno acíclico (ADMET) é responsável pela polimerização de alcenos acíclicos (FREDERICO, BROCKSON & BROCKSON, 2005).

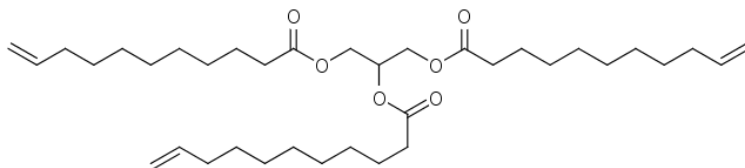
Recentemente, as reações de metátese de trieno acíclico (ATMET), que são reações de triacilgliceróis derivadas das reações ADMET, têm ganhado destaque (FOKOU & MEIER, 2008; BIERMANN, METZGER & MEIER, 2010; AKINTAYO *et al.*, 2012).

2.2.3.1 ATMET

O termo ATMET surgiu recentemente ao se referir à metátese de trieno acíclico, que é uma variação da ADMET, ou seja, designa a reação de metátese utilizando um triglicerídeo com pelo menos uma dupla ligação em cada uma das três cadeias carbônicas (FOKOU & MEIER, 2008).

Neste contexto, Fokou e Meier (2008) realizaram a polimerização via metátese do gliceril triundec-10-enoato (Figura 2.10), utilizando o acrilato de metila como terminador de cadeia a fim de reduzir a reticulação do polímero resultante, gerando etileno como subproduto como consequência da metátese de ligações duplas terminais. Essa reação abriu um novo campo para as reações de metátese para a obtenção de polímeros ramificados.

Figura 2.10: Fórmula molecular do gliceril triundec-10-enoato.



Fonte: Adaptado de Fokou e Meier (2008).

Biermann, Metzger e Meier (2010) conduziram a ATMET utilizando o óleo de girassol alto oleico como monômero, aproveitando-se do fato desse óleo ser constituído de aproximadamente 90 % de ácido oleico, e variando a concentração de acrilato de metila para controlar o aumento de cadeia. As reações foram realizadas utilizando um destilador

acoplado para a retirada do 9-octadeceno, a fim de deslocar o equilíbrio no sentido de formação do polímero. Com esse trabalho, eles demonstraram a possibilidade de usar óleos vegetais sem prévia modificação para obter poliésteres ramificados.

Akintayo *et al.* (2012) utilizaram o óleo de *Plukenetia conophora* (PKCO), uma semente africana cuja concentração de ácido α -linolênico é de cerca de 70 %, com o objetivo de sintetizar polímeros altamente ramificados utilizando um óleo vegetal via metátese, obtendo poliésteres com massa molar numérica média de até 7,4 kDa, que apresentaram interessantes propriedades reológicas e estruturais.

2.2.4 Metátese em Meio Aquoso

Apesar das desativações dos complexos organometálicos, discutidas anteriormente, Novac e Grubbs (1988) descobriram que o tricloreto de rutênio era capaz de polimerizar, em meio aquoso, derivados do 7-oxanorborneno via ROMP, obtendo altas massas molares. Além disso, observaram que em vez de atuar desativando o catalisador, a água diminuía o período de iniciação do mesmo, atuando, inclusive, como promotor.

Lynn *et al.* (1996) utilizaram os primeiros complexos organometálicos estáveis de rutênio para realizar a polimerização do 7-oxanorboneno via ROMP aplicando três técnicas de polimerização (solução, suspensão e emulsão), sendo a emulsão estabilizada com surfactante catiônico. Como resultado, eles conseguiram índices de polidispersão (PDI) e massas molares menores que os obtidos via polimerização em solução. O trabalho foi importante por descrever a primeira polimerização viva ocorrendo inteiramente em água. Importante ressaltar que quando o surfactante aniônico (SDS) foi testado, a conversão foi baixa, devido à possível interação entre a carga do mesmo e a do catalisador.

Kirkland, Lynn e Grubbs (1998) promoveram a primeira RCM em fase aquosa, demonstrando que dependendo do α,ω -dieno (dieno com ligações duplas terminais) escolhido era possível aumentar a conversão adicionando metanol ao meio contínuo. Também observaram que as olefinas de conformação *cis* eram muito mais reativas que as de conformação *trans*. Porém, os autores constataram a degradação dos complexos organometálicos utilizados como catalisadores.

Jordan, Hong e Grubbs (2005) fizeram um estudo sobre a decomposição do catalisador Grubbs 2ª Geração em meio aquoso, observando um aumento na taxa de dissociação da fosfina e a coordenação da água com o elemento central, o rutênio.

Binder, Blank e Raines (2007) realizaram, em meio aquoso, polimerizações de dienos via RCM, testando a atividade de diversos catalisadores e co-solventes com o objetivo de reduzir os efeitos de coordenação da água, que resulta em decomposição do catalisador (JORDAN, HONG e GRUBBS, 2005). Eles observaram altas conversões utilizando o catalisador Hoveyda-Grubbs 2ª Geração em um meio contendo água e 1,2-dimetoxietano.

Pecher e Mecking (2007; 2008) conduziram reações em miniemulsão via ADMET com o objetivo de obter nanopartículas de poli(*p*-fenileno vinileno) utilizando os catalisadores Grubbs 2ª e Hoveyda-Grubbs 2ª gerações, porém eles obtiveram massas molares baixas (≈ 1.5 kDa).

Recentemente, Cardoso *et al.* (2014) trabalharam com reações ADMET em miniemulsão de um α,ω -diene, derivado do óleo de rícino, sob várias condições de reação, obtendo altas massas molares e mostrando a possível ação de deslocamento de equilíbrio propiciado pela retirada de etileno devido à maior área superficial das nanogotas na miniemulsão. Além disso, observaram a interferência da carga iônica do surfactante catiônico na atividade catalítica.

2.3 MINIEMULSÃO

Miniemulsões são definidas como dispersões aquosas cujas gotículas são metaestáveis dentro de uma faixa nanométrica de tamanho (50-500 nm), normalmente preparadas no sistema contendo um monômero orgânico, água, um surfactante e um coestabilizador (LANDFESTER *et al.*, 1999).

Diferentemente da emulsão, onde o monômero precisa difundir no meio aquoso até o interior das micelas (uma vez que o surfactante está acima da concentração micelar crítica), em uma miniemulsão estável não há transferência de massa inicialmente, pois, após o controlado procedimento de dispersão, as nanogotas de monômero apresentarão tamanhos semelhantes e estarão estabilizadas contra a coalescência por meio de surfactantes e contra a degradação difusional pelo coestabilizador (ASUA, 2002).

Diferentemente das reações em emulsão, na miniemulsão ocorre preferencialmente a nucleação das gotas ao invés da nucleação micelar, uma vez que não é desejável que haja micelas presentes no sistema (ASUA, 2002; SCHORK *et al.*, 2005). A nucleação das gotas sugere que as gotas que forem formadas durante a emulsificação sejam polimerizadas, ou seja, espera-se que cada gota seja nucleada (ANTONIETTI

& LANDFESTER, 2002). Interessante ressaltar que essas nanogotas podem ser tratadas como nanoreatores, uma vez que cada uma delas é um lócus de polimerização, e é uma das características mais importantes dessa técnica (ANTONIETTI & LANDFESTER, 2002).

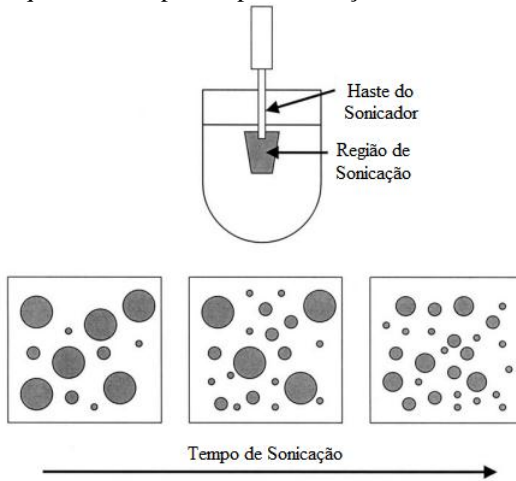
O processo de miniemulsão é bastante versátil, permitindo a obtenção de nanopartículas por diversos métodos de polimerização como aniônico, catiônico, radicalar e por policondensação (LANDFESTER, MUSYANOVYCH & MAILÄNDER, 2010). Além disso, esse procedimento é utilizado em diversas aplicações como na produção de látices de baixa viscosidade, no controle de polimerização radicalar em meio disperso, em polimerizações catalíticas, na encapsulação de sólidos inorgânicos, na incorporação de monômeros hidrofóbicos, na obtenção de partículas de polímeros híbridos, entre outras (ASUA, 2002).

Embora as reações em massa sejam mais simples, em polimerizações via radicais livres, normalmente, o monômero é líquido enquanto o polímero é sólido, podendo ocasionar problemas de engenharia já que haverá dificuldade na retirada do produto. Além disso, essas reações são frequentemente exotérmicas, de modo que o aumento na viscosidade oferecerá resistência à troca térmica. O interesse na miniemulsão está atrelado a uma série de vantagens que esse método de polimerização apresenta, dentre elas, uma melhor transferência de calor entre a fonte de aquecimento e o meio reacional, além de utilizar água ao invés de um solvente orgânico, como é o caso de uma reação em solução (ASUA, 2002; SCHORK *et al.*, 2005)

2.3.1 Controle da Distribuição de Tamanho das Gotas

O rompimento das gotas monoméricas é consequência da aplicação de energia no sistema, gerando turbulência e cavitação na dispersão e produzindo forças de cisalhamento e de colisão entre as gotículas, forças responsáveis pela redução do tamanho e aumento da área superficial das gotas (ASUA, 2002). Na Figura 2.11 é apresentado o efeito de uma sonda de ultrassom no rompimento das gotas.

Figura 2.11: Esquema de dispersão por sonicacção.



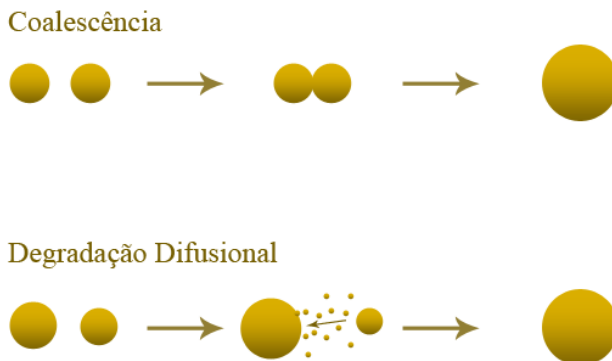
Fonte: Adaptado de Asua (2002).

Para reduzir a tensão interfacial (provocada pelo aumento de área superficial) é necessária a adição de um surfactante ao sistema, com o objetivo de evitar a coalescência, um dos fenômenos que causam desestabilização, sendo caracterizada pela aglutinação das gotas causada por movimentos brownianos e forças de van der Waals (ASUA, 2002).

O outro fenômeno que ocasiona perda de estabilidade é a degradação devido à difusão de monômero, uma vez que gotículas menores apresentam um potencial químico, que representa a força motriz da difusão, maior que provoca difusão no sentido das gotas menores para as maiores. Esse fenômeno de transferência é conhecido como Degradação Difusional ou Degradação de Ostwald, e pode ser amenizado com a utilização de um composto orgânico de cadeia longa, agindo como coestabilizador (ASUA, 2002).

A Figura 2.12 ilustra os mecanismos associados à modificação do tamanho de gotas.

Figura 2.12: Mecanismos de degradação das gotículas monoméricas.



Fonte: Autor.

Assim, conclui-se que a distribuição de tamanho das gotas é influenciada pelo sistema dispersor, bem como as variáveis atreladas ao equipamento como tempo e potência de operação. Além disso, a escolha do coestabilizador e surfactante adequados é imprescindível para controlar os fenômenos termodinâmicos associados à desestabilização.

2.3.2 Reações via Radicais Livres

A Tabela 2.2 mostra o mecanismo que ocorre nas reações via radicais livres, sendo um mecanismo bastante difundido na literatura. As reações via radicais livres ocorrem em três etapas, em que a primeira, a iniciação, é caracterizada pela decomposição térmica do iniciador (I) em radicais ativos ($R\bullet$), que se adicionam às moléculas de monômero (M), formando um radical primário ($P_1\bullet$). A propagação ocorre pela adição sucessiva de moléculas de monômero ao radical, resultando em crescimento da cadeia polimérica com manutenção de radicais ativos ($P_{n+1}\bullet$). A última etapa, a terminação, pode ocorrer por combinação de dois radicais ativos ($P_n\bullet$ e $P_m\bullet$) ou pelo desproporcionamento dos mesmos, ocasionando interrupção no aumento da cadeia pela formação de espécies inativas (Λ_n e Λ_m).

Tabela 2.2: Mecanismo das reações via radicais livres. Onde $n, m \geq 1$.

Iniciação	$I \xrightarrow{k_d} 2R \bullet$
	$R \bullet + M \xrightarrow{k_i} P_1 \bullet$
Propagação	$P_n \bullet + M \xrightarrow{k_p} P_{n+1} \bullet$
Transferência de cadeia para o monômero	$P_n \bullet + M \xrightarrow{k_{tm}} \Lambda_n + P_1 \bullet$
Transferência de cadeia para o polímero	$P_n \bullet + \Lambda_m \xrightarrow{k_{tp}} \Lambda_n + P_m \bullet$
Terminação por desproporcionamento	$P_n \bullet + P_m \bullet \xrightarrow{k_{tc}} \Lambda_{n+m}$
	$P_n \bullet + P_m \bullet \xrightarrow{k_{td}} \Lambda_n + \Lambda_m$

Paralelamente ao mecanismo principal, podem ocorrer efeitos de transferência de cadeia, ou seja, a desativação de uma cadeia em crescimento devido à transferência do radical ativo para outra espécie presente no meio reacional, ocasionando o crescimento de uma nova cadeia ou gerando ramificações (LOUIE, CARRATT & SOONG, 1985; JÚNIOR, 2012; BRESOLIN, 2013).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 REAGENTES

O monômero utilizado no presente trabalho foi o óleo de linhaça (LIN), estabilizado com 0,5% de naftenato, fornecido pela Sigma-Aldrich. O inibidor de reação foi o etil vinil éter estabilizado com 0,1% de dietilamina, com pureza $\geq 98\%$ (GC) da Sigma-Aldrich.

Os catalisadores de metátese utilizados foram o benzilideno-*bis*(triciclohexilfosfina) diclororutênio(II) (Grubbs 1ª Geração, G1, Sigma-Aldrich), (1,3-*bis*(2,4,6-trimetilphenil)-2-imidazolidinilideno)dicloro(fenilmetileno)(triciclohexilfosfina)rutênio (Grubbs 2ª Geração, G2, Sigma-Aldrich), 1,3-*bis*-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinilideno)dicloro(o-isopropoxifenil-metileno)rutênio(II) (Hoveyda-Grubbs 2ª geração, HG2, Sigma-Aldrich), e (1,3-*bis*-(2,4,6-trime-tilfenila)-2-imidazolidini-lideno)dicloro(3-fenil-1H-inden-1-ilideno)(triciclohexilfosfina)rutênio-(II) (Umicore M2, UM2, Umicore). A Figura 3.1 apresenta as massas molares e as fórmulas moleculares dos catalisadores, onde Ph é referente ao radical fenil e PCy₃ à triciclohexil fosfina.

Para as reações via radicais livres, o iniciador 2,2'-azo-bis-isobutironitrila (AIBN), com 98% de pureza, da VETEC foi empregado.

Clorofórmio P.A. da VETEC, estabilizado com amileno, foi utilizado como solvente para os catalisadores nas miniemulsões. Os surfactantes utilizados para estabilizar as miniemulsões estão apresentados na Tabela 3.1. Água destilada foi utilizada como meio contínuo das miniemulsões.

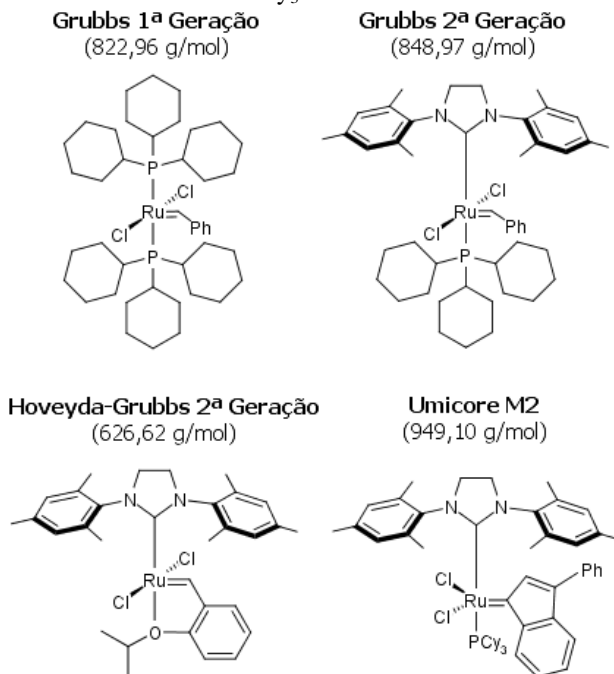
Tabela 3.1: Surfactantes utilizados nos sistemas emulsificados.

Surfactante	HLB	Carga	Massa Molar	Sigla
Brometo de cetiltrimetilamônio	10,0	Catiônico	364,45 g·mol ⁻¹	CTAB
Lutensol® AT 80	18,5	Não Iônico	3800 g·mol ⁻¹	Lut80
Tween 80	15,0	Não Iônico	1310 g·mol ⁻¹	T80

O gliceril triundec-10-enoato (UDTG) foi sintetizado e enviado pelo *Laboratory of Applied Chemistry, Institute of Organic Chemistry, Karlsruhe Institute of Technology*, Alemanha.

Importante ressaltar que os materiais citados foram utilizados como recebidos.

Figura 3.1: Catalisadores de metátese utilizados no presente trabalho, onde Ph é referente ao radical fenil e PCy_3 à triciclohexil fosfina.



Fonte: Autor.

3.2 REAÇÕES

3.2.1 Preparo das Miniemulsões

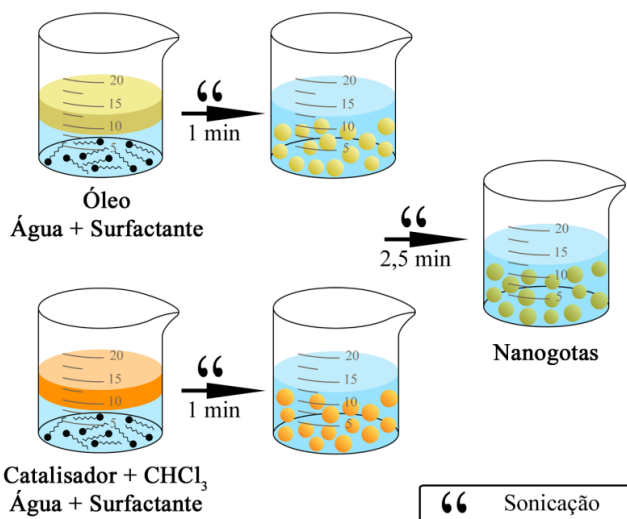
O preparo das amostras consistiu em fazer a dispersão de surfactante em água durante 20 minutos em dispersor magnético, para então adicionar o óleo de linhaça (LIN) à mistura com agitação durante 20 minutos. No caso do surfactante Lutensol AT80, a temperatura de agitação foi de 40 °C para aumentar a solubilidade deste em água. A mistura heterogênea resultante foi submetida ao dispersor ultrassônico por 1 minuto.

Em outro béquer, água e surfactante foram misturados exatamente como no procedimento anterior, com posterior acréscimo de uma solução de clorofórmio e catalisador, sendo a solução final agitada por 2

minutos, sendo, posteriormente, submetida ao dispersor ultrassônico durante 1 minuto.

Em seguida, houve a mistura das miniemulsões semi-estabilizadas, e posterior sonicacção por 2,5 minutos. Para ilustrar o procedimento descrito anteriormente, um esquema do preparo é apresentado na Figura 3.2. Apenas uma parte da miniemulsão era adicionada ao reator para polimerizar.

Figura 3.2: Procedimento de preparação da miniemulsão.



Fonte: Autor.

Todas as dispersões ultrassônicas foram realizadas em banho de gelo e mantidas em temperaturas abaixo da ambiente, uma vez que esse procedimento resulta em aumento de temperatura, efeito que ocasionaria aumento da taxa da reação catalítica caso não fosse controlado. O equipamento utilizado nas dispersões foi o Ultrasonic Dismembrator 500 (400 W) da Fisher Scientific.

A Tabela 3.2 apresenta as formulações para as diferentes reações em miniemulsão.

Tabela 3.2: Formulações das reações em miniemulsão.

Reagentes	Reação					
	Mini1	Mini2	Mini3	Mini4	Mini5/6	Mini7/8
Água (g)	15,0000	15,0000	15,0000	12,6000	15,0000	15,0000
Etanol (g)	-	-	-	2,4000	-	-
Lut80 (g)	-	0,4500	-	0,4500	0,4500	0,4500
T80 (g)	-	-	0,2250	-	-	-
CTAB (g)	0,0750	-	-	-	-	-
Óleo (g)	1,5000	1,5000	1,5000	1,5000	1,5000	1,5000
Clorofórmio (g)	0,2500	0,2500	0,2500	0,2500	0,5000	0,5000
G1 (g)	0,0142	0,0142	0,0142	0,0142	-	-
HG2 (g)	-	-	-	-	-	0,0108
UM2 (g)	-	-	-	-	0,0164	-

As concentrações dos surfactantes foram estipuladas por trabalhos anteriores de miniemulsão (CARDOSO *et al.*, 2014) e posterior comprovação experimental, em que o critério de qualidade era o índice de dispersão de tamanhos de gotas, que deveria ser menor que 0,2. As relações mássicas (em relação ao monômero) para os surfactantes CTAB, Lut80 e T80 foram 5, 30 e 15%, respectivamente.

As massas teóricas dos catalisadores foram obtidas por relação molar ao monômero, de modo que nos testes preliminares foi utilizado 0,5% molar do catalisador G1, para os demais catalisadores, foi utilizada a relação de 1% molar.

3.2.2 Procedimento de Reação

Diferentes métodos foram testados para a retirada de oxigênio e de subprodutos. Com o objetivo de retirar oxigênio do meio, foi utilizada a purga de nitrogênio no início da reação, além disso, foram realizadas purgas ao longo da reação em algumas formulações para testar o efeito de retirada de subprodutos, de modo que a duração de cada purga foi de 5 minutos. Vácuo (400 mmHg) foi aplicado com o objetivo de retirar os subprodutos ao longo da reação.

Todas as reações (massa e miniemulsão) foram conduzidas em recipientes de fundo cônico de 3 mL, cuja tampa é dotada de septo para auxiliar nas purgas do sistema. Os recipientes foram imersos em banho de óleo mineral com temperatura controlada de 85°C e com agitação

magnética. O tempo de reação foi de 6 horas, conforme trabalhos anteriores de ATMET (FOKOU & MEIER, 2008; BIERMANN, METZGER & MEIER, 2010; AKINTAYO et al., 2012).

A Tabela 3.3 apresenta as formulações utilizadas para as reações de metátese em massa.

Tabela 3.3: Formulações das reações de metátese em massa.

Reação	Reagentes				
	Óleo (g)	G1 (g)	G2 (g)	HG2 (g)	UM2 (g)
Ma1	1,0000	0,0048	-	-	-
Ma2	1,0000	0,0095	-	-	-
Ma3/4/5/6/8/9	1,0000	-	-	-	0,0109
Ma7/11	1,0000	-	-	-	0,0164
Ma11/12/13	1,0000	-	-	0,0072	-
Ma14	1,0000	-	-	0,0108	-
Ma15	1,0000	-	0,0098	-	-
Ma16	1,0000	-	0,0146	-	-

As copolimerizações em massa do gliceril triundec-10-enoato (UDTG) foram realizadas utilizando razões mássicas de 0, 25, 50 e 75% de óleo de linhaça (LIN), utilizando 1% molar de HG2, nos mesmos recipientes de reação. Purga de nitrogênio inicial durante 5 minutos foi utilizada para a retirada de oxigênio do meio. As formulações são mostradas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Formulações das reações utilizando UDTG para avaliar os efeitos de terminação de cadeia do LIN.

Reagentes		Catalisador (1,0 % molar)
$(870 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1})$	$(590 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1})$	$(626,62 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1})$
LIN (g)	UDTG (g)	HG2 (g)
0,0000	1,0000	0,0106
0,2500	0,7500	0,0098
0,5000	0,5000	0,0089
0,7500	0,2500	0,0081

3.3 CARACTERIZAÇÃO

3.3.1 Cromatografia de permeação em gel (GPC)

O princípio da técnica é baseado na separação por tamanho das moléculas poliméricas, utilizando um recheio poroso, fazendo com que alguns tamanhos moleculares sejam excluídos de certos diâmetros de poros (AKCELRUD, 2007). Assim, as moléculas com tamanhos maiores saem primeiro da coluna em comparação com as de tamanhos menores, que encontram mais obstrução.

O preparo das amostras consistiu na precipitação do produto final em metanol a frio, com posterior secagem e, por fim, na diluição de 0,1 g do produto final de reação em 4 mL de tetrahidrofurano (THF) com posterior filtragem da solução utilizando um filtro de nylon com poros de 0,45 μm .

As distribuições de massas molares e as conversões foram obtidas por cromatografia de permeação em gel usando um cromatógrafo líquido de alto desempenho (HPLC, modelo LC 20-A, Shimadzu) e três colunas Shim Pack GPC 800 Series (GPC 801, GPC 804 e GPC 807), também da Shimadzu. O THF foi utilizado como eluente com vazão de 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ à 40 °C. A calibração do equipamento foi realizada com padrões de poliestireno cujas massas molares variavam de 580 a $9,225 \times 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

As análises foram realizadas no Laboratório de Controle de Processos (LCP), do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA) da UFSC.

3.3.2 Dispersão dinâmica de luz (DLS)

As amostras das miniemulsões foram diluídas em água destilada com razão de 1:15, aproximadamente, e as distribuições dos diâmetros das gotas foram obtidas por dispersão dinâmica de luz, utilizando o equipamento Zetasizer Nano S da Malvern Instruments.

A amostra é submetida a um feixe de luz com comprimento de onda de 633 nm, de modo que um detector capta a luz espalhada com diferentes intensidades devido ao movimento browniano das gotas. Pela relação de Stokes-Einstein, é possível obter o tamanho das gotas, uma vez que as flutuações na intensidade do feixe resultam na obtenção da velocidade do movimento browniano.

3.3.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As amostras de 3 a 4 mg foram analisadas no DSC-60 Shimadzu, em atmosfera de nitrogênio ($10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), com uma razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de -100 a $180 \text{ }^\circ\text{C}$. As temperaturas de fusão (T_m) foram obtidas da segunda rampa de aquecimento.

As análises de DSC foram realizadas no Laboratório de Materiais e Combustíveis da Universidade de Brasília (UnB).

3.3.4 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

As análises de ressonância magnética nuclear de ^1H foram registradas em clorofórmio deuterado (CDCl_3) em espectrômetro BRUKER AVANCE DPX operando a 300 MHz. Os deslocamentos químicos (δ) são reportados em partes por milhão em relação ao padrão interno de tetrametilsilano (TMS, $\delta = 0,00 \text{ ppm}$).

As análises de RMN foram realizadas no *Laboratory of Applied Chemistry, Institute of Organic Chemistry, Karlsruhe Institute of Technology*, Alemanha.

3.3.5 Teor de Gel

Os teores de gel foram obtidos pesando 0,06 g de amostra e solubilizando em 4 mL de THF por 24 h. A fase solúvel foi filtrada utilizando uma seringa de vidro e filtros de nylon com poros de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$. Como os recipientes e os filtros são secos e pesados antecipadamente, pode-se calcular tanto a quantidade de amostra aderida ao recipiente quanto a retida no filtro, de modo que a soma dessas quantidades não solubilizadas nos dois aparatos corresponde ao material reticulado.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 REAÇÕES VIA RADICAIS LIVRES

O mecanismo radicalar começa com a decomposição térmica do iniciador, produzindo radicais livres que irão reagir com as duplas ligações do monômero, formando um radical responsável por propagar a cadeia polimérica até encontrar outro radical, etapa que caracteriza a terminação (SCHORK *et al.*, 2005).

Para justificar a utilização dos catalisadores de metátese, foram realizadas reações via radicais livres em massa e miniemulsão, cujos resultados se encontram na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Massas molares dos polímeros obtidos via radicais livres utilizando o óleo de linhaça como monômero. T = 85 °C, t = 6 h.

Reação	Descrição		Dp (nm)	Polímero			Conv. (%)
	Surf. ⁱ	Iniciador		Mw (kDa)	Mn (kDa)	PDI	
MiniR	CTAB 5%	1,0 % AIBN	240	7,9	5,6	1,4	14,3
MaR	-	1,0 % AIBN	-	6,3	5,0	1,3	11,6

ⁱ % mássica em relação ao óleo.

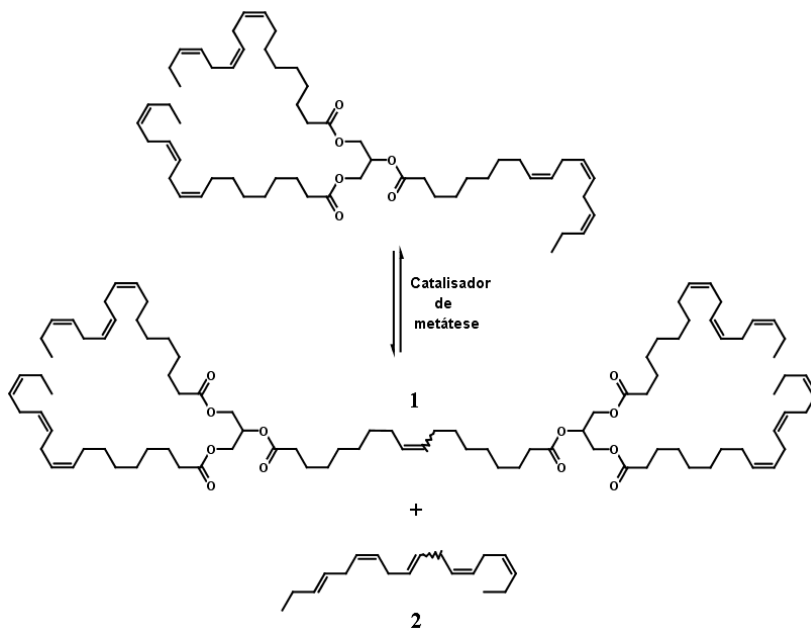
Nota-se que os valores de conversão para as reações radicalares são baixas comparadas às conversões obtidas para as reações de metátese (como será visto posteriormente). Essa observação é coerente já que quando os radicais reagem com as insaturações do monômero (que não são terminais), ocorre impedimento estérico para que a propagação ocorra. Em contrapartida, os catalisadores de metátese rompem a molécula e proporcionam um sítio de crescimento mais desimpedido (Figura 4.1), e como não são consumidos, podem repetir o processo nos demais ácidos graxos constituintes da cadeia.

4.2 MECANISMO DA REAÇÃO ATMET

A reação de metátese é uma reação de equilíbrio, cuja primeira etapa, no caso de um óleo rico em ácido α -linolênico, é a formação do dímero 2, apresentado na Figura 4.1. Segundo Akintayo *et al.* (2012), trabalhando com o óleo de *Plukenetia conophora* (PKCO), a ligação mais reativa, neste caso, é a dupla mais interna, porém o catalisador pode interagir com quaisquer das outras duplas ligações, além disso,

reações paralelas podem formar mais quatro diferentes produtos de condensação (1,4-ciclohexadieno, 3-dodeceno, 3-hexeno e 9-octadeceno), tornando essa reação mais complexa que reações cujo monômero apresenta apenas uma insaturação ou uma dupla ligação em cada cadeia de ácido graxo, uma vez que alguns desses subprodutos possuem altos pontos de ebulição.

Figura 4.1: Mecanismo de reação de metátese de um triglicerídeo baseado em ácido α -linolênico.



Fonte: Adaptado de Akintayo *et al.* (2012).

Como toda reação de equilíbrio, as reações de metátese permitem que se desloque o equilíbrio utilizando o princípio de Le Chatelier, no sentido de formação do produto desejado, nesse caso, retirando os subprodutos do meio reacional, impedindo uma recombinação das moléculas menores com os dímeros formados e facilitando o crescimento da cadeia.

Quanto menores as cadeias dos subprodutos, menores os pontos de ebulição, de modo que eles poderão ser retirados do meio reacional mais facilmente. No caso do óleo de linhaça, embora tenha uma quantidade grande de ácido α -linolênico, os ácidos linoleico e oleico também

apresentam duplas ligações em sua cadeia carbônica, ou seja, apresentam sítios reativos para a reação de metátese.

4.3 REAÇÕES ATMET EM MASSA

Iniciando o estudo das reações de metátese em massa, foram avaliados os efeitos causados pela aplicação de vácuo e purga com N₂ no sistema com o objetivo de retirar o oxigênio e/ou os produtos voláteis de reação. A Tabela 4.2 apresenta o efeito das diversas técnicas.

Tabela 4.2: Massas molares dos polímeros obtidos por reação em massa, com diferentes condições de remoção de oxigênio e subprodutos, utilizando o óleo de linhaça como monômero.

Reação	t	Descrição		Polímero			Conv. (%)
		Temp. (°C)	Catalisador	Mw (kDa)	Mn (kDa)	PDI	
Ma1	6 h	90	1,0% mol UM2	9,6	3,9	2,5	79,0
Ma2	6 h	85	1,0% mol UM2	11,4	5,1	2,3	77,5
Ma3 ⁱ	6 h	85	1,0% mol UM2	11,8	4,8	2,4	76,3
Ma4 ⁱⁱ	6 h	85	1,0% mol UM2	11,9	4,7	2,5	76,3
Ma5 ⁱⁱⁱ	6 h	85	1,0% mol UM2	13,4	5,7	2,3	76,3
Ma6 ⁱ	6 h	85	1,0% mol HG2	12,2	4,3	2,8	77,5
Ma7 ⁱⁱⁱ	6 h	85	1,0% mol HG2	13,2	5,5	2,4	76,7

ⁱ Vácuo durante toda a reação; ⁱⁱ Purga de N₂ por 5 min no início da reação; ⁱⁱⁱ Purga de N₂ por 5 min durante a reação (0, 2 e 5 horas).

Observou-se na Tabela 4.2 que em relação ao efeito da temperatura, percebe-se pelas reações Ma1 e Ma2 que o aumento de 5 °C ocasionou uma diminuição das massas molares, em contrapartida, houve aumento na conversão. Como essas reações apresentavam uma atmosfera rica em oxigênio, é provável que tenha havido aumento da taxa de oxidação das duplas ligações, levando à formação de oligômeros de menores massas molares em decorrência da presença de peróxidos (MARTINS, MELLO & SUAREZ, 2013), o que representa menor quantidade de insaturações disponíveis para a metátese. Akintayo *et al.* (2012) não observaram aumento de massas molares e conversão com um aumento de 70 para 90 °C na polimerização do PKCO em ambiente inerte de nitrogênio.

A abertura do sistema, a aplicação de vácuo ao longo da reação e a purga inicial de N₂ (Ma2, Ma3 e Ma4, respectivamente) ocasionaram efeitos semelhantes no aumento das massas molares. Embora não esperado, esse efeito pode ser devido à presença de O₂ no sistema depois do vácuo, já que não era um vácuo total, apresentando um efeito de inibição da reação por oxidação das duplas e prejuízo dos catalisadores, que parece ter sido comparável à presença de subprodutos no meio que foi purgado inicialmente com N₂.

Comparando os efeitos do vácuo ao longo da reação com a purga em três diferentes tempos de reação, observou-se o efeito de aumento nas massas molares (reações Ma3 e Ma5, Ma6 e Ma7), que pode estar relacionado à remoção inicial de oxigênio do meio, que aliado ao deslocamento de equilíbrio proporcionado pela retirada de subprodutos com pontos de ebulição mais baixos, resultou nos melhores resultados de massas molares.

A Tabela 4.3 apresenta os resultados da variação da concentração de catalisador. Em testes preliminares, nota-se que para o catalisador G1 (Ma8 e Ma9), houve aumento de conversão proporcionado pela adição do dobro de catalisador, porém as massas molares ficaram aproximadamente constantes.

Tabela 4.3: Massas molares dos polímeros obtidos por reação em massa, com diferentes porcentagens de catalisador, utilizando o óleo de linhaça como monômero.

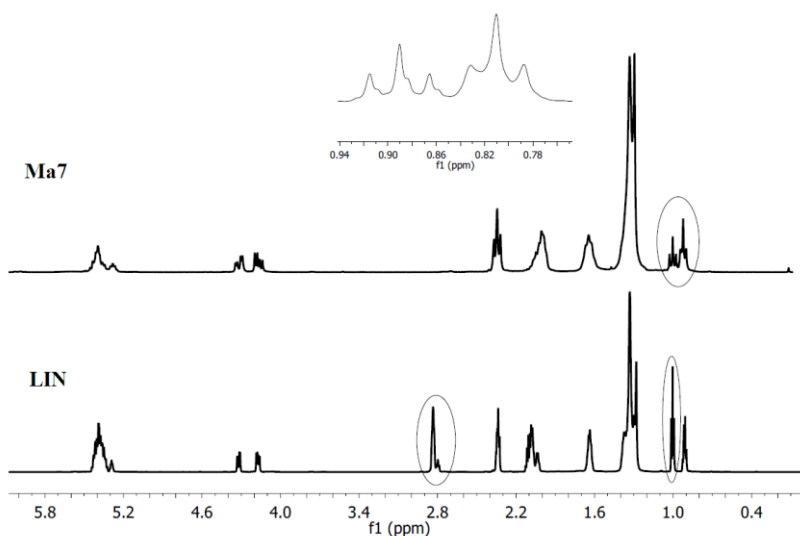
Reação	t	Descrição		Mw (kDa)	Polímero		Conv. (%)
		Temp. (°C)	Catalisador		Mn (kDa)	PDI	
Ma8	6 h	85	0,5% mol G1	10,6	5,6	1,9	51,9
Ma9	6 h	85	1,0% mol G1	9,2	5,3	1,7	59,8
Ma5 ⁱⁱⁱ	6 h	85	1,0% mol UM2	13,4	5,7	2,3	76,3
Ma10 ⁱⁱⁱ	6 h	85	1,5% mol UM2	13,5	6,3	2,1	77,5
Ma7 ⁱⁱⁱ	6 h	85	1,0% mol HG2	13,2	5,5	2,4	76,7
Ma11 ⁱⁱⁱ	6 h	85	1,5% mol HG2	14,7	5,7	2,6	78,8
Ma12 ⁱⁱⁱ	6 h	85	1,0% mol G2	13,2	5,3	2,5	76,5
Ma13 ⁱⁱⁱ	6 h	85	1,5% mol G2	12,9	5,2	2,5	77,9

ⁱ Vácuo durante toda a reação; ⁱⁱ Purga de N₂ por 5 min no início da reação; ⁱⁱⁱ Purga de N₂ por 5 min durante a reação (0, 2 e 5 horas).

Para os demais catalisadores, o aumento de 1,0 para 1,5% molar (concentração padrão para trabalhos de ATMET) ocasionou efeitos modestos na massa molar e na conversão para os catalisadores rutênio-benzelidenos G2 e HG2, em contrapartida, o catalisador UM2 mostrou aumento nas massas molares numérica média (M_n) e ponderal média (M_w) acompanhado de um pequeno aumento de conversão.

A Figura 4.2 apresenta o espectro de RMN ^1H do óleo de linhaça e do polímero Ma13. O pico referente aos hidrogênios bis-álílicos ($\text{R}_1\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{HC}=\text{CR}_2$) em $\delta = 2,81$ do LIN desaparece quando este monômero é polimerizado, fato que pode ser explicado pela formação do 1,4-ciclohexadieno que é um produto de condensação, oriundo da ciclização interna por RCM dos ácidos linoleico e linolênico, bastante estável na presença de catalisadores de metátese (VERKUIJLEN & BOELHOUWER, 1974; AKINTAYO *et al.*, 2012). Essa observação é importante para mostrar a ocorrência de reações competitivas durante a ATMET, o que ressalta a reatividade dos ácidos graxos insaturados da cadeia do LIN.

Figura 4.2: Espectros de RMN ^1H do óleo de linhaça (LIN) e do polímero Ma7.



Também foi observado o aparecimento de três novos picos sobrepostos em $\delta = 0,89$ (mostrados na ampliação da Figura 4.2), o que Akin-

tayo *et al.* (2012), utilizando análises complementares, atribuíram às conformações *cis* e *trans* do grupo terminal correspondente à formação do 9-dodecenoato de metila. A formação desse composto significa que nem todos os grupos de cadeia menor gerados pelo rompimento da cadeia no carbono α -15 (do ácido α -linolênico) foram retirados do sistema, de modo que agiram como grupos terminais.

4.4 REAÇÕES DE METÁTESE EM MINIEMULSÃO

Com o objetivo de avaliar o teor de sólidos orgânicos mais adequado para as reações de metátese do óleo de linhaça em miniemulsão, foram feitos testes com 5% do surfactante CTAB em relação ao óleo, variando o teor em vários tempos de sonicação, com potência fixa em 60%, amplitude que foi adequada para a encapsulação em miniemulsão de óleos vegetais (CARDOSO, ARAÚJO & SAYER, 2013), sendo os resultados mostrados nas Figuras 4.3 e 4.4.

Figura 4.3: Gráfico de diâmetro de gotas por tempo de sonicação em diferentes teores de sólido.

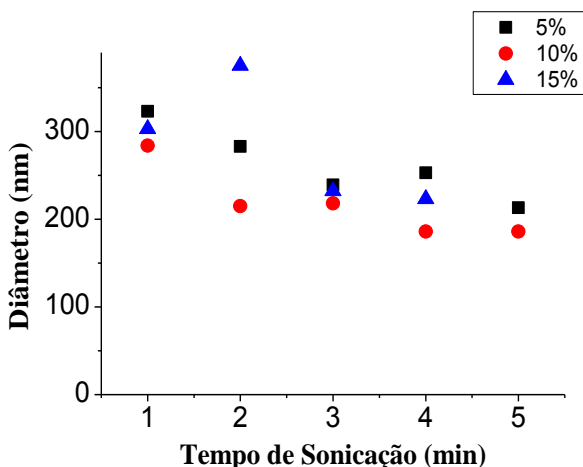
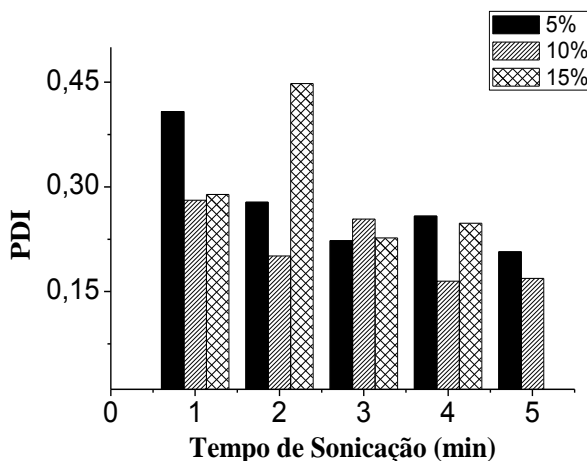


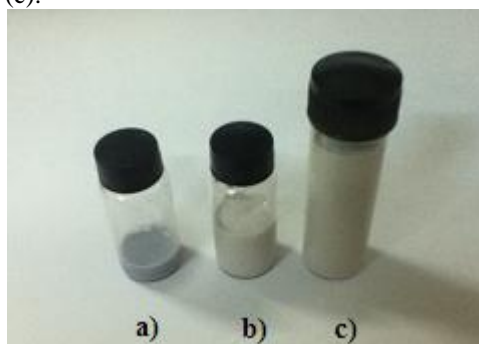
Figura 4.4: Gráfico com o PDI para cada tempo e teor de sólidos.



Os gráficos evidenciam valores menores de diâmetro médio de gotas (D_p) e baixos índices de polidispersão (PDI) para um teor de sólidos orgânicos de 10%, além disso, também apresentou distribuições de diâmetro unimodais a partir de 3 minutos de sonicação. Em conjunto, esses resultados ressaltam a qualidade das miniemulsões obtidas.

Os parâmetros de sonicação e concentração de surfactantes utilizados neste trabalho se mostraram adequados para a obtenção de miniemulsões estáveis por períodos superiores a um mês. A Figura 4.5 mostra três formulações distintas de surfactantes e catalisadores.

Figura 4.5: Miniemulsões estáveis utilizando Lut80 e G1 (a), T80 e HG2 (b) e Lut80 e HG2 (c).



A escolha por quantidades menores de catalisadores é devido à necessidade da utilização de um solvente orgânico (clorofórmio), além disso, a utilização de 1,0% molar está próxima da quantidade ideal para a maioria dos catalisadores, como visto nos resultados das reações em massa. A adoção do surfactante Lutensol AT 80 para a maioria das reações é devido aos ótimos resultados de massas molares via ADMET obtidos paralelamente por Cardoso *et al.* (2014).

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4.4, pode-se verificar que os catalisadores mais eficientes, o UM2 e o HG2 (Mini5 e Ma4, Mini7 e Ma6, respectivamente), proporcionaram valores comparáveis de conversão e de M_n para as reações em massa e em miniemulsão, já o G1, esse efeito não foi observado.

Tabela 4.4: Massas molares dos polímeros obtidos em miniemulsão em diferentes condições de reação utilizando o óleo de linhaça como monômero. T = 85 °C e t = 6 h.

Reação	Surf. ⁱⁱⁱ	Catalyst	Dp (nm)	Mw (kDa)	Mn (kDa)	PDI	Conv. (%)
Ma8	-	0,5% mol G1	-	10,6	5,6	1,9	51,9
Mini1	CTAB 5%	0,5% mol G1	170	7,0	5,3	1,3	24,2
Mini2	T80 15%	0,5% mol G1	201	8,7	5,8	1,5	32,7
Mini3	Lut80 30%	0,5% mol G1	218	8,4	5,6	1,5	27,4
Mini4 ⁱⁱ	Lut80 30%	0,5% mol G1	215	8,1	5,6	1,5	30,7
Ma4 ⁱ	-	1,0% mol UM2	-	11,9	4,7	2,5	76,3
Mini5 ⁱ	Lut80 30%	1,0% mol UM2	198	10,9	5,8	1,9	80,3
Mini6 ⁱ	T80 15%	1,0% mol UM2	238	11,2	4,8	2,3	75,7
Ma6 ⁱ	-	1,0% mol HG2	-	12,2	4,3	2,8	77,5
Mini7 ⁱ	Lut80 30%	1,0% mol HG2	230	14,8	4,8	3,1	80,6

ⁱ Purga de N₂ por 5 min no início da reação; ⁱⁱ Meio dispersante composto por 16% de etanol; ⁱⁱⁱ % mássica em relação ao óleo.

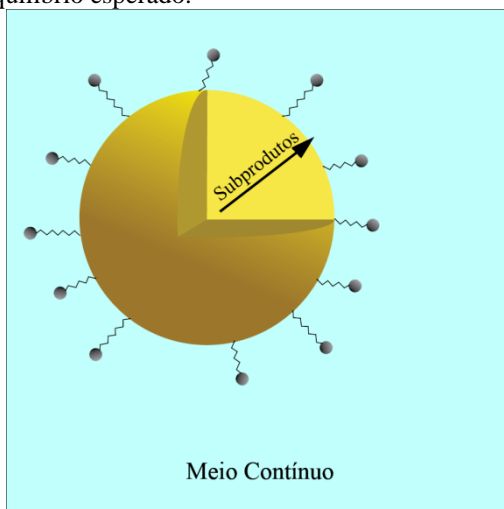
Sabe-se que no caso de catalisadores rutênio-benzelidenos (como o HG2, G2 e G1), há degradação parcial mais acentuada devido à presença de água (JORDAN *et al.*, 2005; CARDOSO *et al.*, 2014), isso explica o melhor desempenho do catalisador UM2 em comparação ao HG2 (Mini5 e Mini7) e as conversões baixas das reações do G1 em

miniemulsão (Mini1, Mini2 e Mini3) comparadas à reação em massa (Ma8).

Embora o efeito do surfactante tenha sido discreto, nota-se que os surfactantes não iônicos proporcionaram maior conversão e maiores massas molares que o catiônico, sendo um resultado esperado, uma vez que sua carga interfere na atividade dos catalisadores, que apresentam caráter catiônico (LYNN *et al.*, 1996; CARDOSO *et al.*, 2014).

Com o objetivo de diminuir os efeitos de coordenação da água (JORDAN *et al.*, 2005), reduzindo a polaridade, um meio contínuo usando 16% de etanol foi utilizado. Entretanto, comparando os resultados da reação Mini4 com a Mini2 não se observou mudanças consideráveis, o que pode estar relacionado com a presença de hidroxilas no álcool que podem se coordenar igualmente aos catalisadores, provocando um efeito semelhante de desativação (KIRKLAND, LYNN & GRUBBS, 1998).

Figura 4.6: Representação do mecanismo de difusão e consequente deslocamento de equilíbrio esperado.



Fonte: Autor.

Esperava-se que a realização das reações em miniemulsão pudessem promover um efeito de deslocamento de equilíbrio, uma vez que a área superficial desse meio é muito superior devido aos diâmetros nanométricos das gotículas, contribuindo para que os subprodutos fossem retirados do lócus de reação (Figura 4.6) de uma maneira controlada.

Mesmo que essas moléculas menores estivessem no meio contínuo, elas não promoveriam efeitos negativos ao aumento de massa molar, pois a reação só ocorre no interior das gotas, além disso, o meio aquoso é menos viscoso do que o monômero, o que poderia facilitar a migração das cadeias voláteis para a fase gasosa.

O que se observou, no entanto, foi que esses efeitos contribuíram de forma discreta para o aumento da massa molar, pois mesmo utilizando o catalisador mais robusto para sistemas aquosos (UM2), os valores de conversão e massas molares ficaram bastante próximos para as duas técnicas de polimerização utilizadas. Entretanto, esses resultados são bons considerando os efeitos de coordenação que a água pode ocasionar nos catalisadores, uma vez que os complexos organometálicos utilizados eram mais adequados para reações em massa.

4.5 ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE TERMINAÇÃO DO ÓLEO

A limitação no aumento da massa molar nas reações do óleo de linhaça discutidas anteriormente pode ser explicada devido à concentração de ácidos graxos saturados (cerca de 10 % do total de ácidos graxos) nesse óleo, uma vez que esses compostos não são sítios de crescimento da cadeia polimérica. Outro fator importante a ser analisado é a quantidade considerável de ácido oleico (aproximadamente 20%), que produz o 9-octadeceno, um subproduto com alto ponto de ebulição que não pode ser retirado durante a reação (BIERMANN, METZGER & MEIER, 2010; AKINTAYO *et al.*, 2012) impedindo o deslocamento de equilíbrio no sentido de formação do polímero.

Com o objetivo de estudar as propriedades de terminação de cadeia do óleo de linhaça, reações do gliceril triundec-10-enoato (UDTG) com diferentes quantidades de LIN foram conduzidas utilizando o catalisador HG2 (1,0% molar) à 85 °C, durante 6 horas. Além disso, purga de nitrogênio foi utilizada para remoção do oxigênio do meio reacional.

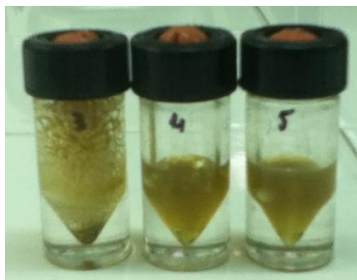
Como se pode ver na Figura 4.7, a polimerização do UDTG mostrou a formação de poros no polímero final, isso é devido às duplas ligações do triglicerídeo serem terminais (Figura 2.10), de modo que o subproduto da reação é o gás eteno, que migra até a fase gasosa formando cavidades enquanto há uma rápida polimerização.

Figura 4.7: Fotos da reação utilizando somente o UDTG como monômero.



Como observado na Figura 4.8, as amostras com 50 e 75% de óleo de linhaça se apresentaram sólidas, característica da polimerização do UDTG, porém quanto maior a concentração de óleo de linhaça, maior foi o aspecto de um óleo viscoso para o produto final. A amostra utilizando 50% de óleo de linhaça apresentou propriedades adesivas.

Figura 4.8: Fotos das reações 3, 4 e 5 com 25, 50 e 75% de óleo de linhaça, respectivamente.



Segundo os dados da Tabela 4.4, pode-se ver que a incorporação do óleo de linhaça ocasionou mudança na propriedade do material em relação ao poli(gliceril triundec-10-enoato) (poliUDTG) que pode ser verificada pelo aumento da temperatura de fusão (T_m) de $-7,5\text{ }^\circ\text{C}$ para $4,6\text{ }^\circ\text{C}$. Caso o óleo de linhaça não estivesse inserido nas cadeias, o efeito seria a simples redução da T_m para valores mais próximos do óleo puro.

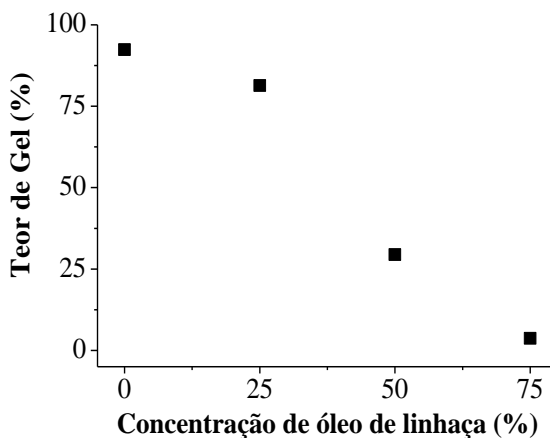
Tabela 4.5: Propriedades dos polímeros obtidos pelas reações com UDTG e óleo de linhaça catalisadas por HG2 à 85 °C e durante 6 horas.

Concentração de óleo de linhaça	Catalisador	T _m (°C)	Polímero			Conv. (%)
			Mw (kDa)	Mn (kDa)	PDI	
0	1,0% mol HG2	-7,5	-	-	-	-
0,25	1,0% mol HG2	4,6	-	-	-	-
0,50	1,0% mol HG2	1,1	45,0	5,7	7,9	85,6
0,75	1,0% mol HG2	-2,2	17,7	5,2	3,4	83,5
1,00	1,0% mol HG2	-4,4	13,2	5,5	2,4	76,7
Óleo puro	-	-28,4	-	-	-	-

Entretanto, a redução da T_m foi observada à medida que a concentração de óleo de linhaça foi aumentada, até a reação com 100 % de óleo de linhaça. Akintayo *et al.* (2012) observaram T_m de -0,9 °C para o poliéster oriundo do PKCO catalisado por 1,5 % molar de HG2. Importante ressaltar que as amostras mais sólidas não solubilizaram em THF devido à reticulação, o que será discutido a seguir, de modo que não foi possível obter as massas molares para esses produtos de copolimerização.

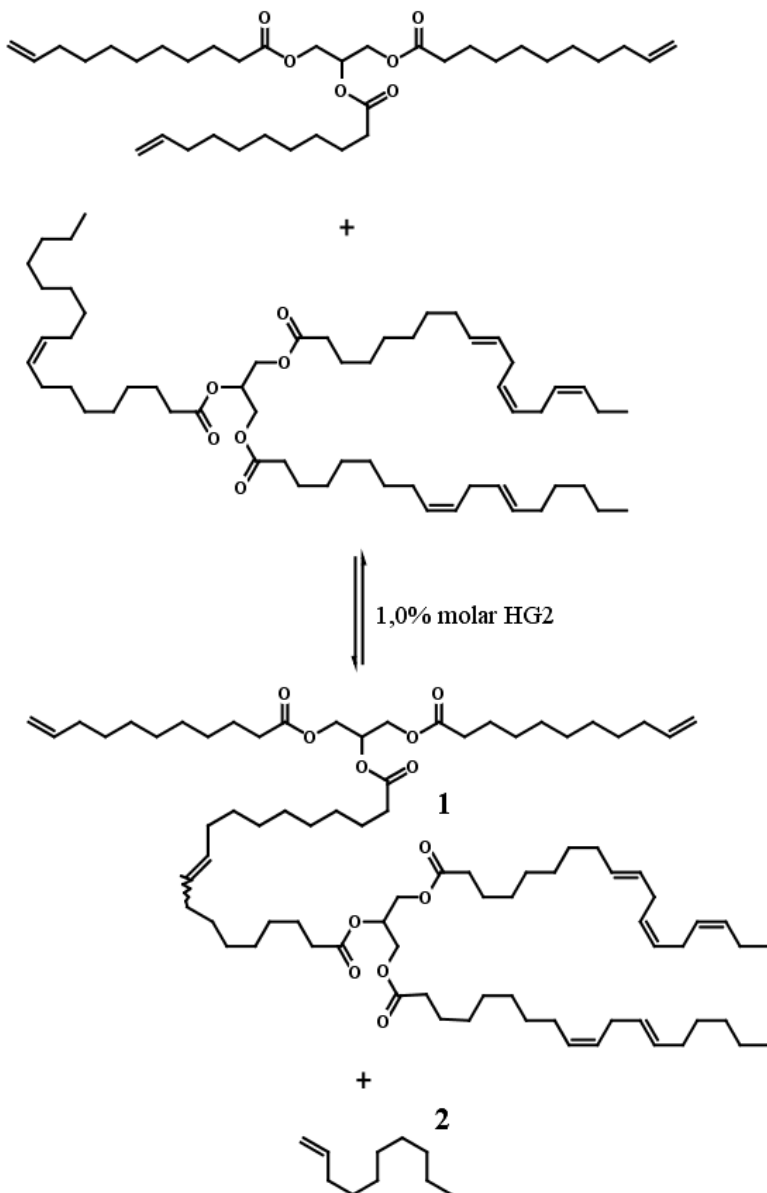
Como observado na Figura 4.9, o teor de gel do poliUDTG diminuiu com o aumento da concentração de óleo de linhaça. Fokou e Meier (2008), trabalhando com o mesmo triglicerídeo, observaram uma diminuição na reticulação com o aumento da concentração de acrilato de metila, um terminador de cadeia bastante utilizado em reações de metátese. Isso demonstra a capacidade do óleo de linhaça de agir como agente de terminação de cadeia em reações ATMET de copolimerização utilizando um trieno altamente reativo (duplas terminais).

Figura 4.9: Teor de gel dos polímeros obtidos pela reação entre o UDTG e óleo de linhaça com diferentes relações.



Desse modo, a Figura 4.10 apresenta a reação ATMET que ocorre entre o UDTG e o óleo de linhaça para gerar o 1-deceno (2), que pode atuar como um terminador de cadeia uma vez que sua interação com uma dupla ligação terminal do UDTG, muito mais reativa, origina uma dupla interna. Além disso, as conformações *cis* são mais reativas às reações de metátese, de modo que pode ocorrer isomerização dos ácidos graxos insaturados, o que gera conformações *trans* que são termodinamicamente mais estáveis (KIRKLAND, LYNN & GRUBBS, 1998; CHATTERJEE *et al.*, 2003), limitando o crescimento da cadeia de modo semelhante ao que ocorre na presença de ácidos graxos saturados.

Figura 4.10: Reação entre o UDTG e o óleo de linhaça gerando o terminador de cadeia 2.



Fonte: Autor.

5 CONCLUSÃO

As reações via radicais livres propiciaram baixas conversões (cerca de 15%) comparadas às reações de transalquilidenação, fato atribuído ao impedimento estérico ocasionado pelo mecanismo radicalar. Esses resultados são importantes para justificar a utilização dos catalisadores de metátese.

As massas molares dos polímeros obtidos por reações ATMET em massa demonstraram que os catalisadores G2, HG2 e UM2 foram mais eficientes que o G1, como esperado, devido ao fato de serem mais robustos, apresentando massas molares numéricas médias de até 6,3 kDa, com conversões próximas de 80%. Além disso, as purgas utilizando N_2 durante as reações foram imprescindíveis para obter massas molares mais altas, uma vez que houve remoção do oxigênio do meio reacional e retirada de subprodutos com baixo ponto de ebulição.

Os melhores resultados de M_n em miniemulsão foram obtidos utilizando o catalisador UM2 o surfactante Lutensol AT 80 (5,8 kDa) e foram comparáveis aos em massa em condições mais favoráveis (5,7 kDa), apresentando, inclusive, alta conversão (80%), entretanto, o catalisador HG2 também apresentou resultados comparáveis aos obtidos em massa, embora inferiores aos obtidos pelo UM2. Os resultados com os catalisadores G1 e HG2 evidenciaram a degradação parcial dos catalisadores rutênio-benzelidenos em água. Além disso, foi verificado o efeito da carga iônica do surfactante na atividade do catalisador, observando-se que os surfactantes não iônicos apresentaram conversões maiores, possivelmente, pela menor interação com o catalisador.

O aumento da massa molar é limitado por alguns fatores como a concentração de ácidos graxos saturados, a presença de ácido oleico e as reações de metátese internas que foram observadas pela análise de RMN. Devido a isso, o óleo de linhaça pode ser utilizado como agente terminador de cadeia quando polimerizado com o gliceril triundec-10-enoato controlando o grau de reticulação do copolímero formado e alterando suas propriedades físicas como observado pelas temperaturas de fusão dos copolímeros com diferentes composições.

Os resultados demonstraram que o trabalho foi bem sucedido em descrever pela primeira vez uma reação de polimerização em miniemulsão via ATMET e que é possível controlar as propriedades do polímero formado por reações junto a trienos, com ligações duplas terminais, utilizando o óleo de linhaça.

5.1 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros, pode-se avaliar a formação de película pela dispersão polimérica obtida por meio deste trabalho, comparando com o óleo de linhaça puro, de forma a avaliar sua propriedade de recobrimento. Além disso, ao controlar o grau de reticulação, pode-se manipular a adesividade do material, sendo uma propriedade que pode ser avaliada visando aplicações futuras.

Podem-se estudar as técnicas de remoção dos catalisadores dos produtos de reação de metátese ou analisar as vantagens da incorporação desses materiais na matriz polimérica.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKCELRUD, L. *Fundamentos da Ciência dos Polímeros*. 1ª ed. São Paulo: Manole, 2007.

AKINTAYO, C. O.; MUTLU, H.; KEMPF, M.; WILHELM, M.; MEIER, M. A. R. Acyclic triene metathesis polymerization of plukenetia conophora oil: branched polymers by direct polymerization of renewable resources. *Macromolar Chemistry and Physics*, v. 213, p.87-96, 2012.

ANDERSON, W.; MERCKLING, N. G. *Polymeric bicyclo-(2,2,1)-2-heptene*. United States Patent Office, Patent n. US2721189, 1955.

ANTONIETTI, M.; LANDFESTER, K. Polyreactions in miniemulsions. *Progress in Polymer Science*, v. 27, p. 689-757, 2002.

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

BAIBICH, I. M.; GREGÓRIO, J. R. Metátese catalítica de olefinas. *Química Nova*, v. 16, p. 120-129, 1993.

BIERMANN, U.; BORNSCHEUER, U.; MEIER, M. A. R.; METZGER, J. O.; SCHÄFER, H. J. Oils and Fats as Renewable Raw Materials in Chemistry. *Angewandte Chemie*, v. 50, p. 3854-3871, 2011.

BIERMANN, U.; METZGER, J. O.; MEIER, M. A. R. Acyclic Triene Metathesis Oligo- and Polymerization of High Oleic Sun Flower Oil. *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 211, p. 854-862, 2010.

BINDER, J. B.; BLANK, J. J.; RAINES, R. T. Olefin Metathesis in Homogeneous Aqueous Media Catalyzed by Conventional Ruthenium Catalysts. *Organic Letters*, v. 9, n. 23, p. 4885-4888, 2007.

CAKMAKLI, B.; HAZER, B.; TEKIN, I. O.; KIZGUT, S.; KOKSAL, M.; MENCELOGLU, Y. Synthesis and characterization of polymeric linseed oil grafted methyl methacrylate or styrene. *Macromolecular Bioscience*, v. 4, p. 649-655, 2004.

CALDERON, N.; CHEN, H. Y.; SCOTT, K. W. Olefin metathesis - a novel reaction for skeletal transformations of unsaturated hydrocarbons. *Tetrahedron Letters*, v. 34, p. 3327-3329, 1967.

CARDOSO, P. B.; ARAÚJO, P. H. H.; SAYER, C. Encapsulation of Jojoba and Andiroba Oils by Miniemulsion Polymerization: Effect on Molar Mass Distribution. *Macromolecular Symposia*, v. 324, p. 114-123, 2013.

CARDOSO, P. B.; MUSYANOVYCH, A.; LANDFESTER, K.; SAYER, C.; ARAÚJO, P. H. H. ADMET reactions in miniemulsion. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, v. 52, p. 1300-1305, 2014.

ÇAYLI, G; KÜSEFOĞLU, S. Polymerization of Linseed Oil with Phenolic Resins. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 118, n. 8, p. 849-856, 2010.

CHATTERJEE, A. K.; CHOI, T.-L.; SANDERS, D. P.; GRUBBS, R. H. A General Model for Selectivity in Olefin Cross Metathesis. *Journal of the American Chemical Society*, v. 125, p. 11360-11370, 2003.

COSTA, C. *Modelagem matemática e validação experimental de reações de polimerização em miniemulsão com iniciador organossolúvel*. Tese de Doutorado – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

DIXIT, S.; KANAKRAJ, S.; REHMAN, A. Linseed oil as a potential resource for bio-diesel: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, p. 4415-4421, 2012.

ESPINOSA, L. M.; MEIER, M. A. R. Plant oils: the perfect renewable resource for polymer science. *European Polymer Journal*, v. 47, p. 837-852, 2011.

FERREIRA, V. F.; SILVA, F. C. Metátese em síntese orgânica e o prêmio nobel de química de 2005: do plástico à indústria farmacêutica. *Química Nova na Escola*, v. 22, p. 3-9, 2005.

FREDERICO, D.; BROCKSOM, U.; BROCKSOM, T. J. A Reação de Metátese de Olefinas: Reorganização e Ciclização de Compostos Orgânicos. *Química Nova*, v. 28, n. 4, p. 692-702, 2005.

FOKOU, P. A.; MEIER, M. A. R. Acyclic Triene Metathesis Polymerization with Chain-Stopppers: Molecular Weight Control in the Synthesis of Branched Polymers. *Macromolecular Rapid Communications*, v. 29, p. 1620-1625, 2008.

GREGORY, C. F.; NGUYEN, S. T.; GRUBBS, R. H. Catalytic ring-closing metathesis of functionalized dienes by a ruthenium carbene complex. *Journal of the American Chemical Society*, v. 115, p. 9856-9857, 1993.

GRUBBS, R. H. Olefin metathesis. *Tetrahedron*, v. 60, p. 7117-7140, 2004.

GÜNER, F. S.; YAĞCI, Y.; ERCIYES, T. Polymers from triglyceride oils. *Progress in Polymer Science*, v. 31, p. 633-670, 2006.

HERNDON, J. W. The chemistry of the carbon-transition metal double and triple bond: Annual survey covering the year 2011. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 257, p. 2899-3003, 2013.

HENNA, P. H.; ANDJELKOVIC, D. D.; KUNDU, P. P.; LAROCK, R. C. Biobased thermosets from the free-radical copolymerization of conjugated linseed oil. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 104, p. 979-985, 2007.

HÉRISSON, J.-L.; CHAUVIN, Y. Catalyse de transformation des olefines par les complexes du tungsten. *Die Makromolekulare Chemie*, v. 141, p. 161-176, 1971.

IVIN, K. J.; MOL, J. C. *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*. Academic Press, 1997.

JORDAN, J. P.; HONG, S. H.; GRUBBS, R. H. *Towards a second-generation aqueous Grubbs metathesis catalyst: Understanding ruthenium methylidene decomposition in the presence of water*. 229th National Meeting of the American Chemical Society, Paper INOR-619, San Diego, 2005.

JÚNIOR, J. G. F. S. *Monitoramento e controle dos tamanhos de partículas em polimerizações em suspensão do MMA usando NIRS*. Tese de Doutorado – Universidade do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

KIRKLAND, T. A.; LYNN, D. M.; GRUBBS, R. H. Ring-Closing Metathesis in Methanol and Water. *Journal of Organic Chemistry*, v. 63, p. 9904-9909, 1998.

KUNDU, P. P.; LAROCK, R. C. Novel conjugated linseed oil-styrene-divinylbenzene copolymers by thermal polymerization. 1. Effect of monomer concentration on the structure and properties. *Biomacromolecules*, v. 6, p. 797-806, 2005.

LANDFESTER, K. Miniemulsion Polymerization and the Structure of Polymer and Hybrid Nanoparticles. *Angewandte Chemie*, v. 48, p. 4488-4507, 1999.

LANDFESTER, K.; MUSYANOVYCH, A.; MAILÄNDER, V. From Polymeric Particles to Multifunctional Nanocapsules for Biomedical Applications Using the Miniemulsion Process. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, v. 48, p. 493-515, 2010.

LOUIE, B. M.; CARRATT, G. C.; SOONG, D. S. Modelling the free radical solution and bulk polymerization of methyl methacrylate. *Journal Applied Polymer Science*, v. 30, p. 3985-4012, 1985.

LYNN, D. M.; KANAOKA, S.; GRUBBS, R. H. Living ring-opening metathesis polymerization in aqueous media catalyzed by well-defined ruthenium carbene complexes. *Journal of the American Chemical Society*, v. 118, p. 784-790, 1996.

MALLÉGOL, J.; LAMEIRE, J.; GARDETTE, J. L. Drier influence on the curing of linseed oil. *Progress in Organic Coatings*, v. 39, p. 107-113, 2000.

MARTINS, G. B. C.; MELLO, V. M.; SUAREZ, P. A. Z. Processos Térmicos em Óleos e Gorduras. *Revista Virtual de Química*, v. 5, p. 16-25, 2013.

MATOS, J. M. E.; BATISTA, N. C.; CARVALHO, R. M.; SANTANA, S. A. A. PUZZI, P. N.; SANCHES; LIMA-NETO, B. S. Metátese de olefinas no Brasil - "BRAZIL IS ROMPING IT". *Química Nova*, v. 2, p. 431-435, 2007.

MCGINNIS, J.; KATZ, T. J.; HURWITZ, S. Selectivity in the Olefin Metathesis of Unsymmetrically Substituted Ethylenes. *Journal of the American Chemical Society*, v. 98, p. 605-606, 1976.

MEIER, M. A. R.; METZGER, J. O.; SCHUBERT, U. S. Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science. *Chemical Society Reviews*, v. 36, p. 1788-1802, 2007.

MUTLU, H. *Sustainable, efficient approaches to renewable platform chemicals and polymers*. Tese de Doutorado – Karlsruhe Institute of Technology, Alemanha, 2012.

NOBEL PRIZE. The Nobel Prize in Chemistry 2005. Disponível em: <http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2005/press.html>. Acesso em setembro de 2012.

NGUYEN, S. T.; JOHNSON, L. K.; GRUBBS, R. H. Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornene by group VIII carbene complex in protic media. *Journal of the American Chemical Society*, v. 114, p. 3974-3975, 1992.

NOVAK, B. M.; GRUBBS, R. H. Catalytic organometallic chemistry in water: the aqueous ring-opening metathesis polymerization of 7-oxanorbornene derivatives. *Journal of the American Chemical Society*, v. 110, p. 7542-7543, 1988.

OIL WORLD ANNUAL: WORLD OILS & FATS 2009. Disponível em: <http://econ.mpob.gov.my/economy/annual/stat2009/ei_world09.htm>. Acesso em novembro de 2013.

PECHER, J.; MECKING, S. Nanoparticles from Step-Growth Coordination Polymerization. *Macromolecules*, v. 40, p. 7733-7735, 2007.

PECHER, J.; MECKING, S. Poly(p-phenylene vinylene) nanoparticles by acyclic diene metathesis (ADMET) polycondensation in aqueous emulsion. *Polymer Preprints*, v. 49, p. 363-364, 2008.

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

SCHRONK, R. R.; FELDMAN, J.; SCHAVERIEN, C. J.; DEWAN, J. C.; LIU, A. H. Preparation e reativity of several alkylidene complexes of the type $W(CHR')(N-2,6-C_6H_3-i-Pr_2)(OR)_2$ and related tungstacyclobutane complexes: Controlling metathesis activity through the choise of alkoxide ligand. *Journal of the American Chemical Society*, v. 110, p. 1423-1435, 1988.

VERKUIJLEN, E.; BOELHOUWER, C. Formation of Cyclohexa-1,4-diene by Metathesis of Linoleic and Linoleic esters. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, v. 19, p. 793-794, 1974.