

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**OLIGOÉSTERES E POLIÉSTERES OBTIDOS A  
PARTIR DO  
ÁCIDO OLEICO MODIFICADO COM FORMA  
ESTRELA: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO  
FÍSICO-QUÍMICA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Francieli Isa Ziembowicz**

**Santa Maria, RS, Brasil  
2012**

**OLIGOÉSTERES E POLIÉSTERES OBTIDOS A PARTIR DO  
ÁCIDO OLEICO MODIFICADO COM FORMA ESTRELA:  
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA**

**por**

**Francieli Isa Ziembowicz**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Química Inorgânica, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Química**.

**Orientador: Prof. Dr. Marcos Antonio Villetti**

**Santa Maria, RS, Brasil**

**2012**

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Ziembowicz, Francieli Isa  
OLIGOÉSTERES E POLIÉSTERES OBTIDOS A PARTIR DO ÁCIDO  
OLEICO MODIFICADO COM FORMA ESTRELA: SÍNTESE E  
CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA / Francieli Isa  
Ziembowicz.-2012.  
129 p. ; 30cm

Orientador: Marcos Antonio Villetti  
Coorientador: Cristiano Giacomelli  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de  
Pós-Graduação em Química, RS, 2012

1. Ácido oleico 2. Poliéster 3. Oligoéster 4.  
Comportamento térmico 5. Reologia I. Villetti, Marcos  
Antonio II. Giacomelli, Cristiano III. Título.

**Universidade Federal de Santa Maria  
Centro de Ciências Naturais e Exatas  
Programa de Pós-Graduação em Química**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,  
aprova a Dissertação de Mestrado

**OLIGOÉSTERES E POLIÉSTERES OBTIDOS A PARTIR DO  
ÁCIDO OLEICO MODIFICADO COM FORMA ESTRELA: SÍNTESE E  
CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA**

elaborada por  
**Francieli Isa Ziembowicz**

como requisito parcial para obtenção do grau de  
**Mestre em Química**

**Comissão Examinadora:**



**Marcos Antonio Villetti, Dr.**  
(Presidente/Orientador)



**Irene Teresinha Santos Garcia, Dra. (UFRGS)**



**Carmen Luisa Kloster, Dra. (UFSM)**

Santa Maria, 30 de julho de 2012.

*A minha mãe **Ivete** e a minha madrinha **Vanete**, que semearam e cuidaram com atenção e carinho de meu crescimento pessoal e profissional.*

*Ao professor **Villett** pela orientação e amizade. Obrigado pelos valiosos ensinamentos, por estar sempre disposto a ouvir e ajudar e por ter confiado em meu trabalho.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter recebido o dom da vida e a força e coragem diante das dificuldades.

Aos meus pais, pelos ensinamentos, amor incondicional, paciência, por dedicarem suas vidas pela minha formação, e por me darem o apoio de que precisei, sempre acreditando em mim. Sem vocês, eu não teria chegado até aqui.

A meu irmão Jonatas, minha dinda Vanete, ao Oda e a toda a minha família pelo apoio, incentivo e amizade em todos os aspectos de minha vida.

Ao Prof. Dr. Marcos Antonio Villetti, um agradecimento especial, pela amizade, confiança e por todos valiosos ensinamentos. Para mim você é um exemplo a ser seguido.

As meninas do LEPOL, em especial a Diane e a Thiane, por estarem sempre dispostas a ajudar e estarem comigo nos momentos felizes e também nos momentos de dificuldade, não me deixando desanimar, onde se revelaram verdadeiras amigas. Obrigada pela confiança, amizade e companheirismo. Desejo a vocês muito sucesso.

Ao Prof. Dr. Cristiano Giacomelli, Prof. Dr. Oscar Endrigo Dorneles Rodrigues, Prof. Dr. Marcos Antônio Pinto Martins pela oportunidade de realização de experimentos e caracterizações físico-químicas em seus laboratórios.

A Prof<sup>a</sup>. Dra. Irene Teresinha Santos Garcia, Prof<sup>a</sup>. Dra. Carmen Luisa Kloster, Prof<sup>a</sup>. Dra. Vanessa Schmidt Giacomelli e a Prof<sup>a</sup>. Dra. Danieli Rodrigues pelas correções, sugestões e revisão deste.

A todos os meus amigos, em especial a Catilene, a Patrícia, a Roberta e a Juliana que sempre me incentivaram e dividiram comigo bons e maus momentos. A amizade de vocês certamente será para a vida toda. Obrigado pela compreensão nos momentos em que se fez necessária minha ausência.

Aos amigos de outros laboratórios, que com muita gentileza e disposição me ajudaram no desenvolvimento deste, em especial a Izabelle De Mello Gindrii, Aniele Zolin Tier e Josimar Vargas.

Aos professores e funcionários do Departamento de Química da UFSM.

Aos funcionários Ademir e Valéria pelo competente trabalho frente à Coordenação do PPGQ.

Ao CNPq, órgão financiador da bolsa de estudos.

E à todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para o desenvolvimento e concretização deste trabalho, o meu muito obrigada!



*"O futuro não é um lugar onde estamos indo,  
mas um lugar que estamos criando.  
O caminho para ele não é encontrado,  
mas construído e o ato de fazê-lo muda  
tanto o realizador quando o destino."*

(Antoine de Saint-Exupéry)

## RESUMO

Dissertação de Mestrado  
Programa de Pós-Graduação em Química  
Universidade Federal de Santa Maria

### **OLIGOÉSTERES E POLIÉSTERES OBTIDOS A PARTIR DO ÁCIDO OLEICO MODIFICADO COM FORMA ESTRELA: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA**

AUTORA: FRANCIELI ISA ZIEMBOWICZ

ORIENTADOR: MARCOS ANTONIO VILLETTI

Santa Maria, 30 de julho de 2012.

Este trabalho investigou a reação de cura do ácido oleico epoxidado (ME) com forma estrela com diferentes anidridos, originando oligoésteres e poliésteres. O ácido oleico modificado foi obtido pela esterificação do ácido oleico com um aminoálcool dando origem ao aminoéster, seguido da epoxidação da dupla ligação. As reações de polimerização foram realizadas a partir da abertura dos anéis epóxi na presença de diferentes anidridos de ácido cíclico: anidrido ftálico (AF), anidrido maleico (AM) e anidrido succínico (AS).

As estruturas dos produtos das reações foram elucidadas por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR). A técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) permitiu o estudo do processo de reticulação dos diferentes sistemas estudados, possibilitando a determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos. Os parâmetros cinéticos da reação de cura dos sistemas ME/AM e ME/AS foram determinados pelos métodos Osawa, Kissinger e Barret. O comportamento térmico dos produtos obtidos foi estudado utilizando a técnica de DSC e Análise Termogravimétrica (TGA).

Evidenciou-se que a natureza dos anidridos influencia nos parâmetros termodinâmicos e cinéticos da reação de reticulação. Os valores de  $\Delta H$  para as reações de abertura do anel epóxi estão relacionados a fatores estéricos como o tamanho da molécula e a posição do anel oxirano na estrutura do ME. A adição de

BADGE na mistura ME/anidrido aumentou a massa molar e melhorou as propriedades térmicas e mecânicas dos poliésteres. Variando a composição do sistema as características dos materiais obtidos passaram de termoplásticos a termorrígidos.

Os resultados de GPC mostraram que os materiais sem BADGE consistem essencialmente de oligômeros e as resinas com BADGE se apresentaram insolúveis e com aspecto de resinas poliméricas sólidas. Os resultados de reologia indicaram que, todas as amostras apresentaram comportamento de fluido newtoniano. Os valores de viscosidade das amostras sem BADGE indicaram que estes materiais apresentaram características de fluidos altamente viscosos e as amostras na presença de BADGE apresentaram características típicas de sólido.

Palavras-chave: ácido oleico, poliéster, comportamento térmico, reologia.

## ABSTRACT

Master Dissertation  
Postgraduate Program in Chemistry  
Universidade Federal de Santa Maria

OLIGOESTERES AND **POLYESTERES** OBTAINED FROM OLEIC ACID  
MODIFIED **WITH STAR FORM**: SYNTHESIS AND **PHYSICOCHEMICAL**  
CHARACTERIZATION

AUTHOR: FRANCIELI ISA ZIEMBOWICZ

ADVISOR: MARCOS ANTONIO VILLETTI

Santa Maria, July 30, 2012.

This work investigated the curing reaction of epoxidized oleic acid star-shaped with different anhydrides, forming products as oligoesters and polyesters. Oleic acid modified was obtained by esterification of oleic acid with an aminoalcohol to the resulting aminoester, followed by epoxidation of the double bond. The polymerization reactions were carried out from the opening of epoxy rings in the presence of different cyclic acid anhydrides: phthalic anhydride (PA), maleic anhydride (MA) and succinic anhydride (SA).

The structures of the products in these reactions were elucidated by nuclear magnetic resonance (NMR)  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  and infrared spectroscopy (FT-IR). The technique of Differential Scanning Calorimetry (DSC) allowed the study of the crosslinking process of the different systems studied, allowing the determination of kinetic and thermodynamic parameters. The kinetic parameters of curing reaction systems of ME/AM and ME/AS were determined by methods Osawa, Kissinger and Barret. The thermal behavior of the products obtained was analyzed using thermogravimetric analysis (TGA).

It was evident that the nature of anhydrides affects the thermodynamic and kinetics parameters of the crosslinking reaction. Values of  $\Delta H$  for the reactions of epoxy ring opening are related to factors such as the steric size of the molecule and the position of the oxirane ring in the structure of the ME. The addition of BADGE in

the mixture ME/anhydride increased molar mass and improves thermal and mechanical properties of polyester. By varying the composition of the system characteristics of the samples obtained were thermoplastic or crosslinked materials.

The GPC results showed that the materials in the absence of BADGE are essentially oligomers. The rheology results indicated that all samples exhibit Newtonian fluid behavior. The viscosity values of the samples without BADGE indicated that these materials exhibited characteristics of highly viscous fluids and the samples in the presence of BADGE exhibited characteristics typical of solid.

Keywords: oleic acid, polyesters, thermal behavior, rheology.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Ciclo de vida de polímeros de óleos vegetais. ....	31
Figura 2 - Cadeia de triglicerídeo contendo três diferentes ácidos graxos ligados a molécula de glicerol.....	32
Figura 3 - Proposta mecanística para a epoxidação aeróbica de olefinas. ....	35
Figura 4 - Proposta de mecanismo para a epoxidação do oleato de metila.....	36
Figura 5 - Mecanismo de epoxidação enzimática do óleo de milho na presença de ácido esteárico .....	38
Figura 6 - Mecanismo de epoxidação com ácido peracético.....	39
Figura 7 - Reações laterais da clivagem do anel oxirano.....	39
Figura 8 - Proposta de síntese para a obtenção dos poliésteres derivados do ácido oleico.....	58
Figura 9 - Proposta de mecanismo para a obtenção do aminoálcool.....	59
Figura 10 - Proposta de mecanismo para a obtenção do aminoéster.....	60
Figura 11 - Proposta de mecanismo para a obtenção do epóxido. ....	61
Figura 12 - Proposta de mecanismo para a obtenção do poliéster. ....	62
Figura 13 - Espectro de RMN $^1\text{H}$ do aminoálcool em $\text{CDCl}_3$ a 400 MHz. ....	64
Figura 14 - Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do aminoálcool em $\text{CDCl}_3$ a 50 MHz.....	65
Figura 15 - Espectro de infravermelho do aminoálcool. ....	66
Figura 16 - Espectro de RMN $^1\text{H}$ do aminoéster em $\text{CDCl}_3$ a 200 MHz.....	67
Figura 17 - Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do aminoéster em $\text{CDCl}_3$ a 50 MHz. ....	68
Figura 18 - Espectro de infravermelho do aminoéster.....	69

Figura 19 - Espectro de RMN $^1\text{H}$ do monômero epóxi em $\text{CDCl}_3$ a 200 MHz.....	70
Figura 20 - Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do epóxido em $\text{CDCl}_3$ a 50 MHz. ....	71
Figura 21 - Espectro de infravermelho do epóxido.....	72
Figura 22 - Espectro de RMN $^1\text{H}$ do PAF em $\text{CDCl}_3$ a 400 MHz. ....	73
Figura 23 - Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do PAF em $\text{CDCl}_3$ a 50 MHz.....	74
Figura 24 - Curvas de DSC para os sistema ME/Anidrido (0,5/2,0) a uma velocidade de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ .....	75
Figura 25 - Curvas de DSC para o sistema ME/AF (0,5/2,0) a diferentes velocidades de aquecimento (5, 10 e $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ).....	78
Figura 26 - Curvas de DSC (superior), TGA e derivada (inferior) para o sistema ME/AF (0,5/2,0) em uma velocidade de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ....	79
Figura 27 - Curvas de DSC (superior), TGA e derivada da TGA (inferior) para o sistema ME/AM (0,5/2,0) em uma velocidade de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . ....	80
Figura 28 - Curvas de DSC para o sistema ME/AM (0,5/2,0) a diferentes taxas de aquecimento (5, 10 e $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ).....	85
Figura 29 - Curva para determinação da energia de ativação pelos métodos de Osawa e Kissinger para o sistema ME/AM (0,5/2,0). ....	85
Figura 30 - Curva para determinação da energia de ativação pelos métodos de Barret para o sistema ME/AM (0,5/2,0). ....	87
Figura 31 - Curvas de DSC para o sistema ME/AF/BADGE a diferentes composições. Velocidade de aquecimento $10^\circ\text{C min}^{-1}$ .....	89
Figura 32 - Curvas de DSC para o sistema ME/AM/BADGE a diferentes composições. Velocidade de aquecimento $10^\circ\text{C min}^{-1}$ .....	90
Figura 33 - Curvas de DSC para o sistema ME/AS/BADGE a diferentes composições. Velocidade de aquecimento $10^\circ\text{C min}^{-1}$ .....	91

- Figura 34 - Curva de DSC do ME durante o aquecimento (linha cheia) e o resfriamento (linha pontilhada). Velocidade de aquecimento  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . 92
- Figura 35 - Curvas de DSC para o sistema ME/AF/BADGE, nas diferentes composições, após a reação de cura. Velocidade de aquecimento  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . ..... 94
- Figura 36 - Curvas de DSC para o sistema ME/AM/BADGE, nas diferentes composições, após a reação de cura. Velocidade de aquecimento  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . ..... 94
- Figura 37 - Curvas de DSC para o sistema ME/AS/BADGE, nas diferentes composições, após a reação de cura. Velocidade de aquecimento  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . ..... 95
- Figura 38 - Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento ( $1 \times 10^{-3}$  a  $1 \text{ s}^{-1}$ ) das amostra ME, PAF, PAM e PAS na temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$ . ..... 98
- Figura 39 - Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento ( $1 \times 10^{-3}$  a  $1 \text{ s}^{-1}$ ) das amostra PAFB, PAMB e PASB, na temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$ . ..... 98
- Figura 40 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento ( $1 \times 10^{-3}$  a  $1 \text{ s}^{-1}$ ) ME, PAF, PAM e PAS na temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$ . ..... 100
- Figura 41- Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do PAS em  $\text{CDCl}_3$  a 200 MHz. .... 119
- Figura 42 - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do PAM em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz. .... 120
- Figura 43 - Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do PAM em  $\text{CDCl}_3$  a 50 MHz. .... 120
- Figura 44 - Espectro de infravermelho: (a) ME, (b) AF, (c) PAF, (d) BADGE, (e) PAFB. .... 121
- Figura 45 - Espectro de infravermelho: (a) ME, (b) AS, (c) PAS, (d) BADGE, (e) PASB. .... 121
- Figura 46 - Espectro de infravermelho: (a) ME, (b) AM, (c) PAM, (d) BADGE, (e) PAMB. .... 122



Figura 47 - DSC do anidrido ftálico não macerado. Taxa de aquecimento de 10 °C min <sup>-1</sup> .	122
Figura 48 - DSC do anidrido ftálico macerado. Taxa de aquecimento de 10 °C min <sup>-1</sup> .	123
Figura 49 - DSC do anidrido maleico não macerado. Taxa de aquecimento de 10 °C min <sup>-1</sup> .	123
Figura 50 - DSC do anidrido maleico macerado. Taxa de aquecimento de 10 °C min <sup>-1</sup> .	124
Figura 51 - DSC do anidrido succínico não macerado. Taxa de aquecimento de 10 °C min <sup>-1</sup> .	124
Figura 52 - DSC do anidrido succínico macerado. Taxa de aquecimento de 10 °C min <sup>-1</sup> .	125
Figura 53 - DSC do BADGE. Taxa de aquecimento de 10 °C min <sup>-1</sup> .	125
Figura 54 - DSC do aminoéster. Taxa de aquecimento de 10 °C min <sup>-1</sup> .	126
Figura 55 - Curva para determinação da energia de ativação pelos métodos de Osawa e Kissinger para o sistema ME/AS (0,5/2,0).	126
Figura 56 - Curva para determinação da energia de ativação pelo método de Barret para o sistema ME/AS (0,5/2,0).	127
Figura 57 - DSC dos sistemas ME/Anidrido na composição (0.5/2.0) após a reação de cura. Taxa de aquecimento de 10 °C min <sup>-1</sup> .	127
Figura 58 - Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento (0,5 a 100 s <sup>-1</sup> ) das amostra PAF, PAM e PAS na temperatura de 25 °C.	128
Figura 59 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento (0,5 a 100 s <sup>-1</sup> ) para o PAF, PAM e PAS na temperatura de 25 °C.	128
Figura 60 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento (1x10 <sup>-3</sup> a 1 s <sup>-1</sup> ) para o ME, PAFB, PAMB e PASB na temperatura de 25 °C.	129

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química de alguns óleos vegetais em porcentagem em massa de ácido graxo.....	33
Tabela 2 - Anidridos e resinas epóxi utilizados e suas propriedades físico-químicas. ....	48
Tabela 3 - Composição das misturas reacionais em termos dos números de mol e das frações molares utilizadas para as reações de polimerização.....	55
Tabela 4 - Resultados de DSC sobre a influência do tipo de anidrido nas propriedades da reação de cura dos sistemas estudados. ....	76
Tabela 5 - Parâmetros termodinâmicos e cinéticos da reação de cura.....	86
Tabela 6 - Composição dos sistemas ME/anidrido/BADGE.....	88
Tabela 7- Massa molar, índice de polidispersão e dados de viscosidade das amostras após a reação de cura. ....	96
Tabela 8 - Valores de viscosidade e n obtidos a partir da lei de potência aplicada à curva de fluxo. ....	99
Tabela 9 - Valores típicos de viscosidade de algumas substâncias a 20 °C.....	101

## LISTA DE ABREVIATURAS

$\tau$	Tensão de cisalhamento
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento, grau de deformação ou gradiente de velocidade
<b>2 - MI</b>	2 - metilimidazol
<b>A</b>	Fator pré - exponencial
<b>ACASIL</b>	Acetilacetato propil trimetoxisilano
<b>AF</b>	Anidrido ftálico
<b>AIBN</b>	Azobisisobutironitrila
<b>AM</b>	Anidrido maleico
<b>AOE</b>	Ácido oleico epoxidado
<b>AS</b>	Anidrido succínico
<b>BAGDE</b>	Bisfenol A diglicidil éter
<b>BDGE</b>	1,4 - butanodiol - diglicidil éter
<b>CH</b>	Anidrido cis - 1,2 - ciclohexanodicarboxílico
<b>DDS</b>	Anidrido dodecil succínico
<b>DLS</b>	Espalhamento de luz dinâmico
<b>DMA</b>	Análise mecânica - dinâmica
<b>DSC</b>	Calorimetria diferencial de varredura
<b>Ea</b>	Energia de ativação
<b>EDTA</b>	Etilenodiamino tetraacetato sódico
<b>ee</b>	Equivalente epóxi
<b>ELO</b>	Óleo de linhaça epoxidado
<b>ESO</b>	Óleo de soja epoxidado
<b>FT - IR</b>	Espectroscopia de infravermelho
<b>G'</b>	Módulo de armazenamento
<b>G''</b>	Módulo de perda
<b>GE</b>	Grau de epoxidação
<b>GPC</b>	Cromatografia de permeação em gel
<b>J</b>	Constante de acoplamento
<b>K</b>	Coeficiente de consistência
<b>m - CPBA</b>	Ácido metacloroperbenzóico
<b>ME</b>	Monômero epóxi

<b>METH</b>	Anidrido metil - endometileno tetrahidroftálico
<b>Mn</b>	Massa molar numérica média
<b>MTDSC</b>	Calorimetria diferencial de varredura de temperatura modulado
<b>MTO</b>	Metiltriozorênio
<b>Mw</b>	Massa molar ponderal média
<b>Mw/Mn</b>	Índice de polidispersão
<b><i>n</i></b>	Índice de comportamento de fluxo
<b>NMM</b>	N-metilmorfolina
<b>n°C</b>	Número de átomos de carbono
<b>n°LD</b>	Número de ligações duplas
<b>OME</b>	Oleato de metila epoxidado
<b>PAF</b>	Oligômero do anidrido ftálico
<b>PAFB</b>	Polímero do anidrido ftálico com BADGE
<b>PAM</b>	Oligômero do anidrido maleico
<b>PAMB</b>	Polímero do anidrido maleico com BADGE
<b>PAS</b>	Oligômero do anidrido succínico
<b>PASB</b>	Polímero do anidrido succínico com BADGE
<b>Rg</b>	Raio de giro
<b>Rh</b>	Raio hidrodinâmico
<b>RI</b>	Índice de refração
<b>RMN</b>	Ressonância magnética nuclear
<b>SLS</b>	Espalhamento de luz estático
<b>TEA</b>	Trietilamina
<b>TEOS</b>	Tetraetilortossilicato
<b>Tg</b>	Temperatura de transição vítrea
<b>TGA</b>	Análise termogravimétrica
<b>THF</b>	Tetrahidrofurano
<b>THPA</b>	Anidrido cis - 1,2,3,6 - tetrahidroftálico
<b>Tmáx</b>	Temperatura máxima de pico
<b>Tmin</b>	Temperatura mínima de pico
<b>TMS</b>	Tetrametilsilano
<b><math>\alpha</math></b>	Avanço de reação
<b><math>\delta</math></b>	Deslocamento químico

$\Delta H$	Entalpia de reação de cura
$\eta$	Viscosidade
$\rho$	Fator de forma (Rg/Rh)
$\phi$	Velocidade de aquecimento

## LISTA DE ANEXOS

<b>ANEXO A</b> – Ressonância magnética nuclear ( $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ ) e infravermelho (FT-IR).....	119
<b>ANEXO B</b> – Calorimetria exploratória diferencial.....	122
<b>ANEXO C</b> – Reologia.....	128

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>24</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>28</b>
2.1 Objetivo Geral.....	28
2.2 Objetivos Específicos .....	28
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>31</b>
3.1 Os óleos vegetais e seus ácidos graxos.....	31
3.2 Métodos de epoxidação.....	34
3.3 Poliésteres a partir de óleos vegetais .....	40
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>47</b>
4.1 Reagentes e soluções.....	47
4.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) .....	49
4.3 Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR) .....	49
4.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	49
4.5 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).....	50
4.6 Análise Termogravimétrica (TGA) .....	51
4.7 Análise reológica.....	51
<b>5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>53</b>
5.1 Síntese do aminoálcool (2,2',2'',2'''-Tetraquis(2-hidroxietil)etilenodiamina).....	53
5.2 Síntese do aminoéster .....	53

<b>5.3 Síntese do monômero epóxido (ME)</b> .....	<b>54</b>
<b>5.4 Síntese dos polímeros</b> .....	<b>54</b>
<b>6. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS</b> .....	<b>57</b>
<b>6.1 Proposta de mecanismo</b> .....	<b>59</b>
<b>6.2 Caracterização das Estruturas Químicas</b> .....	<b>63</b>
6.2.1 Aminoálcool (2,2',2'',2'''-Tetraquis(2-hidroxietil)etilenodiamina) .....	63
6.2.2 Aminoéster .....	66
6.2.3 Epóxido .....	69
6.2.4 Polímeros .....	72
<b>6.3 Estudo calorimétrico da reação de cura</b> .....	<b>74</b>
<b>6.4 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) e reologia dos oligoésteres e poliésteres obtidos a partir do ácido oleico modificado.</b> .....	<b>95</b>
<b>7 CONCLUSÕES</b> .....	<b>103</b>
<b>8 PERSPECTIVAS</b> .....	<b>106</b>
<b>9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>108</b>
<b>10 ANEXOS</b> .....	<b>119</b>





## 1 INTRODUÇÃO

A meta universal do desenvolvimento tecnológico é a melhoria da vida humana. Nos últimos anos, o uso de recursos renováveis na preparação de materiais poliméricos tem aumentado consideravelmente devido a preocupação com o meio ambiente. Os óleos vegetais têm sido considerados a mais importante fonte de matéria prima para a produção de polímeros. Os óleos vegetais podem ser facilmente obtidos a partir de plantas como girassol, linhaça, soja, oliva, algodão, canola, entre outros. Os materiais obtidos a partir de fontes renováveis, por muitas vezes, apresentam propriedades comparáveis a seus polímeros de origem petroquímica, podendo potencialmente substituí-los.

Pesquisas e novas tecnologias nessa área tornam-se promissoras devido a crescente demanda por poliméricos termoplásticos e termorrígidos. As resinas epóxi são materiais termorrígidos de alto desempenho tendo aplicações na indústria aeroespacial e de defesa, devido a sua alta estabilidade térmica, alto módulo e resistência mecânica.<sup>1</sup> Além disso, estas resinas são usadas como adesivos, revestimento e proteção de superfícies, encapsulação e como material matriz para materiais compósitos reforçados com fibras. Os óleos vegetais dão origem a uma grande variedade de materiais como poliésteres, poliuretanas, poliamidas, resinas acrílicas e resinas epóxi.

A modificação química da estrutura dos óleos vegetais (funcionalização da ligação dupla, do grupo éster, do carbono alquílico, do carbono  $\alpha$  ao grupo éster, etc) abre a possibilidade de sintetizar novos polímeros com diferentes estruturas, levando a modificação nas suas propriedades mecânicas e térmicas. Portanto, faz-se necessário o estudo destas novas rotas de síntese para que elas sejam viáveis economicamente e ambientalmente corretas, suprimindo as demandas industriais.

De maneira geral, os óleos vegetais consistem essencialmente de triglicerídeos, que são formados por triésteres de glicerol com três ácidos carboxílicos de cadeia longa, denominados ácidos graxos. Os ácidos graxos se diferenciam um em relação ao outro pelo comprimento da cadeia carbonílica, número, posição e orientação das insaturações, o que confere a cada ácido graxo propriedades físico-químicas diferenciadas.

O ácido oleico é um dos ácidos graxos mais comuns encontrados em óleos vegetais. Possui dezoito átomos de carbono e uma instauração cis entre os carbonos 9 e 10. É encontrado em óleos de oliva, canola, palma e uva, sendo muito utilizado nas indústrias farmacêuticas e de cosméticos como aditivo emulsionante na fabricação de sabões, sabonetes, cremes, bronzeadores, produtos solares e como componente na preparação de nanocápsulas e nanoemulsões visando a encapsulação de fármacos. Também é bastante utilizado nas indústrias de lubrificantes e impermeabilizantes.

Para se tornarem efetivamente ativos em reações de polimerização, os ácidos graxos necessitam ser funcionalizados, de modo a aumentar a sua reatividade. Neste propósito, muitas reações químicas têm sido propostas para reestruturar os ácidos graxos em monômeros com maior eficácia reacional. Com essa finalidade, as reações de epoxidação na instauração do ácido graxo têm tido elevado destaque, por formarem anéis oxiranos que podem reagir com uma alta gama de substratos em síntese orgânica. Devido a essa versatilidade, os epóxidos podem sofrer reações de reticulação (cura) quando submetidos a aquecimento na presença de um agente reticulante como um anidrido.

O presente trabalho investiga a reação de cura do ácido oleico modificado (forma estrela) com diferentes anidridos, originando oligoésteres e poliésteres. O ácido oleico modificado é obtido pela esterificação do ácido oleico com um aminoálcool (obtido pela redução do etilenodiaminotetraacetato de sódio, EDTA sódico) dando origem ao aminoéster. Após sua obtenção, nossa rota sintética tem como alvo a obtenção de epóxidos, provenientes da oxidação da dupla ligação do ácido oleico modificado, levando a formação do intermediário chave para a posterior síntese dos polímeros desejados. Todas as estruturas dos produtos das reações são confirmadas pela técnica de Ressonância Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e por Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR).

As reações de polimerização dos sistemas epóxi são realizadas através da abertura de anéis epóxi na presença de diferentes anidridos de ácido cíclico: anidrido ftálico (AF), anidrido maleico (AM) e anidrido succínico (AS). Com o intuito de modificar as propriedades térmicas e reológicas, aumentar o grau de reticulação e a massa molar dos polímeros, diferentes quantidades da resina epóxi bisfenol A diglicidil éter (BADGE) são adicionadas.

.A técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) é aplicada para investigar a cinética de cura na presença dos diferentes anidridos e, na presença ou ausência de resina BADGE. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) é utilizada para avaliar a massa molar dos materiais obtidos. As estruturas químicas obtidas nas etapas de reação de polimerização são elucidadas usando Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR) e Ressonância Magnética Nuclear (NMR)  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . O comportamento térmico dos produtos obtidos é estudado utilizando a técnica de DSC e Análise Termogravimétrica (TGA). O estudo das propriedades reológicas dos poliésteres é realizado com o objetivo de verificar uma aplicação tecnológica para as resinas obtidas a partir de fontes renováveis.



## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem por objetivo sintetizar e caracterizar oligoésteres e poliésteres com forma estrela obtidos a partir do ácido oleico modificado, e avaliar as suas propriedades físico-químicas, visando à obtenção de resinas a partir de fontes renováveis.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Síntese do aminoálcool a partir do EDTA sódico.
- Esterificação do ácido oleico com o aminoálcool.
- Epoxidação do éster com forma estrela.
- Caracterizar as estruturas químicas dos produtos obtidos pelas técnicas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR).
- Avaliar a reação de reticulação do epóxi (forma estrela) com diferentes anidridos (anidrido ftálico, anidrido maleico e anidrido succínico), na presença e na ausência da resina epóxi (BADGE) utilizando a técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Determinar a energia de ativação ( $E_a$ ) e fator pré-exponencial (A) da reação de reticulação, para o sistema epóxido/anidrido, utilizando-se os métodos de varredura simples (Barret) e múltiplas varreduras (Kissinger, Osawa).
- Caracterizar as estruturas químicas dos produtos obtidos a partir das reações de polimerização através das técnicas de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR).
- Determinar a massa molar dos materiais obtidos utilizando a técnica de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).

- Determinar o comportamento térmico dos poliésteres através das técnicas de DSC e Análise Termogravimétrica (TGA). Avaliar a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e a estabilidade térmica dos polímeros em função da natureza do anidrido e na presença ou ausência do BADGE.

- Estudar as propriedades reológicas dos oligoésteres e poliésteres.

Determinar o efeito da velocidade de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ) e da temperatura sobre a viscosidade dos polímeros. Avaliar a energia de ativação ( $E_a$ ) de fluxo e o fator pré-exponencial ( $A$ ) de escoamento utilizando-se a equação de Arrhenius. Avaliar o efeito da natureza dos anidridos, na ausência e na presença de BADGE, sobre o coeficiente de viscosidade dos diferentes poliésteres obtidos.





### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Os óleos vegetais e seus ácidos graxos

Recentemente, crescente atenção tem sido dada a materiais poliméricos obtidos a partir de recursos renováveis. Esse interesse se justifica principalmente ao fato de que polímeros obtidos de óleos vegetais podem substituir em potencial os seus derivados petroquímicos, de modo que apresentam vantagens ambientais e econômicas, que incluem biodegradabilidade, periodicidade de produção, pronta disponibilidade e elevado custo do petróleo.<sup>2</sup> O ciclo de vida de um polímero baseado em óleos vegetais é mostrado na figura 1.

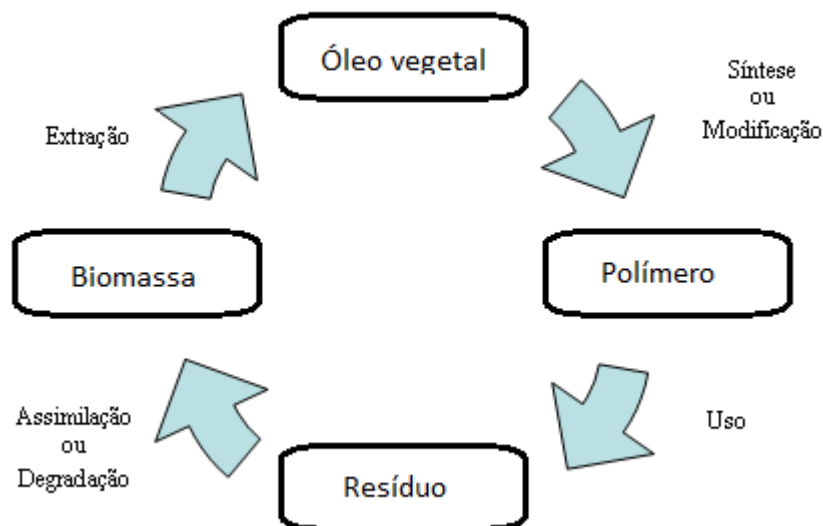


Figura 1 – Ciclo de vida de polímeros de óleos vegetais. (Adaptado de F. Seniha Güner et al. *Prog. Polym. Sci*, 31, 633, 2006).

Os óleos vegetais são a mais importante fonte de matéria prima para a produção de polímeros. Entre os materiais poliméricos preparados a partir dos óleos

vegetais podemos citar os óleos oxipolimerizados,<sup>3,4</sup> resinas alquídicas,<sup>5,6</sup> poliuretanas,<sup>7,8</sup> poliamidas,<sup>9</sup> resinas acrílicas<sup>10</sup> e resinas epóxi.<sup>11,12</sup> Os polímeros obtidos a partir de óleos vegetais são considerados biopolímeros, pois são gerados a partir de fontes renováveis e na maioria das vezes biodegradáveis e atóxicos.

Os óleos vegetais podem ser facilmente encontrados na natureza, especialmente em plantas como girassol, soja, oliva, canola, linhaça. Esses óleos consistem essencialmente de triglicerídeo, o qual é um éster formado por três ácidos carboxílicos de cadeia longa, denominados ácidos graxos, unidos por um centro de glicerol, conforme ilustrado na figura 2. Os ácidos graxos contribuem com 94 a 96% da massa total de uma molécula de triglicerídeo. A tabela 1 apresenta a composição de alguns óleos vegetais em percentagem em massa de ácido graxo.<sup>13</sup> Como as propriedades físicas e químicas de cada óleo depende da sua composição de ácidos graxos, a escolha do triglicerídeo desempenha um importante papel na propriedade do polímero.

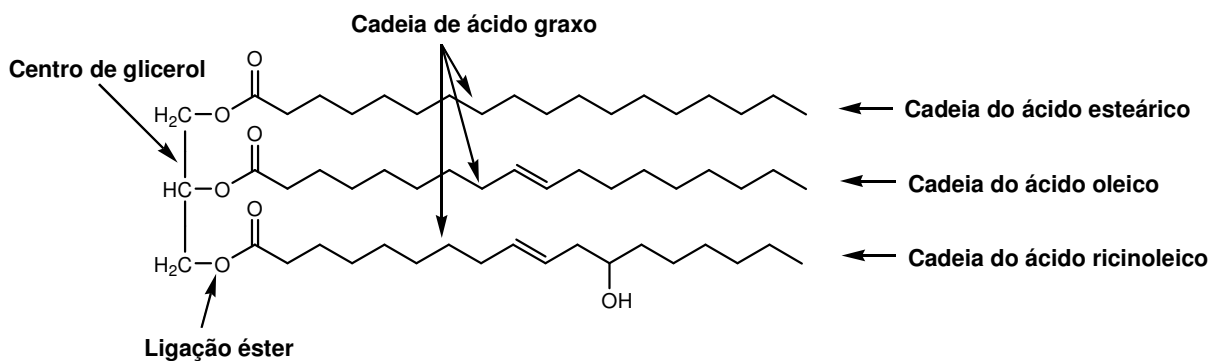


Figura 2 – Cadeia de triglicerídeo contendo três diferentes ácidos graxos ligados a molécula de glicerol. (Adaptado de F. Seniha Güner et al. *Prog. Polym. Sci*, 31, 633, 2006).

Tabela 1 – Composição química de alguns óleos vegetais em porcentagem em massa de ácido graxo. (Adaptado de V. Shama, P. P. Kundu. *Prog. Polym. Sci*, 31, 983, 2006).

Ácido graxo	Fórmula	n°C: n°LD*	Óleo de linhaça	Óleo de girassol	Óleo de soja	Óleo de canola	Óleo de oliva
Ácido palmítico	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	16:0	5,5	6,0	11,0	4,1	13,7
Ácido esteárico	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	18:0	3,5	4,0	4,0	1,8	2,5
Ácido oleico	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	18:1	19,1	42,0	23,4	60,9	71,1
Ácido linoleico	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	18:2	15,3	47,0	53,3	21,0	10,0
Ácido linolênico	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	18:3	56,6	1,0	7,8	18,8	0,6

n°C e n°LD são o número de átomos de carbono e de ligações duplas na cadeia do ácido graxo, respectivamente.

Os ácidos graxos mais encontrados na natureza são constituídos de 14 a 22 átomos de carbonos, podendo apresentar ligações saturados ou insaturadas, com 1 a 3 ligações duplas. Além disso, as ligações duplas na cadeia dos ácidos graxos podem ser conjugadas ou isoladas. Ademais, alguns ácidos graxos naturais possuem na sua estrutura grupos hidroxila, epóxi ou oxo como, por exemplo, o ácido ricinoleico, ácido vernólico e o ácido licanico, respectivamente. Devido as suas diferenças estruturais, cada ácido graxo apresenta diferentes propriedades físico-químicas, como viscosidade, densidade, ponto de fusão e índice de refração.<sup>13</sup>

Um dos mais importantes parâmetros que afetam as propriedades físico-químicas dos oligômeros e polímeros obtidos a partir dos ácidos graxos é o grau de insaturação.<sup>2</sup> Contudo, trabalhos recentes tem mostrado que além da estrutura química do ácido graxo, as condições de síntese e o processamento também afetam as propriedades do produto final.<sup>14-16</sup>

As ligações duplas nos ácidos graxos são pontos de modificação e uma variedade de reações químicas tem sido usada para convertê-los em intermediários de maior valor agregado. Neste trabalho é utilizada a reação de epoxidação da ligação dupla do ácido oleico modificado para a preparação dos oligoésteres e poliésteres, por isso será abordado a seguir.

Estudos recentes indicam que, entre outros processos, a epoxidação tem um papel importante na funcionalização de derivados de ácidos graxos.<sup>17</sup> Devido à alta reatividade do anel oxirano, ocasionada pela polaridade e pela tensão do anel, os óleos epoxidados são intermediários potenciais de uma série de produtos para a indústria química, possuindo uma ampla faixa de aplicações, tais como estabilizantes e plastificantes em polímeros, como aditivos em lubrificantes, ou como componentes de plásticos. O ácido graxo epoxidado também é um importante intermediário usado para síntese de poliuretanas e poliésteres.<sup>18-21</sup>

### 3.2 Métodos de epoxidação

Genericamente, existem três métodos clássicos para a preparação de epóxidos: epoxidação com oxigênio molecular, epoxidação com metais de transição e epoxidação com perácido *pré-formado* (que pode ser catalisada por enzimas ou ácidos orgânicos).

O uso de oxigênio molecular para as reações de epoxidação constitui o método mais limpo dentre os citados acima, tanto por sua abundância e baixo custo quanto pelo fato de ser um agente oxidante que não causa danos ao meio ambiente. No entanto, ele se restringe a substratos como etileno e butadieno, que não possuem hidrogênio alílico.<sup>22</sup> Ademais, a epoxidação de óleos vegetais com oxigênio molecular pode levar à degradação do óleo para compostos menores, tais como aldeídos, cetonas e ácidos dicarboxílicos de cadeia curta, de modo que, mesmo esse método sendo interessante do ponto de vista ambiental, não possui ampla aplicação.<sup>23</sup>

Mukaiyama desenvolveu uma metodologia para a produção de epóxi envolvendo a transferência do átomo de oxigênio à olefina. Na primeira etapa da reação ocorre a combinação do oxigênio molecular com um aldeído, na presença de um catalisador, gerando o perácido.<sup>24,25</sup> Na segunda etapa, ocorre a reação de adição, na qual o oxigênio presente no perácido atua como um eletrófilo e ataca a ligação dupla (nucleófilo) formando o anel oxirano. O autor investigou as etapas reacionais detalhadamente, e em razão disso, essa técnica é comumente

denominada epoxidação Mukaiyama-Yamada ou, simplesmente, epoxidação Mukaiyama.<sup>26-28</sup> A figura 3 apresenta a proposta mecanística sugerida pelos autores.

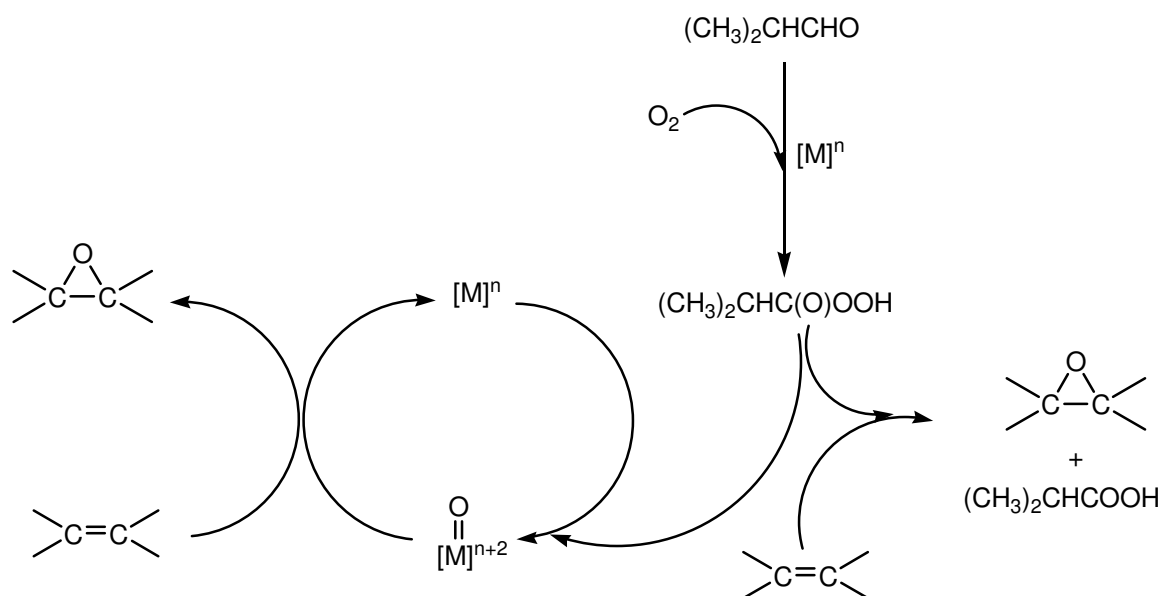


Figura 3 – Proposta mecanística para a epoxidação aeróbica de olefinas.

Recentemente, Köckritz e colaboradores<sup>29</sup> estudaram a epoxidação do oleato de metila e do ácido oleico em óleo de girassol na presença de oxigênio molecular e aldeídos. A reação radicalar foi auxiliada por um radical orgânico de cadeia simples como iniciador (azobisisobutironitrila - AIBN), sem o uso de catalisador metálico, com obtenção de epóxidos em alto rendimento. O processo de epoxidação via oxigênio molecular, utilizado pelo autor, é descrito na figura 4.

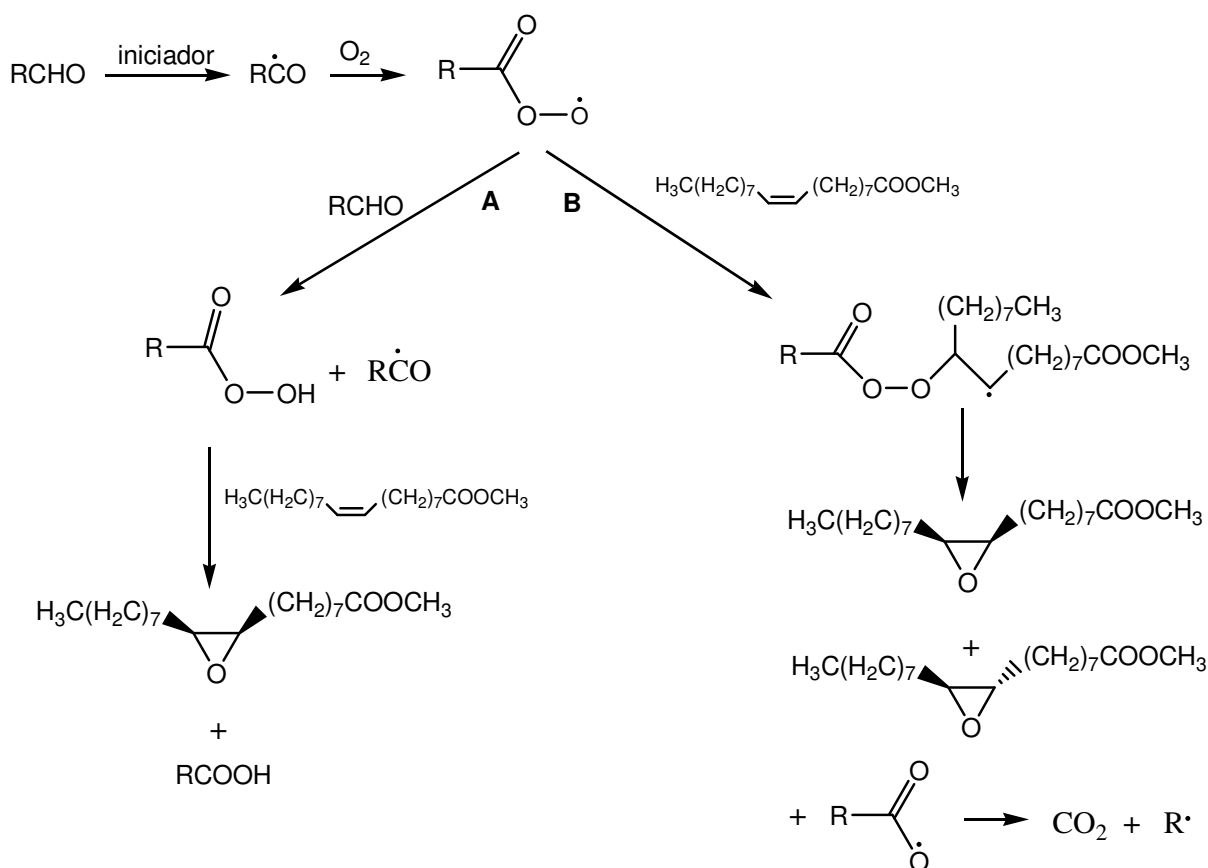


Figura 4 – Proposta de mecanismo para a epoxidação do oleato de metila. (Adaptado de Ângela Köckritz et al. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 110, 581, 2008).

Outra técnica muito comum para a epoxidação de olefinas é baseada em catalisadores de metais de transição. Tal mecanismo baseia-se em complexos metal-peroxo que são formados a partir do peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e transferem um átomo de oxigênio para a olefina. Muitos estudos tem sido descritos na literatura para obtenção de novos catalisadores com o objetivo de melhorar a sua reatividade (com adição de uma base de Lewis, tal como a piridina), a sua seletividade frente o epóxido (em oposição ao diol, um frequente e, por vezes, sub-produto) e sua recuperação e reutilização (o que é bastante difícil em sistemas homogêneos).<sup>30</sup>

O uso de metiltrioxorênio (MTO) tem sido bastante descrito na literatura para catalisar a epoxidação de óleos vegetais e animais, em condições suaves e com elevados rendimentos, de modo que estudos cinéticos detalhados tem sido relatados para determinar o mecanismo reacional.<sup>31-33</sup>

Rudolph e colaboradores,<sup>34</sup> desenvolveram o procedimento de epoxidação catalisada por MTO e piridina, onde 1-fenilciclohexeno foi epoxidado, com um rendimento de 91% utilizando peróxido de hidrogênio em cloreto de metileno à temperatura ambiente. O procedimento foi realizado sob condições neutras em meio básico, eliminando a abertura do anel por catálise ácida, que é geralmente um problema nas reações de epoxidação.

Mais recentemente, Du et al<sup>35</sup> estudaram a epoxidação catalítica de linoleato de metila com a aplicação de diferentes catalisadores de complexos de metal de transição, quando utilizado H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e quantidades catalíticas de MTO e piridina, obtendo epoxidação completa em um período de 4 horas.

Marks et al<sup>36</sup> estudaram o procedimento de epoxidação de óleos de peixe, usando MTO, piridina, peróxido de hidrogênio e cloreto de metileno a 25 °C, durante 6 horas, com completa epoxidação e altos rendimentos. Estudos mostraram que a diminuição das quantidades de MTO e piridina utilizados na reação resultam em epoxidação parcial dos óleos de peixe.

Apesar dos bons resultados em catálise homogênea este apresenta vários inconvenientes, em particular a recuperação do catalisador no final do processo. Por isso, existe uma clara demanda para materiais sólidos que catalizam a epoxidação de olefina e óleos vegetais, com oxidantes facilmente disponíveis como o peróxido de hidrogênio.<sup>37</sup>

Calvete e colaboradores<sup>38</sup> desenvolveram catalisadores heterogêneos (Ferro (III) coordenado aos materiais híbridos SG e GR) para epoxidação de olefinas. O ACASIL (acetilacetato propil trimetoxisilano) foi policondensado com TEOS (tetraetilortosilicato) utilizando o método sol-gel para dar o material híbrido polimérico SG. O ACASIL foi imobilizado na superfície da sílica por grafitação resultando na sílica organofuncionalizada denominada GR. Estes dois sistemas foram testados como catalisadores na epoxidação aeróbica do cis-cicloocteno. O sistema Fe-SG apresentou 100% de conversão e 94% de seletividade na epoxidação, enquanto que o sistema Fe-GR levou a uma conversão máxima de 50% e 100% de seletividade.

Além dos métodos citados, enzimas são atualmente muito estudadas para a epoxidação de óleos vegetais e derivados, em que a reação procede via formação enzimática *in situ* de perácidos necessários para a epoxidação química da dupla ligação.

Sun et al<sup>39</sup> estudaram a epoxidação do óleo de milho, rico em ácidos oleico e linoléico, usando peróxido de hidrogênio como doador de oxigênio e ácido esteárico como transportador de oxigênio ativo na presença da enzima lipase B da *Cândida antarctica*. As ligações duplas do óleo de milho foram epoxidados por ácido peresteárico previamente gerado pela reação do ácido esteárico com o peróxido de hidrogênio. O mecanismo de epoxidação enzimática do óleo de milho é mostrado na figura 5.

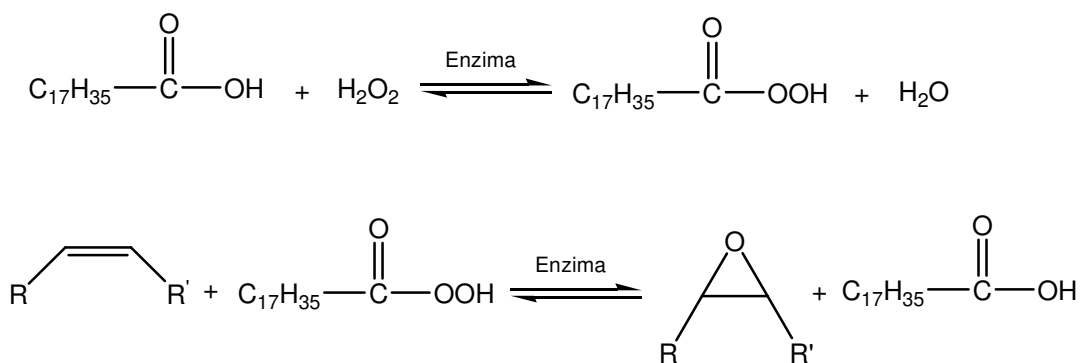


Figura 5 – Mecanismo de epoxidação enzimática do óleo de milho na presença de ácido esteárico. ( Adaptado de Shangde Sun et al. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 88, 1567, 2011).

Klaas et al<sup>40</sup> estudaram a epoxidação químio-enzimática (a qual combina a flexibilidade da síntese química e a alta seletividade da síntese enzimática) de óleos de girassol, soja e linhaça, catalisada pela enzima lipase da *Candida antarctica*. Os ácidos graxos foram epoxidados com alta seletividade e com conversões acima de 90%. Os autores também fizeram um acompanhamento da formação do anel oxirano, medido pela quantidade de iodo que reagiu com as insaturações dos óleos não epoxidados.

Em escala industrial, os óleos epoxidados vêm sendo preparados pelo método do perácido *pré-formado* na presença do peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e de um ácido forte como catalisador. Neste sistema, ocorre formação *in situ* de perácido devido à reação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com o ácido carboxílico. O perácido age como um oxidante, reagindo com os carbonos das insaturações presentes na cadeia do ácido graxo formando o anel oxirano, conforme ilustrado na figura 6. Os ácidos carboxílicos mais utilizados são o ácido acético, o ácido fórmico e o ácido benzóico.



O principal inconveniente desse método é o uso de grandes quantidades de oxidantes e a produção de ácidos carboxílicos como subproduto.

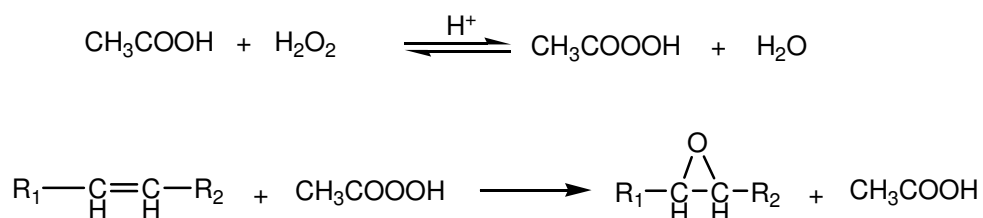


Figura 6 – Mecanismo de epoxidação com ácido peracético.

O uso de solventes orgânicos pode levar a formação de produtos laterais devido a clivagem do anel oxirano,<sup>19</sup> com mostrado na figura 7. Todavia, alguns ácidos carboxílicos dispensam o uso de catalisadores, como é o caso de do ácido fórmico, minimizando a formação de produtos laterais, no entanto, não evitando sua formação.<sup>41-42</sup>

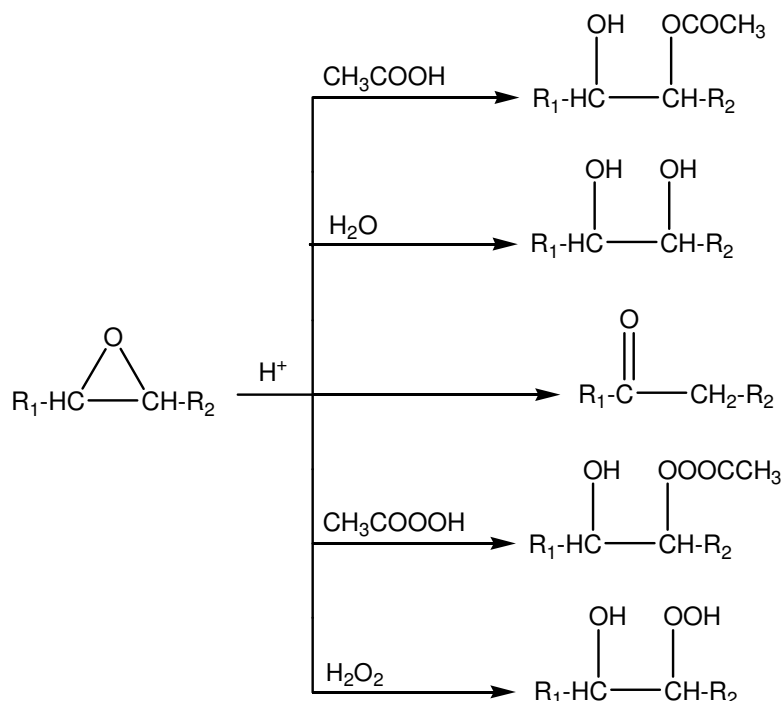


Figura 7 – Reações laterais da clivagem do anel oxirano. (Adaptado de Vaibhav V. Goud et al. *Chem. Eng. Sci.*, 62, 4065, 2007).

Mungroo et al<sup>23</sup> estudaram a epoxidação do óleo de canola por ácidos peroxicarboxílico gerados *in situ* a partir de peróxido de hidrogênio e um ácido carboxílico, na presença de ácido inorgânico (ácido sulfúrico), como catalisador. Os autores utilizaram tanto o ácido fórmico como o acético para investigar a eficiência reacional do par reagente-catalisador. Vários parâmetros reacionais foram otimizados para obtenção de melhor desempenho catalítico na conversão da dupla ligação ao anel oxirano e conversão de valores de iodo.

Cai et al<sup>43</sup> investigaram os parâmetros cinéticos e termodinâmicos da epoxidação de três óleos (óleo de soja, milho e girassol) realizadas na presença de ácido peracético, gerado *in situ* utilizando ácido sulfúrico com catalisador. Os parâmetros termodinâmicos e cinéticos da epoxidação obtidos a partir deste estudo indicaram que um aumento da temperatura no processo, aumenta a taxa de formação de epóxido para todos os óleos estudados, contudo a cinética de conversão aumenta na seguinte ordem: óleo de soja > óleo de milho > óleo de girassol.

### 3.3 Poliésteres a partir de óleos vegetais

Devido à versatilidade em química orgânica, os óleos vegetais epoxidados são suscetíveis à polimerização quando submetidos ao calor, na presença de um iniciador, como aminas (aromáticas e alifáticas), e de agentes reticulantes como anidridos de ácidos carboxílicos, poliamidas e agentes catalíticos de polimerização. De modo geral, os agentes de cura podem ser tanto catalíticos quanto co-reativos. Um agente catalítico funciona como um iniciador na polimerização da resina epóxi, podendo ser ácidos de Lewis, exemplo: trialeto de boro; bases de Lewis, exemplo: aminas terciárias. Os agentes co-reativos atuam como comonômeros no processo de polimerização, sendo os mais usados aqueles que contêm átomos de hidrogênio ativo, tais como, fenóis, álcoois, aminas primárias e secundárias, anidridos e imidazóis.<sup>44</sup>

Necessariamente, no processo de reticulação de sistemas epóxi, ocorre a abertura do anel oxirano pela ação de iniciadores ou pelo aumento da temperatura,

seguido pelo crescimento da cadeia. Fisch e colaboradores<sup>45</sup> foram um dos primeiros pesquisadores a estudar a cura do bisfenol A na presença do anidrido ftálico, sem o uso de catalisador. A cura de resinas epóxi com anidridos na ausência de catalisador é mais lenta mesmo em temperaturas mais elevadas.

Na literatura, existem vários trabalhos que utilizam óleos vegetais epoxidados e ácidos graxos epoxidados como material de partida para a síntese de novos materiais poliméricos.<sup>14,41,42,46-55</sup> A seguir serão descritos os principais trabalhos nesta área.

Boquillon et al<sup>46</sup> investigaram por calorimetria (DSC) a reação de cura do óleo de linhaça epoxidado (ELO) com diferentes anidridos cíclicos, na presença de aminas terciárias ou imidazóis como catalisadores. Os autores estudaram um ELO comercial contendo cinco anéis epóxi por triglicerídeo. As propriedades termomecânicas (módulo de flexão, módulo de armazenamento e tangente de delta) das resinas obtidas foram avaliadas por análise mecânico-dinâmica (DMA).

Os resultados mostraram que o uso de catalisadores imidazóis foram mais eficientes do que aminas terciárias para a cura do sistema ELO/anidrido pois, a rede resultante exibe uma alta extensão de conversão do anidrido (maior entalpia de polimerização) e maior rigidez (maior  $T_g$ ). Além disso, a utilização de anidrido com estrutura rígida e com maior impedimento estérico, como o METH (anidrido metilendometileno tetrahidroftálico), levam a baixa conversão e uma menor densidade de reticulação (maior massa molar entre os pontos de reticulação). Isto pode estar relacionado a posição do grupo epóxi no interior da cadeia do triglicerídeo levando a uma menor acessibilidade do METH.

Uma menor densidade de reticulação também foi observada para outro anidrido rígido, o anidrido ftálico (AF), devido a rigidez da ligação diéster formada durante a copolimerização epoxi/anidrido a qual restringe o movimento molecular. Ademais, no sistema ELO/THPA (anidrido cis-1,2,3,6-tetrahidroftálico/imidazol), o aumento da quantidade de anidrido causa um aumento da densidade de reticulação, diminuindo a mobilidade da cadeia e, levando a um aumento da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e rigidez da resina.

Por outro lado, o aumento da concentração do catalisador leva a uma diminuição da energia de ativação, da extensão da conversão do anidrido e da  $T_g$ . Estas intrigantes observações experimentais podem ser explicadas considerando que o aumento na quantidade do catalisador induz à formação de um maior número

de sítios de propagação da polimerização. Por outro lado, o aumento do número de sítios de propagação pode levar a formação de uma rápida gelificação do sistema, diminuindo a difusão do anidrido, levando conseqüentemente a um menor grau de conversão. Os autores sugerem ainda que a combinação destas resinas epóxi com fibras naturais pode ser de grande interesse ambiental.

Martini e colaboradores<sup>47</sup> investigaram a reação de cura do metil éster do óleo de linhaça epoxidado com os anidridos AF, THPA e CH (cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico), na presença do iniciador/catalisador 2-metilimidazol (2-MI). As estruturas químicas obtidas foram elucidadas usando FT-IR e RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C. A reação de reticulação foi acompanhada por DSC utilizando-se o método não isotérmico (varredura), e foi avaliado o efeito da natureza do anidrido e da composição (epóxi/anidrido/iniciador) na entalpia de cura e na temperatura mínima ( $T_{\min}$ ) do pico exotérmico.

Os autores observaram que existe uma significativa diferença na entalpia de cura para os diferentes anidridos cíclicos sendo que o caráter exotérmico aumenta na ordem  $\Delta H_{PA} < \Delta H_{THPA} < \Delta H_{CH}$ . Além disso, a entalpia de reticulação varia com a composição do sistema. Os parâmetros cinéticos da reação de cura foram determinados aplicando-se os métodos de múltipla varredura de Osawa, Kissinger e Samios e, de simples varredura proposto por Barrett. Os autores verificaram que a energia de ativação da reação (determinada pelo método de Barret) depende da estrutura molecular do anidrido, sendo consideravelmente maior para o AF do que para o THPA e CH.

Gerbase e colaboradores<sup>48</sup> relataram as propriedades mecânicas e térmicas de materiais preparados a partir da cura do óleo de soja epoxidado (ESO) com diferentes anidridos cíclicos na presença de aminas terciárias. Os autores estudaram ESO comercial contendo em média 3,8 grupos epoxi por triglicerídeo e ESOs parcialmente epoxidado.

Os resultados mostraram que quanto maior o grau de epoxidação do óleo de soja maior a  $T_g$  e a dureza do polímero. Além disso, a utilização de anidridos mais rígidos como AF, anidrido maleico (AM) e anidrido hexahidro ftálico também resultam em poliésteres rígidos e com maior  $T_g$ . As resinas curadas com os anidridos succínico (AS), AM e CH exibiram estabilidade térmica até 300 °C, seguido de uma decomposição em uma única etapa. O perfil das curvas de TGA dos diferentes

sistemas são muito similares sugerindo que a natureza do anidrido tem pouca influência na estabilidade térmica do termorrígido.

A exceção ocorreu para o termorrígido preparado com o anidrido dodecenil succínico (DDS) o qual começa a perder massa a partir de 185 °C, e a decomposição ocorre em duas etapas. A perda de massa do primeiro estágio foi associada a presença de DDS na resina sem reagir, pois o TGA do DDS puro mostra um início de decomposição próximo a 200 °C.

Os autores estudaram também a estabilidade química das resinas curadas no sistema ESO/DDS/Trietilamina(TEA). As resinas apresentaram excelente resistência química quando imersos durante 4 semanas em solução de NaOH (1% em m/v) e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3% em m/v) e, uma baixa resistência em solventes orgânicos. Contudo, foi verificado que um aumento na quantidade de anidrido no sistema aumenta a resistência química (menor as mudanças das dimensões) em solventes orgânicos, em função do aumento da densidade de reticulação. Ademais, as resinas apresentaram uma maior resistência química em solventes polares como acetona e etanol, do que em solventes apolares como tolueno e gasolina, indicando que os solventes claramente interagem com a resina como consequência da similar polaridade.

Reiznautt et al<sup>14</sup> estudaram a produção de oligoésteres e poliésteres a partir da reação de reticulação do biodiesel epoxidado (metil éster do óleo de girassol epoxidado) com anidrido CH (agente de cura) e TEA (iniciador). Em algumas composições (epóxi/anidrido/iniciador) pequenas quantidades de resina epóxi 1,4-butanodiol-diglicidil éter (BDGE) foram adicionados. Os metil ésteres do óleo de girassol foram epoxidados com ácido perfórmico gerado *in situ* na presença de tolueno para minimizar a abertura do anel epóxi.

As estruturas químicas dos intermediários e produtos da reação foram elucidadas usando FT-IR e RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C. Foi observado que a adição de BDGE na mistura reacional permite a formação de poliésteres com alta densidade de reticulação, levando a um aumento na massa molar, na T<sub>g</sub> e na estabilidade térmica do material. Além disso, os poliésteres com BADGE apresentam baixa solubilidade em solventes polares e apolares.

Karak e colaboradores<sup>49</sup> sintetizaram resinas poliésteres a partir do óleo da semente da *Mesua Ferrea*, uma planta nativa da Índia. Pelo método da alcoolize do óleo foram obtidos os monoglicerídeos que, posteriormente, foram reagidos com os

anidridos ftálico e maleico. Os autores mostraram que os poliésteres obtidos apresentaram excelente resistência química a solução de HCl diluído, água destilada e cloreto de sódio.

Outros autores, tais como, Tsujimoto et al.,<sup>50</sup> Miaygawa et al.,<sup>51</sup> Erhan e colaboradores,<sup>52</sup> Chandrashekhara et al.,<sup>53</sup> Ray e Bousmina,<sup>54</sup> Uyama et al.<sup>55</sup> e Jin e Park<sup>56</sup> estudaram a síntese, a caracterização e as propriedades mecânicas e físico-químicas de resinas sintetizadas a partir da resina comercial BADGE com diferentes óleos epoxidados. Estes autores observaram que estes sistemas apresentam uma boa miscibilidade e dureza melhorada, sendo que as propriedades de impacto podem ser comparadas às da resina epoxi virgem.

A obtenção de resinas poliméricas obtidas do ácido oléico tem sido bastante estudada, encontrando aplicações em formulações poliméricas como monômero de enxerto,<sup>57</sup> plastificante,<sup>58</sup> comonômero,<sup>59-60</sup> polioli<sup>61</sup> e liberação de fármacos.<sup>62</sup>

Nicolau e colaboradores<sup>41,42</sup> relataram a síntese de oligoésteres e poliésteres produzidos a partir do ácido oleico (principal ácido graxo de azeite de oliva) e do oleato de metila. As propriedades físico-químicas destes materiais foram determinadas por análise térmica (DSC), espalhamento de luz estático (SLS), dinâmico (DLS) e espectroscopia de impedância elétrica. As ligações insaturadas dos compostos de partida foram epoxidadas usando ácido per fórmico gerado *in situ*.

O ácido oleico epoxidado (AOE) e o oleato de metila epoxidado (OME), foram reticulados com o anidrido CH (agente de cura) e TEA (iniciador da reação). Em algumas composições uma pequena quantidade da resina BDGE foi adicionado. Os resultados de DSC mostram que todos os produtos obtidos apresentam uma  $T_g$  entre  $-57\text{ }^\circ\text{C}$  e  $-14\text{ }^\circ\text{C}$ . Os parâmetros cinéticos obtidos pelo método de Barret indicaram que o AOE teve uma maior reatividade (menor energia de ativação) quando comparado com OME.

As soluções do poliéster obtidas do sistema OME/CH/TEA, no intervalo de concentração de 3,5 a 12 mg/mL, não apresentaram função de correlação sugerindo que na ausência da resina tetrafuncional BDGE somente oligoésteres são formados. Desta maneira não foi possível a caracterização desta amostra por SLS. Na presença da resina BDGE a massa molar obtida pelo método Zimm Plot foi de  $1,71 \times 10^5$  g/mol. Contudo, para o sistema AOE/CH/TEA massas elevadas foram obtidos na ausência e na presença da resina BDGE. Os valores do parâmetro  $\rho$  ( $R_g/R_h$ ) indicam que todos os polímeros obtidos apresentam uma conformação

enovelada (random coil). Os polímeros obtidos a partir do OEA e OME apresentaram alta resistividade e baixa capacitância. Desta maneira, as propriedades dielétricas indicam que estes materiais são promissores para aplicações tecnológicas.

A síntese de novos polímeros ou materiais poliméricos com arquitetura bem definidas (estrelas, anéis, pentes, arquiteturas dendríticas, etc), e o efeito da arquitetura sobre as propriedades dos polímeros em solução e massa e suas aplicações vem sendo bastante investigadas.

Nikos Hadjichristidi<sup>63,64</sup> realizou estudos sobre a dependência da massa molecular, da composição e da arquitetura macromolecular (polímeros estrela) para a obtenção de copolímeros em bloco que possuem a capacidade de auto-organizar em formas e tamanhos nanoescalas controláveis (lamelas, micelas e  $\alpha$ -hélice). Esses nano-objetos são precursores nas aplicações em nanotecnologia, tais como memórias de computador, sensores, transistores, dispositivos quânticos e membranas de separação.





## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

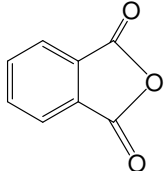
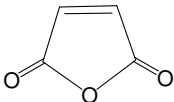
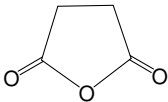
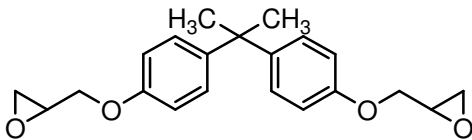
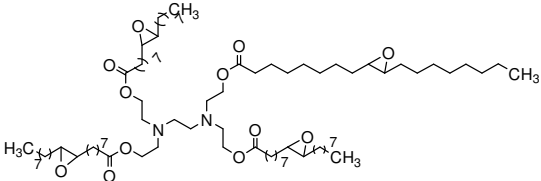
### 4.1 Reagentes e soluções

Todos os solventes (hexano, diclorometano, acetato de etila, THF, clorofórmio, metanol) foram purificados e secos antes de serem utilizados, conforme técnicas usuais.<sup>65</sup> Todas as soluções foram preparadas com água deionizada e os demais reagentes foram obtidos de fontes comerciais e utilizados sem prévia purificação.

Os reagentes bisfenol A diglicidil éter (BADGE), ácido metacloroperbenzóico (m-CPBA), boro hidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ), N - metil morfolina (NMM), etilenodiaminotetraacetato de sódio (EDTA) e cloroformiato de etila foram adquiridos da Sigma-Aldrich. O iodo ressublimado ( $\text{I}_2$ ), hidróxido de sódio (NaOH), ácido clorídrico (HCl), cloreto de sódio (NaCl), sulfato de magnésio ( $\text{MgSO}_4$ ) e bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ) foram obtidos da Vetec e, o ácido oleico da Synth.

Os anidridos ftálico (AF) e maleico (AM) foram adquiridos da Sigma-Aldrich e o anidrido succínico (AS) da Vetec. A tabela 2 mostra a estrutura e algumas propriedades físico-químicas dos principais reagentes utilizados na obtenção dos oligoésteres e poliésteres.

Tabela 2 – Anidridos e resinas epóxi utilizados e suas propriedades físico-químicas.

Fórmula estrutural	P.F. (°C)	P.E. (°C)	M(g/mol)	Fórmula
<p>Anidrido Ftálico</p> 	131-134	284*	148.12	C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>
<p>Anidrido Maleico</p> 	52-54	200*	98.06	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<p>Anidrido Succinico</p> 	118-120	261*	100,07	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>
<p>Bisfenol A diglicidil éter (BADGE)</p> 	---	---	340,41	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub>
<p>Monômero epóxi (ME)</p> 	4,73	---	1356,0	C <sub>82</sub> H <sub>152</sub> N <sub>2</sub> O <sub>12</sub>

\*Valores retirados do catálogo da Sigma-Aldrich.

As placas de cromatografia em camada delgada foram obtidas de fontes comerciais; Sílica G/UV<sub>254</sub> (0,20 mm). Utilizou-se, como método de revelação, cuba de iodo, luz ultravioleta e solução ácida de vanilina.

Para os produtos purificados utilizando cromatografia em coluna, o material usado foi uma coluna de vidro, gel de sílica 60 (70 - 230 mesh – SILICYCLE) e, como eluente, um solvente ou mistura de solventes adequados.

## 4.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$  foram obtidos em espectrômetros Bruker DPX, que operam na frequência de 200 MHz e 400 MHz para Hidrogênio e 50 MHz e 100 MHz para Carbono (Departamento de Química – UFSM). Os deslocamentos químicos ( $\delta$ ) estão relacionados em parte por milhão (ppm) em relação ao tetrametilsilano (TMS), utilizado como padrão interno para os espectros de RMN  $^1\text{H}$  e  $\text{CDCl}_3$  para os espectros de RMN  $^{13}\text{C}$ . O número de hidrogênios foi deduzido a partir da integral relativa e a constante de acoplamento ( $J$ ) foi expressa em Hertz (Hz).

## 4.3 Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR)

A análise de espectroscopia no infravermelho dos produtos obtidos em cada etapa e dos oligômeros e polímeros foram realizadas em um equipamento Bruker Tensor-27 Sample Compartment RT- DLa-TGS, que abrange uma janela espectral de  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ , localizado no departamento de química da Universidade Federal de Santa Maria. Os espectros de infravermelho, para as amostras sólidas, foram registrados utilizando-se os compostos na forma de pastilhas sólida, na razão de 100 mg de brometo de potássio para 2 mg da amostra. Para as amostras líquidas, a obtenção dos espectros de infravermelho se fez intercalando as mesmas entre duas placas de sal.

## 4.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As medidas de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Calorimetria Diferencial de Varredura de Temperatura Modulado (MTDSC) foram realizadas em DSC Q2000 (TA Instruments, USA) com opção MTDSC, equipado com acessório de

resfriamento e purgado com nitrogênio ( $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ). O instrumento foi inicialmente calibrado no modo DSC padrão, com índio (99,99%). As amostras foram analisadas em cápsulas de alumínio hermética com tampa e suas massas de referência foram medidas, sendo de  $51 \pm 0,02 \text{ mg}$ .

A técnica foi utilizada para avaliar o processo de reticulação do epóxi com diferentes anidridos e, na presença e ausência da resina epóxi (BADGE). Para isso, aproximadamente  $20 \pm 2 \text{ mg}$  das misturas reacionais foram colocadas em cápsulas de alumínio apropriadas e a reação foi conduzida a uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  a partir de  $25^\circ\text{C}$  até  $250^\circ\text{C}$ . Após aquecimento, a amostra foi resfriada a temperatura de  $-80^\circ\text{C}$  e aquecida novamente a  $200^\circ\text{C}$ . Seguiram-se os mesmos ciclos de temperatura para corridas realizadas a taxa de aquecimento de  $5$  e  $20^\circ\text{C min}^{-1}$ .

#### 4.5 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A técnica de GPC foi utilizada para determinar a massa molar ponderal média ( $M_w$ ), massa molar numérica média ( $M_n$ ) e o índice de polidispersão ( $M_w/M_n$ ) do ME e dos materiais sintetizados. Para obtenção da massa molar foi utilizado um padrão monodisperso de poliestireno, para o qual uma curva de calibração massa molar *versus* tempo de retenção foi determinada. As medidas de GPC foram realizadas no equipamento GPC Waters 510, equipado com quatro colunas milipore poliestireno/divinilbenzeno de diferentes porosidades (100 a  $10.000 \text{ \AA}$ ) e, conectado a um detector de índice de refração RI-410. Para a realização das medidas  $30 \text{ mg}$  das amostras foram solubilizadas em THF e, aproximadamente  $250 \text{ \mu L}$  desta solução foi injetada no GPC, utilizando-se THF como fase móvel.

#### 4.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica dos poliésteres obtidos foi analisada em TGA Q5000 (TA Instruments Inc., USA) e o equipamento foi inicialmente calibrado com oxalato de cálcio monohidratado -  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (99.9%). As corridas foram realizadas utilizando-se cápsula de platina (100  $\mu\text{L}$ ) e a massa das amostras variou na faixa de 10 a 15 mg. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10  $^\circ\text{C min}^{-1}$  em atmosfera inerte de nitrogênio (50  $\text{mL min}^{-1}$ ) e a faixa de temperatura utilizada variou de 40 a 600  $^\circ\text{C}$ .

#### 4.7 Análise reológica

As propriedades reológicas das amostras poliméricas foram medidas usando um reômetro da TA Instruments (AR-G2), equipado com geometria do tipo placa-placa com 20 mm de diâmetro e distância de 750  $\mu\text{m}$ , e a temperatura foi controlada por uma placa Peltier em 25  $^\circ\text{C}$ . As curvas foram registradas no modo de tensão controlada. As medidas foram realizadas em domínio viscoelástico linear, determinado previamente. A viscosidade das amostras foi medida em função da taxa de cisalhamento, num intervalo de  $10^{-3}$  a  $10 \text{ s}^{-1}$  e de 0,5 a  $100 \text{ s}^{-1}$ . O efeito da temperatura no comportamento reológico das amostras, a uma velocidade de cisalhamento constante ( $0,1 \text{ s}^{-1}$ ), foi estudado no intervalo de 5 a 75  $^\circ\text{C}$ .



## 5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 5.1 Síntese do aminoálcool (2,2',2'',2'''-Tetraquis(2-hidroxi)etilenodiamina)

A síntese do aminoálcool foi feita pela redução dos grupamentos carboxilatos do composto EDTA sódico utilizando uma metodologia bastante empregada para a redução de aminoácidos.<sup>66-67</sup> Em um balão de duas bocas, munido de agitação magnética e argônio, adicionou-se o boro hidreto de sódio (7.6 g, 200 mmol) e 60 mL de THF. O iodo (20.32 g, 80 mmol) foi diluído em 20 mL de THF e adicionado gota a gota com o auxílio de um funil de adição de líquidos. Logo que adicionado o iodo, o sistema adquiriu coloração amarelada, após alguns instantes a mistura voltou a ser incolor e transparente. A essa mistura foi adicionado em pequenas porções o EDTA (7.6 g, 20 mmol) e deixou-se o sistema reacional sob refluxo por 20 horas. Em seguida o sistema foi resfriado a temperatura ambiente. Após, a mistura foi tratada com 10 mL de metanol, o solvente foi removido sob vácuo e ao resíduo remanescente foi adicionado 50 mL de solução aquosa de NaOH 20%. A solução foi refluxada por adicionais 3 horas. A mistura resultante foi extraída três vezes com 50 mL de acetato de etila, a fase orgânica foi seca com MgSO<sub>4</sub> e o solvente removido sob vácuo.

### 5.2 Síntese do aminoéster

A partir do aminoálcool, realizamos a ligação éster entre o ácido graxo e o aminoálcool, utilizando a metodologia de acoplamento via formação de anidrido misto.<sup>68-70</sup> Em um balão de duas bocas, munido de agitação magnética, sob atmosfera de argônio e resfriado a 0°C, adicionou-se o ácido oleico (1.129 g, 4 mmol) dissolvido em 20 mL de CHCl<sub>3</sub>, a esta solução foi adicionada N - metil morfolina (0.404 g, 4 mmol) dissolvida em 4 mL de CHCl<sub>3</sub> e deixou-se a mistura sob agitação nesta temperatura por 40 minutos. Em seguida, foi adicionado ao sistema

reacional o cloroformiato de etila (0.432 g, 4 mmol) dissolvido em 4 mL de  $\text{CHCl}_3$ , e agitou-se a mistura reacional por 1 hora. Após, o aminoálcool (0.236 g, 1 mmol) foi adicionado ao sistema que foi mantido por mais 1 hora a 0 °C e agitado por 12 horas a temperatura ambiente. A mistura resultante foi lavada duas vezes com NaOH 1 M (30 mL), uma vez com solução saturada de NaCl (30 mL), duas vezes com HCl 1 M (30 mL) e mais uma vez com solução saturada de NaCl (30 mL). A fase orgânica foi seca com  $\text{MgSO}_4$ , e o solvente removido sobre vácuo.

### 5.3 Síntese do monômero epóxido (ME)

A síntese do monômero epóxido foi realizada através da oxidação da dupla ligação dos ácidos graxos.<sup>71</sup> Em um balão de duas bocas, munido de agitação magnética e argônio adicionou-se o aminoéster (0.646 g, 0,5 mmol) e o  $\text{CHCl}_3$  (4 mL) e resfriou-se o sistema reacional a 0 °C. Em seguida, foi adicionado o *m*-CPBA (0.69 g, 4 mmol) em pequenas porções. A mistura reacional foi agitada por 1 hora a esta temperatura e por 14 horas a temperatura ambiente. A mistura resultante foi filtrada e o filtrado foi lavado sucessivamente com solução aquosa saturada de  $\text{NaHCO}_3$  (4 mL), água (4 mL) e, por último, solução saturada de NaCl (4 mL). A fase orgânica foi seca na presença de  $\text{MgSO}_4$ , filtrada e o solvente removido sobre vácuo. O produto obtido foi purificado por coluna cromatográfica em gel de sílica, utilizando uma mistura de hexano / acetato de etila (99:1) como eluente.

### 5.4 Síntese dos polímeros

As reações de polimerização foram realizadas a partir do monômero epóxido na presença de diferentes agentes reticulantes (anidrido ftálico, anidrido maleico e anidrido succínico). Em algumas amostras foi adicionada determinadas quantidades de resina BADGE. As composições das misturas reacionais em termos do número de mols e das frações molares dos reagentes está mostrada na tabela 3. Em um



balão de uma boca, munido de agitação magnética foram adicionadas as quantidades apropriadas dos reagentes. O sistema reacional foi mantido sob agitação por 4 horas na temperatura aproximada de 160 °C e, em seguida, resfriado a temperatura ambiente. As estruturas dos oligômeros e dos poliésteres obtidos nas sínteses foram confirmadas por RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . Além disso, os polímeros obtidos a partir deste procedimento experimental formam caracterizados pelas técnicas de GPC (massa molar), análise térmica (TGA) e reologia, a fim de determinar o efeito da natureza do anidrido e do BADGE nas propriedades dos materiais.

Tabela 3 – Composição das misturas reacionais em termos dos números de mol e das frações molares utilizadas para as reações de polimerização.

<b>ME/Anidrido/BADGE</b>	<b>n<sub>ME</sub></b>	<b>n<sub>anidrido</sub></b>	<b>n<sub>BADGE</sub></b>	<b>X<sub>epóxi</sub></b>	<b>X<sub>anidrido</sub></b>	<b>X<sub>BADGE</sub></b>
(0.5/2.0/0.0)	0,5	2,0	0,0	0,20	0,80	0,00
(0.5/2.0/0.5)	0,5	2,0	0,5	0,16	0,68	0,16



## **6. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS**

Para visualizar melhor a estratégia sintética adotada, uma rota sintética resumida é mostrada na figura 8. Deve-se levar em consideração que a rota sintética mostrada na figura 8, tem na etapa de polimerização, como agente reticulante, o anidrido ftálico, de modo que a mesma rota pode ser aplicada de forma genérica aos demais anidridos utilizados.

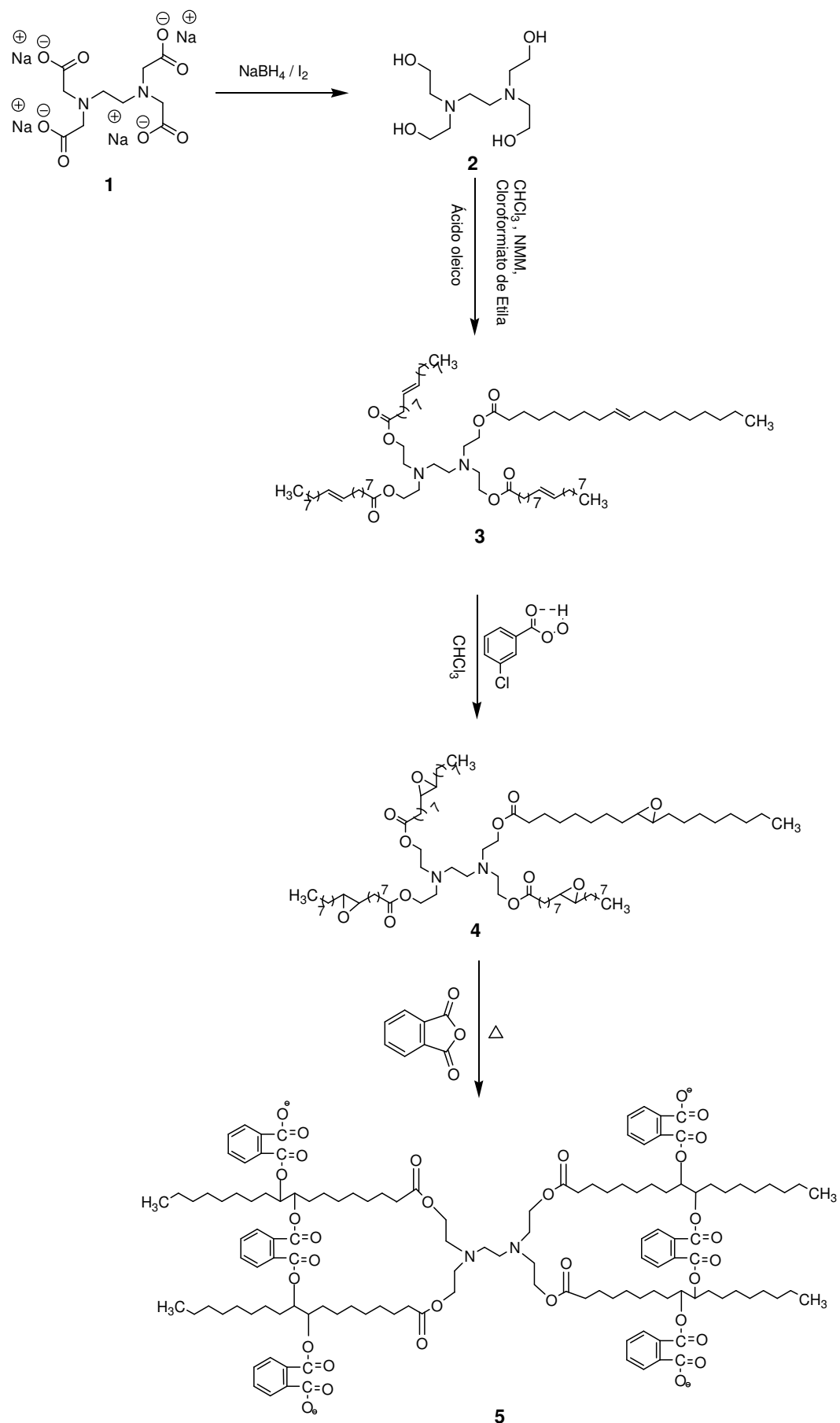


Figura 8 – Proposta de síntese para a obtenção dos poliésteres derivados do ácido oleico.

## 6.1 Proposta de mecanismo

Através da proposta de síntese dos oligoésteres e poliésteres pode-se inferir que estes compostos podem ser obtidos em quatro etapas reacionais. No primeiro passo reacional o EDTA sódico **1** é reduzido utilizando como agente redutor borohidreto de sódio na presença de iodo molecular, empregando THF como solvente para a obtenção do aminoálcool **2**.

Classicamente, para a reação de redução de ácidos carboxílicos a seus álcoois correspondentes utiliza-se hidreto de alumínio e lítio, pois este é um agente redutor forte, tal redução não ocorre com a utilização do borohidreto de sódio, o qual é um agente redutor mais fraco.<sup>72-74</sup> No entanto, relatos na literatura mostram que foi observado a redução de ácido carboxílico com borohidreto de sódio na presença de um eletrólito.<sup>75,76</sup> Este eletrólito pode ser, por exemplo, o íon triiodeto ( $I_3^-$ ). O processo de redução de ácidos carboxílicos com hidreto de alumínio e lítio apresenta desvantagens como o alto custo, inflamabilidade e dificuldade de se isolar este reagente. Isto não ocorre com a utilização do borohidreto de sódio e iodo, pois este agente redutor pode ser manipulado em qualquer escala e em uma variedade maior de solventes.<sup>74,77-80</sup>

Periasamy e colaboradores<sup>81</sup> propuseram o mecanismo mostrado na figura 9 para obtenção do aminoálcool, onde ocorre formação do aciloxiborohidreto antes da adição do  $I_2$ .

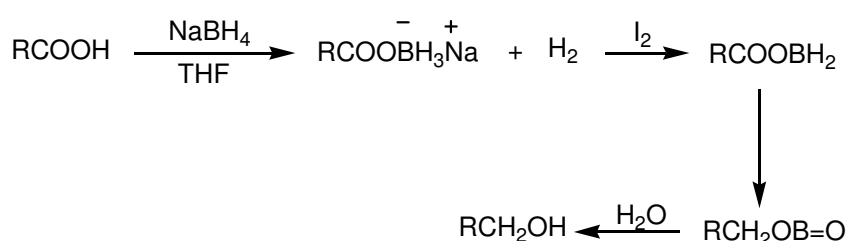


Figura 9 – Proposta de mecanismo para a obtenção do aminoálcool. (Adaptado de M. Periasamy et al. *Journal of Organometallic Chemistry*, 609, 137-151, 2000).

Este, por sua vez, pode então formar a ligação éster por reação de acoplamento via formação de anidrido misto com o ácido oleico em clorofórmio, cloroformiato de etila e N – metil morfolina fornecendo o aminoéster **3**, conforme figura 10.

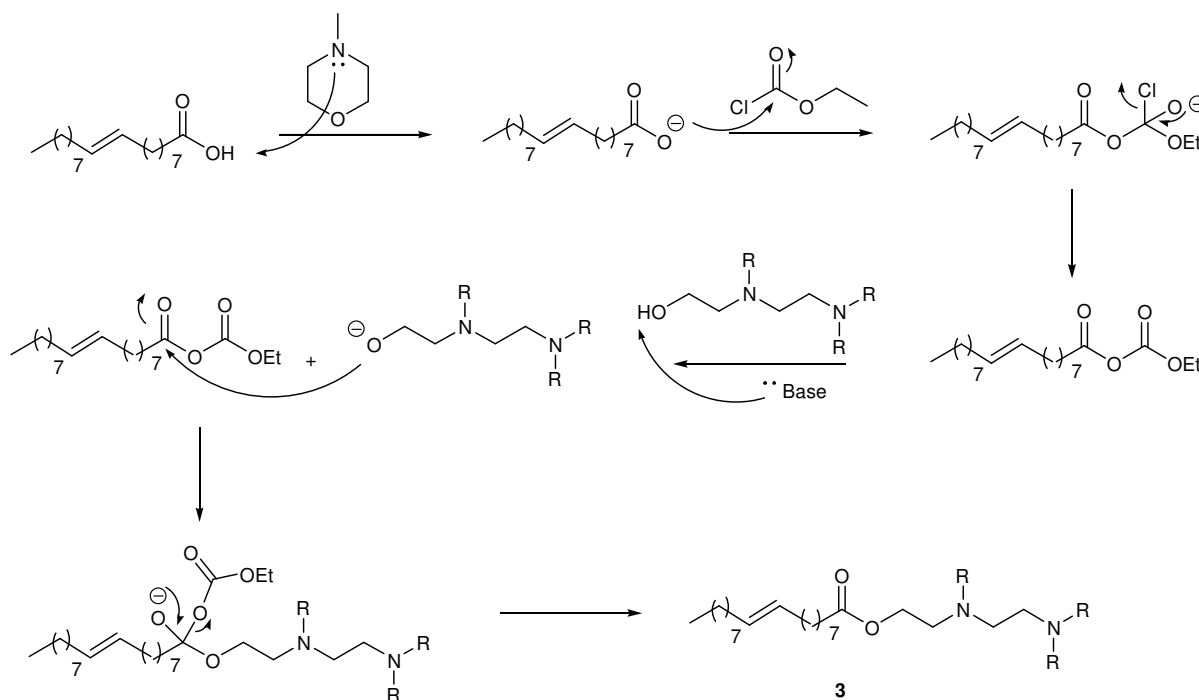


Figura 10 - Proposta de mecanismo para a obtenção do aminoéster.

Posterior a formação do aminoéster, pode-se formar o monômero epóxido (ME) **4** por oxidação da dupla ligação do ácido oleico (Figura 11). A reação de epoxidação do aminoéster foi realizada na presença de um ácido peroxo orgânico (perácido). Neste mecanismo, o ácido metacloroperbenzóico transfere um átomo de oxigênio a olefina em um mecanismo cíclico de uma única etapa, resultando na formação do monômero epóxi e do ácido metaclorobenzóico. Estas reações são estereoespecíficas, ou seja, um alceno de configuração *cis* origina um epóxido *cis* e um alceno de configuração *trans* origina um epóxido *trans*.

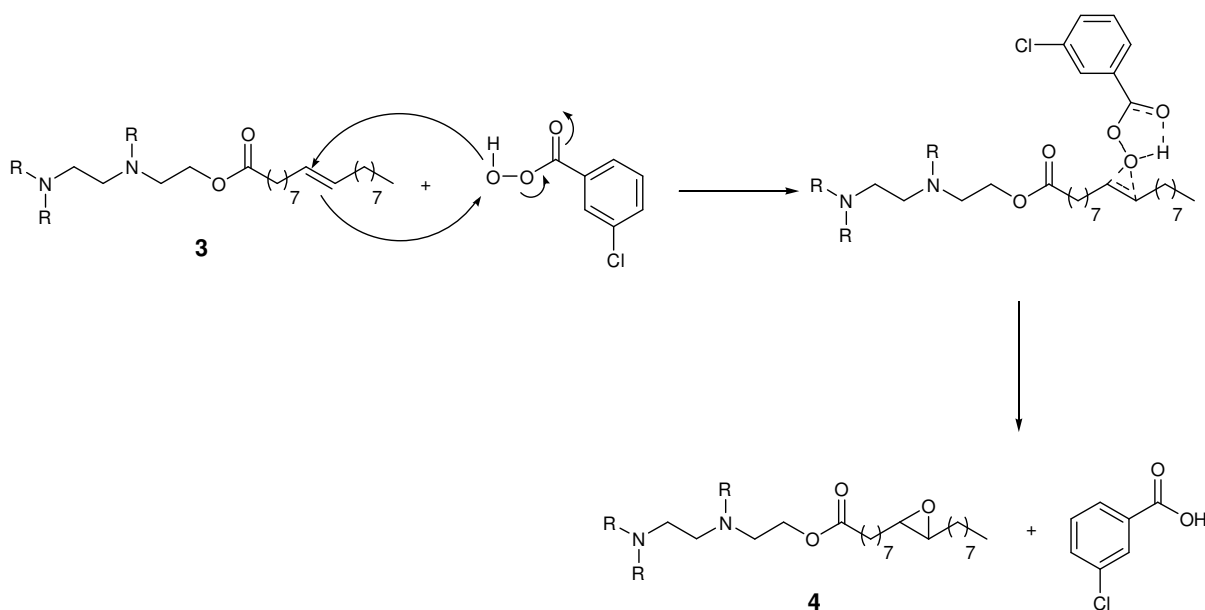


Figura 11 - Proposta de mecanismo para a obtenção do epóxido.

Com este composto chave em mãos, pode-se realizar a abertura do grupamento epóxi sob aquecimento, resultando na formação dos oligoésteres e poliésteres desejados quando na presença dos diferentes anidridos, conforme mecanismo ilustrado na figura 12. Cabe salientar que a figura 12 ilustra o mecanismo de reticulação quando utilizado o anidrido ftálico, de modo que o mesmo mecanismo pode ser aplicado aos demais anidridos. Os procedimentos experimentais para a obtenção destes intermediários já foram descritos na seção 5.

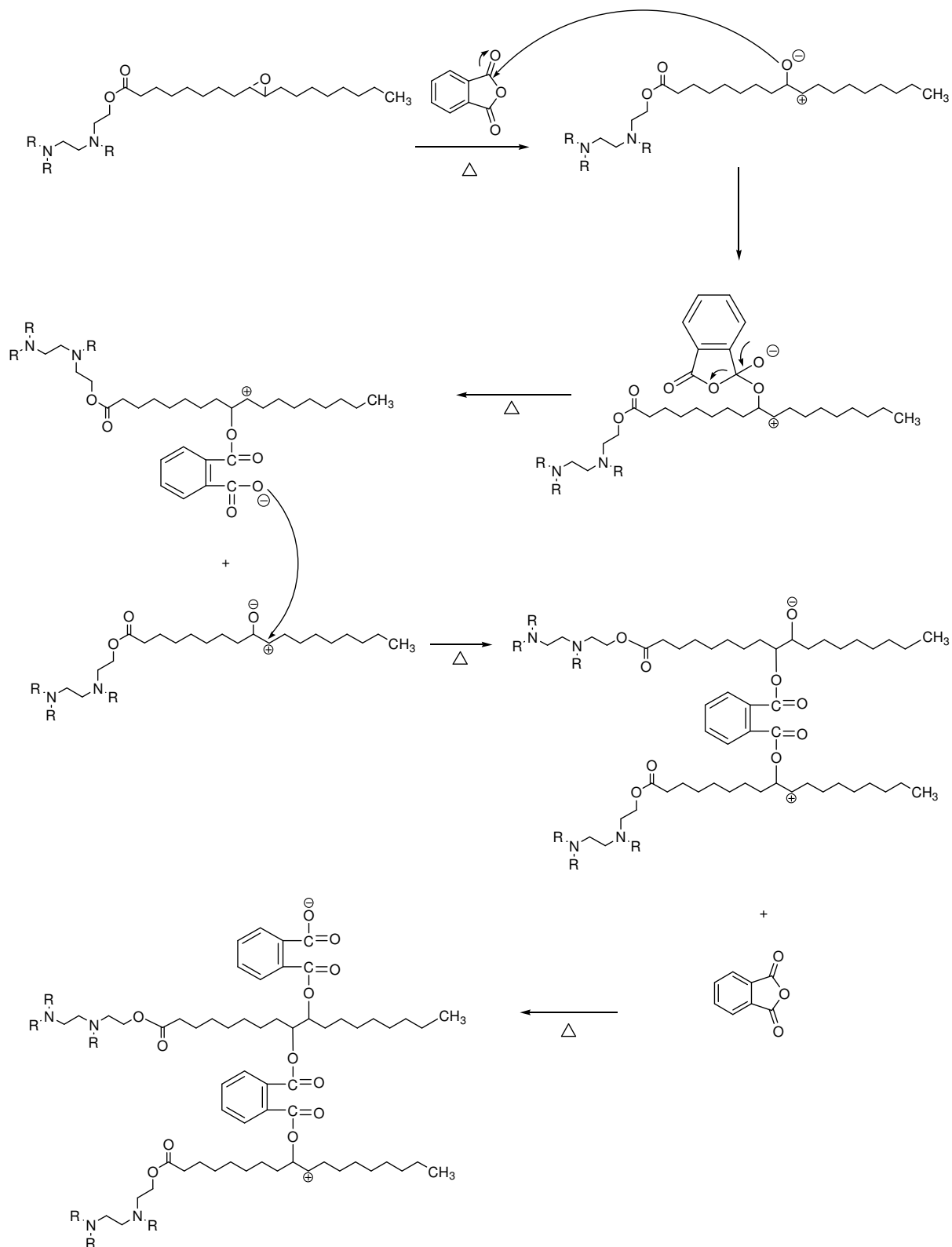


Figura 12 - Proposta de mecanismo para a obtenção do poliéster.



## 6.2 Caracterização das Estruturas Químicas

As estruturas químicas dos produtos reacionais obtidos anteriormente a reação de cura e as estruturas dos poliésteres e oligoésteres foram investigadas por ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e espectroscopia no infravermelho (FT-IR).

### 6.2.1 Aminoálcool (2,2',2'',2'''-Tetraquis(2-hidroxietil)etilenodiamina)

No espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 13), observa-se no deslocamento químico de 3,64 ppm um tripleto com integral relativa a 2 hidrogênios ( $J = 4,89$  Hz) referente ao hidrogênio alfa a hidroxila (H3), em 2,63 ppm um singleto com integral relativa a um hidrogênio referente ao hidrogênio alfa ao nitrogênio (H1) e em 2,60 ppm um tripleto com integral relativa a 2 hidrogênios ( $J = 4,89$  Hz) referente aos hidrogênios beta a hidroxila (H2). Como esperado, estas integrais somadas totalizam 5 hidrogênios, referentes a apenas um dos “braços” da estrutura, haja visto que a molécula é simétrica, de modo que o mesmo caso ocorre para as estruturas que seguem.

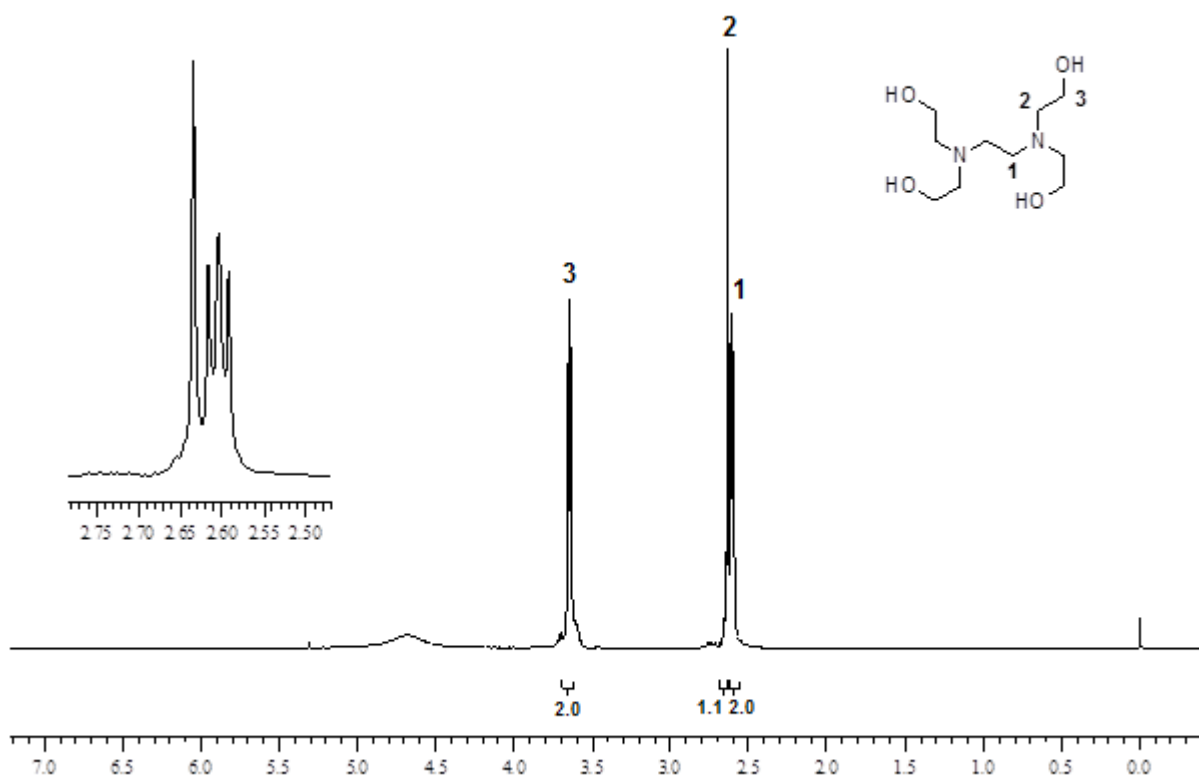


Figura 13 – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do aminoálcool em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz.

No espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 14), por sua vez, observam-se os sinais referentes a todos os carbonos de um “braço” da molécula. Em 59,36 ppm encontra-se o sinal referente ao carbono alfa a hidroxila (C3). Em 56,55 ppm encontram-se o carbono beta a hidroxila (C2) e em 51,36 o carbono alfa ao nitrogênio e beta a hidroxila (C1).

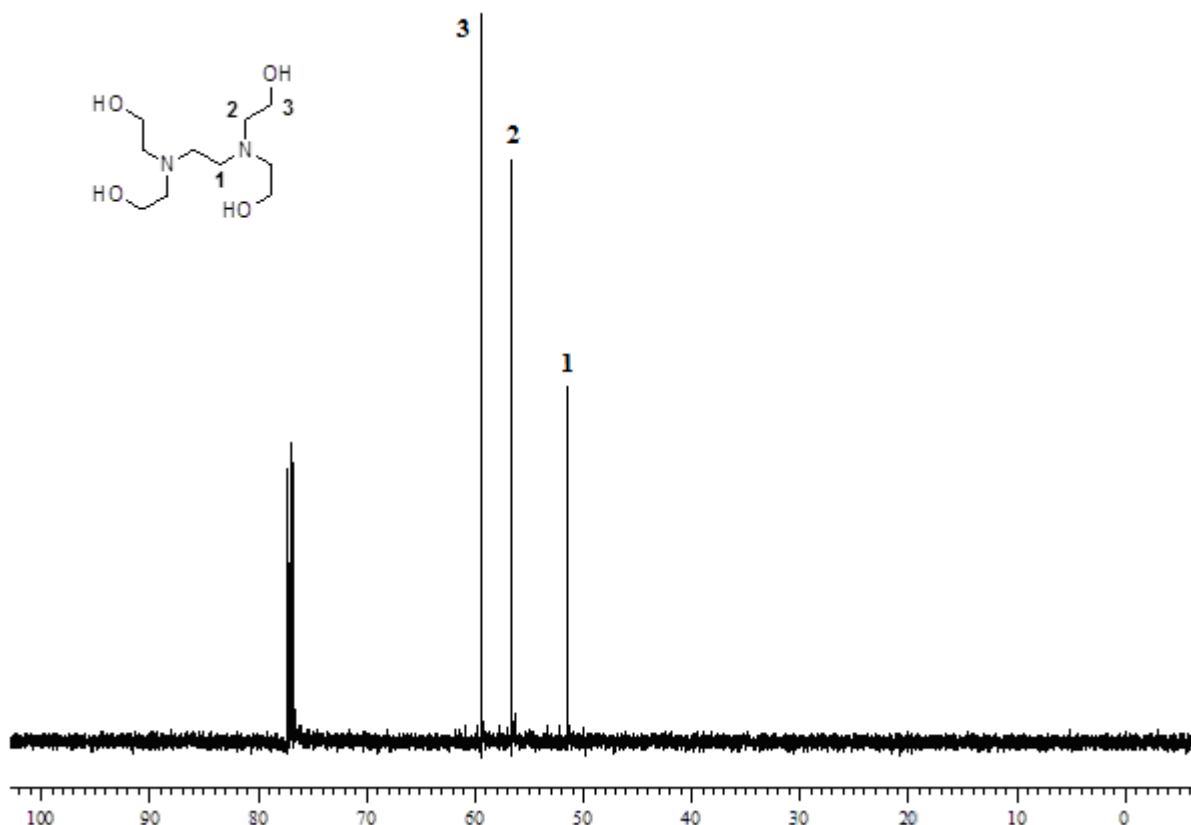


Figura 14 – Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do aminoálcool em  $\text{CDCl}_3$  a 50 MHz.

No espectro de infravermelho do aminoálcool (Figura 15), observa-se uma banda intensa em  $3361\text{ cm}^{-1}$  devido à deformação axial de O-H. Em  $2851\text{ cm}^{-1}$  encontra-se a banda referente a deformação axial C-H. Em  $1659\text{ cm}^{-1}$  encontra-se a deformação angular  $\text{CH}_2$ , e em  $1448\text{ cm}^{-1}$  observa-se a banda de deformação axial de C-N. Em  $1033\text{ cm}^{-1}$  encontra-se a deformação axial de C-O de alcoóis primários e na região de  $535$  a  $923\text{ cm}^{-1}$  encontra-se as bandas de deformação angular de C-H e O-H em ligações de hidrogênio.

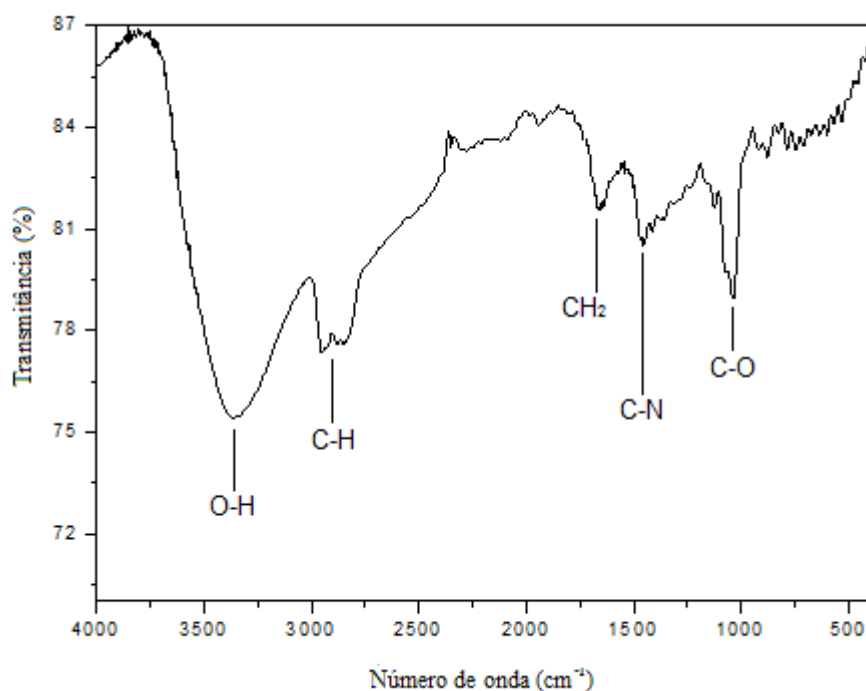


Figura 15 – Espectro de infravermelho do aminoálcool.

### 6.2.2 Aminoéster

Na figura 16 está apresentado o espectro de RMN  $^1\text{H}$  do aminoéster. A esterificação do aminoálcool em aminoéster foi confirmada pelo aparecimento em 4,12 ppm do quinteto com integral relativa a 2 hidrogênios ( $J = 7,21$ ), referente aos hidrogênios do metileno ligado a função éster (H5). Outro pico bastante característico está situado em 5,34 ppm, com integral relativa a 2 hidrogênios referente aos hidrogênios da olefina presente no ácido oleico (H15 e H16). No deslocamento químico de 2,28 ppm encontra-se um pico com integral relativa a 2 hidrogênios, referentes aos hidrogênios do metileno alfa ao nitrogênio e beta ao grupo funcional éster (H4). Em 2,01 ppm encontra-se o pico dos hidrogênios situados entre os nitrogênios (H1 e H2), pico este com integral relativa a 4 hidrogênios e em 0,88 ppm encontra-se um pico com integral relativa a 3 hidrogênios referente aos hidrogênios da metila (H24). Na região compreendida entre 1,00 a 1,75 ppm encontram-se os picos referentes ao restante dos hidrogênios da cadeia alifática, com integrais relativas que somam 28 hidrogênios.

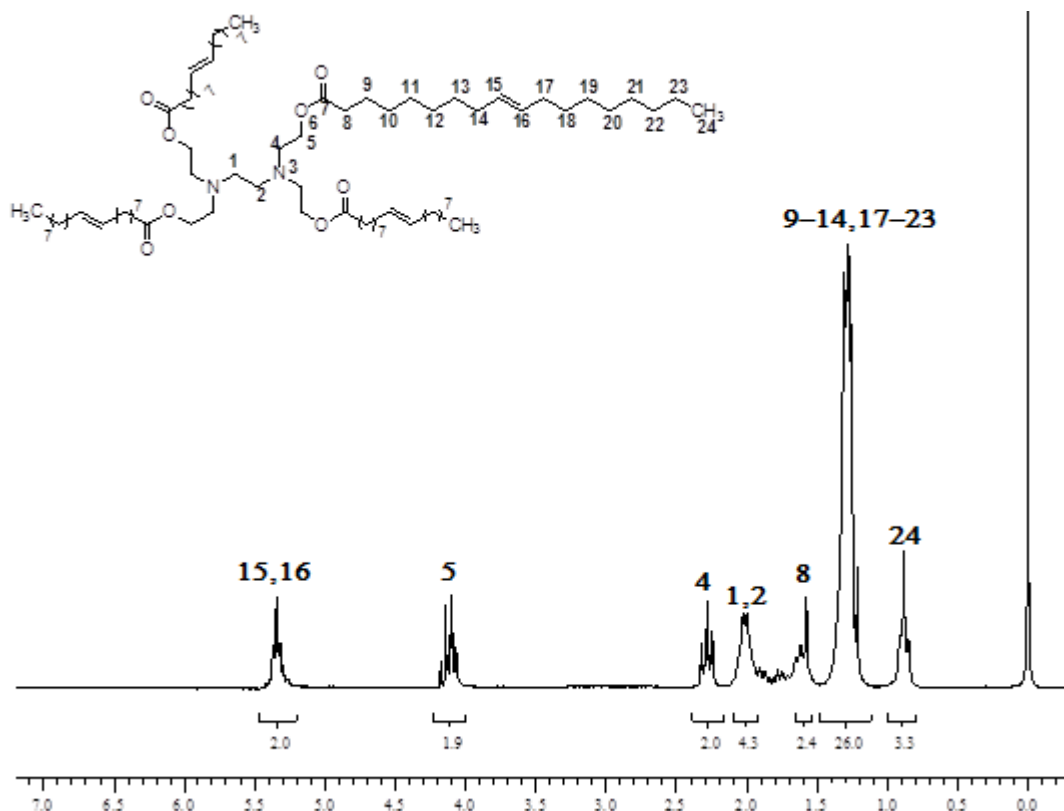


Figura 16 – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do aminoéster em  $\text{CDCl}_3$  a 200 MHz.

No espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 17), observam-se os sinais referentes aos carbonos mais característicos da estrutura. No deslocamento químico de 173 ppm encontra-se o sinal referente ao carbono carbonílico (C7). Em 129 ppm encontram-se os carbonos olefínicos (C15 e C16) e em 59 ppm encontra-se o carbono do metileno ligado a função éster (C5). Os demais sinais dizem respeito ao restante dos carbonos da estrutura, de modo que o espectro se refere a apenas um dos “braços” da molécula.

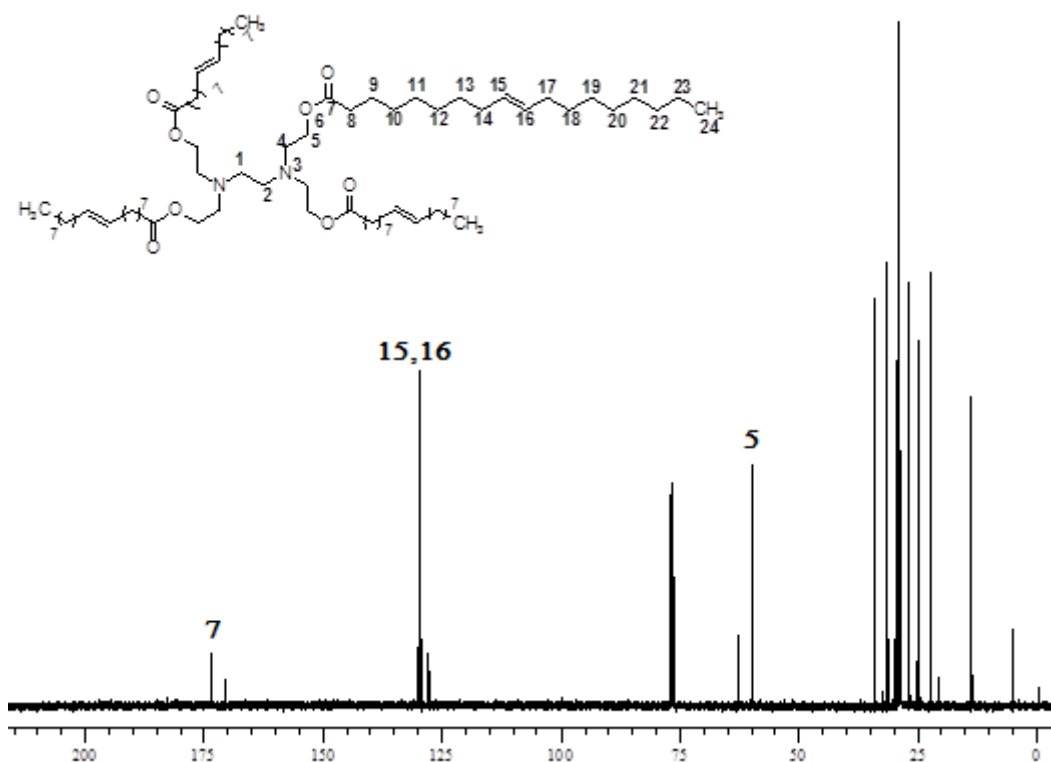


Figura 17 – Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do aminoéster em  $\text{CDCl}_3$  a 50 MHz.

Na figura 18, podemos observar o espectro de infravermelho do aminoéster, o qual apresenta um estiramento na região de  $2926\text{ cm}^{-1}$  devido a deformação axial de  $\text{CH}_2$  e em  $1737\text{ cm}^{-1}$  um estiramento clássico de deformação axial de  $\text{C}=\text{O}$ , de ésteres. Na região de  $1464\text{ cm}^{-1}$ , encontra-se a deformação angular simétrica de  $\text{CH}_2$ , em  $1373\text{ cm}^{-1}$  a deformação axial  $\text{C}-\text{N}$  e em  $1179\text{ cm}^{-1}$  a deformação axial de  $\text{C}(=\text{O})-\text{O}$  do acetato. Na região de  $1600\text{ cm}^{-1}$  observa-se uma pequena banda, referente a deformação axial de  $\text{C}=\text{C}$ .

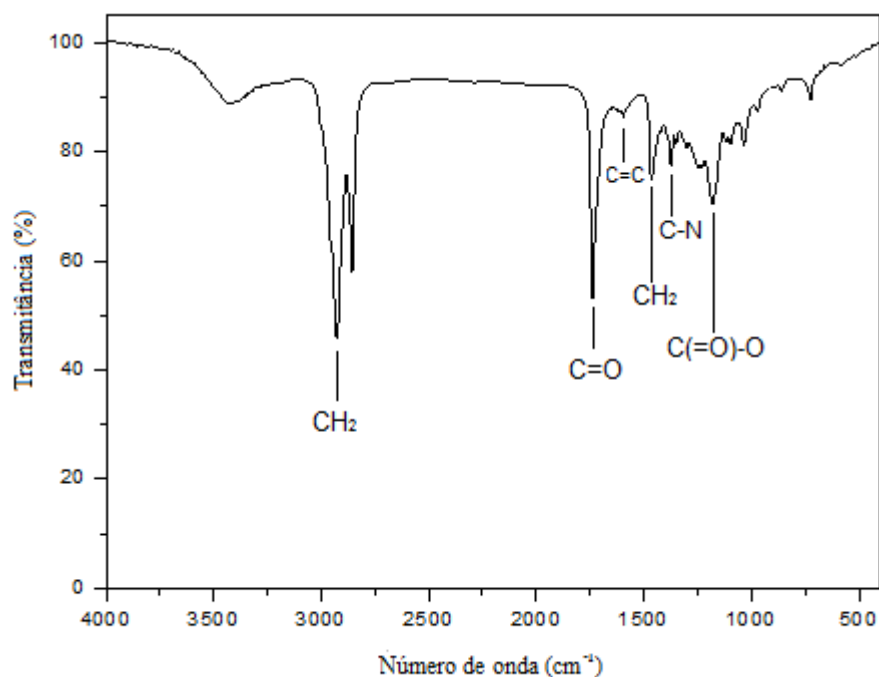


Figura 18 – Espectro de infravermelho do aminoéster.

### 6.2.3 Epóxido

De acordo com a figura 19, a epoxidação foi confirmada pelo desaparecimento dos sinais de ressonância de prótons olefínicos em 5,34 ppm e o aparecimento de um novo sinal em 2,89 ppm com integral relativa a 2 hidrogênios, característico de prótons epoxidílicos (H15 e H16). Ainda nessa figura, evidencia-se no deslocamento químico de 4,12 ppm um sinal com integral relativa a 2 hidrogênios, referentes aos hidrogênios do metileno ligado a função éster (H5). No deslocamento químico de 2,28 ppm encontra-se um pico com integral relativa a 2 hidrogênios, referentes aos hidrogênios do metileno alfa ao nitrogênio e beta ao grupo funcional éster (H4) e em 0,88 ppm encontra-se um pico com integral relativa a 3 hidrogênios referente aos hidrogênios da metila (H24). Na região entre 1,00 e 1,75 ppm encontram-se os picos referentes ao restante dos hidrogênios da cadeia alifática, totalizando uma integral relativa de 32 hidrogênios.

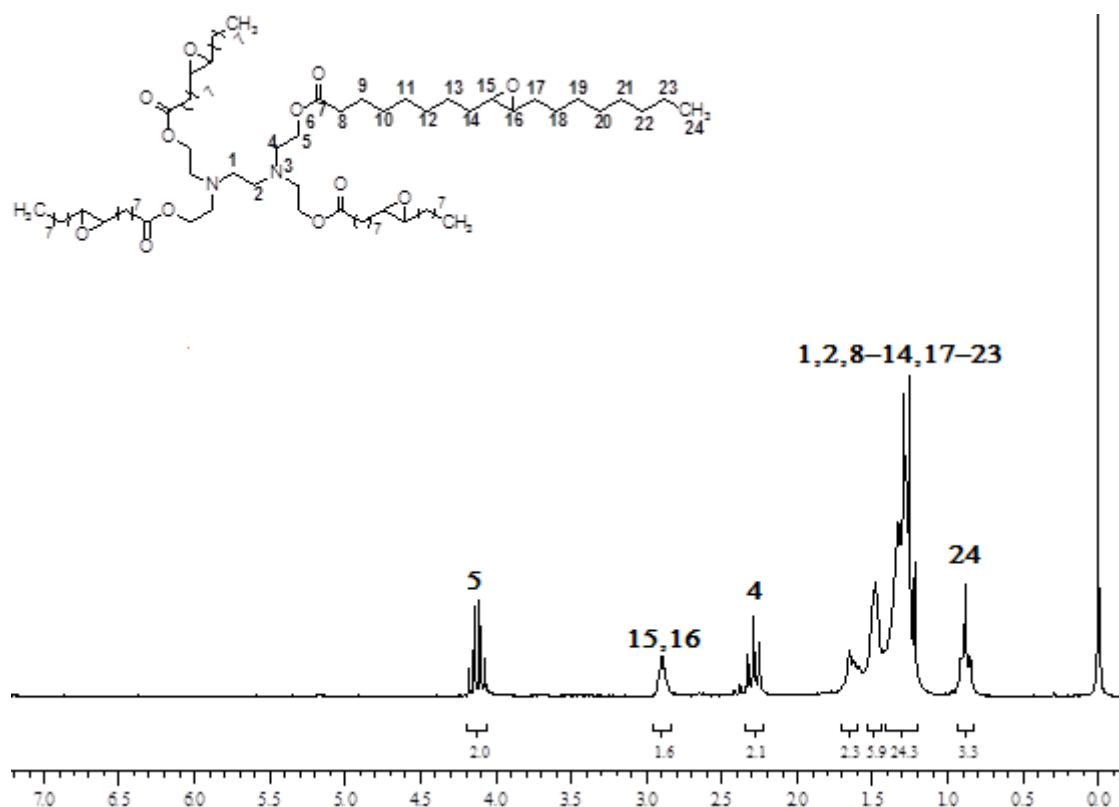


Figura 19 – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do monômero epóxi em  $\text{CDCl}_3$  a 200 MHz.

O grau de epoxidação (GE) é um dos mais importantes parâmetros dos materiais epoxidados. A técnica de RMN  $^1\text{H}$  é o método mais utilizado para se determinar acuradamente o número de insaturações (índice de iodo) em óleos e ácidos graxos.<sup>48</sup> O GE do ME (de ácido com uma instauração) foi calculado utilizando-se a equação 1, onde  $A_{\text{epóxi}}$  e  $A_{\text{metileno(H5)}}$  são as integrais do sinal na região 2,9-3,1 ppm e 4,12 ppm do espectro (Figura 19), correspondendo aos dois hidrogênios do grupo epóxi e aos dois hidrogênios do metileno ligado a função éster (H5), respectivamente.

$$\text{Equação 1} \quad GE(\%) = 100 \times \left[ \frac{A_{\text{epóxi}}}{A_{\text{metileno(H5)}}} \right]$$

O valor encontrado do GE para o ME, utilizando a equação 1, foi de 80%. Portanto, o ME, que possui uma massa molar igual a  $1356 \text{ g mol}^{-1}$  contém 3,2



grupos epóxi por molécula (4 grupos epóxi corresponderiam a 100% de epoxidação) e seu equivalente epóxi (ee) é 423,75 g.

A epoxidação também foi confirmada a partir de RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 20). Nesse espectro é evidenciado o completo desaparecimento do sinal de ressonância dos carbonos olefínicos em 129 ppm e a emergência de novos sinais na região de 57 ppm devido aos carbonos do anel oxirânico. No deslocamento químico de 173 ppm encontra-se o carbono carbonílico (C7) e no deslocamento químico de 59 ppm encontra-se o carbono alfa a função éster (C5). Os demais picos dizem respeito aos carbonos do restante da estrutura.

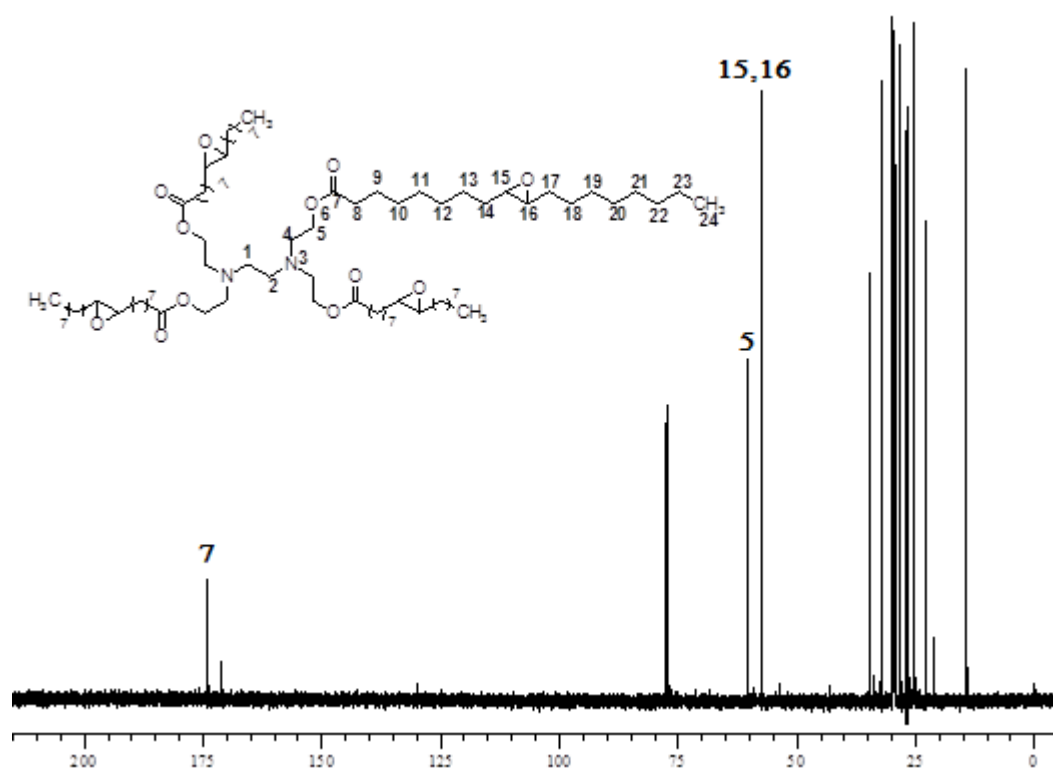


Figura 20 – Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do epóxido em  $\text{CDCl}_3$  a 50 MHz.

No espectro de infravermelho do epóxido (Figura 21), pode-se observar na região de  $2926\text{ cm}^{-1}$  a deformação axial de  $\text{CH}_2$  e na região de  $1737\text{ cm}^{-1}$  a deformação axial de  $\text{C}=\text{O}$ . Na região de  $1465\text{ cm}^{-1}$  observa-se a deformação angular simétrica  $\text{CH}_2$ , e na região de  $1376\text{ cm}^{-1}$ , a deformação axial  $\text{C}-\text{N}$ . A deformação axial simétrica do anel epóxido ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ) encontra-se na região de  $1249\text{ cm}^{-1}$  e a banda de deformação axial assimétrica do anel encontra-se na região de  $850\text{ cm}^{-1}$ .

Por fim, na região de  $1179\text{ cm}^{-1}$  encontra-se o estiramento de deformação axial de C(=O)-O do acetato.

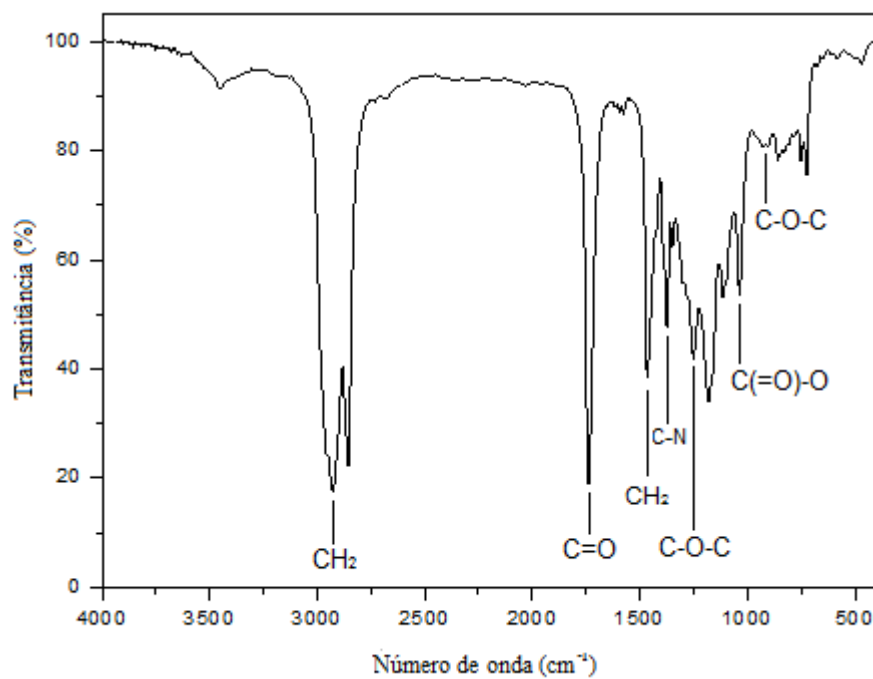


Figura 21 – Espectro de infravermelho do epóxido.

#### 6.2.4 Polímeros

A título de exemplo, será discutida a atribuição de sinais nos espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ) para o oligoéster obtido da reticulação do monômero epóxido com o anidrido ftálico, como representante desta classe de compostos. Todos os demais poliésteres mencionados na tabela 3 tiveram suas estruturas comprovadas por análise de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  (Anexo A - Figuras 41, 42 e 43), e infravermelho, cujos espectros encontram-se listados no anexo A - figuras 44, 45 e 46.

De acordo com a figura 22, a reticulação foi confirmada pelo desaparecimento dos sinais de ressonância dos prótons epoxidílicos em 2,89 ppm, indicando a abertura de todos os anéis epóxidos presentes na cadeia e o aparecimento de um

novo sinal, em 7,7 ppm, com integral relativa a 4 hidrogênios, característico de prótons ligados a anéis aromáticos, presentes no anidrido ftálico. Ainda nessa figura, evidencia-se em 4,12 ppm um sinal com integral relativa a 2 hidrogênios, referentes aos hidrogênios do metileno ligado a função éster. No deslocamento químico de 2,27 ppm encontra-se um pico com integral relativa a 2 hidrogênios, referentes aos hidrogênios do metileno alfa ao nitrogênio e beta ao grupo funcional éster e em 0,86 ppm encontra-se um pico com integral relativa a 3 hidrogênios referente aos hidrogênios do grupo metila. Na região de 1,26 a 1,71 ppm encontram-se os picos referentes ao restante dos hidrogênios da cadeia alifática, totalizando uma integral relativa de 32 hidrogênios.

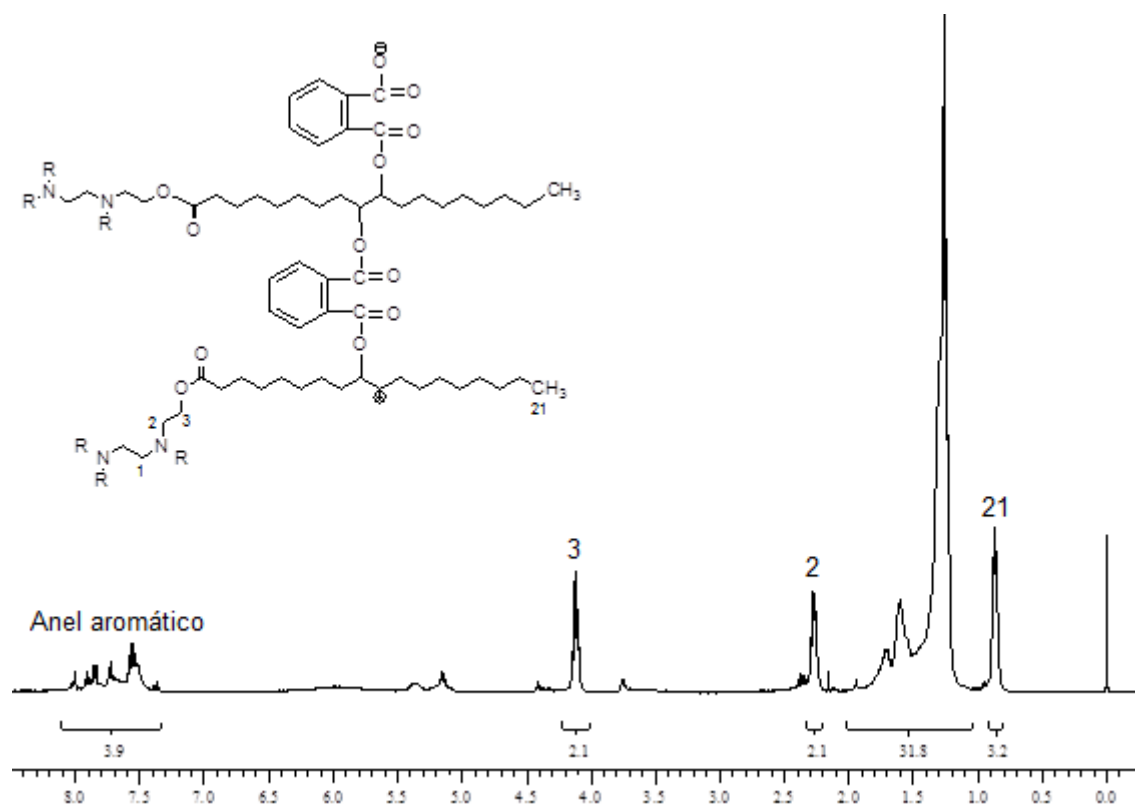


Figura 22 - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do PAF em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz.

A reticulação também foi confirmada a partir de RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 23). Nesse espectro é evidenciado o completo desaparecimento do sinal em 57 ppm devido a abertura de todos os carbonos do anel oxirânico e o aparecimento em 133 ppm de sinais relativos aos átomos de carbono do benzeno presente no anidrido ftálico. No

deslocamento químico de 170 ppm encontram-se os carbonos carbonílicos e no deslocamento químico de 60 ppm encontra-se o carbono alfa a função éster. Os demais picos dizem respeito aos carbonos do restante da estrutura.

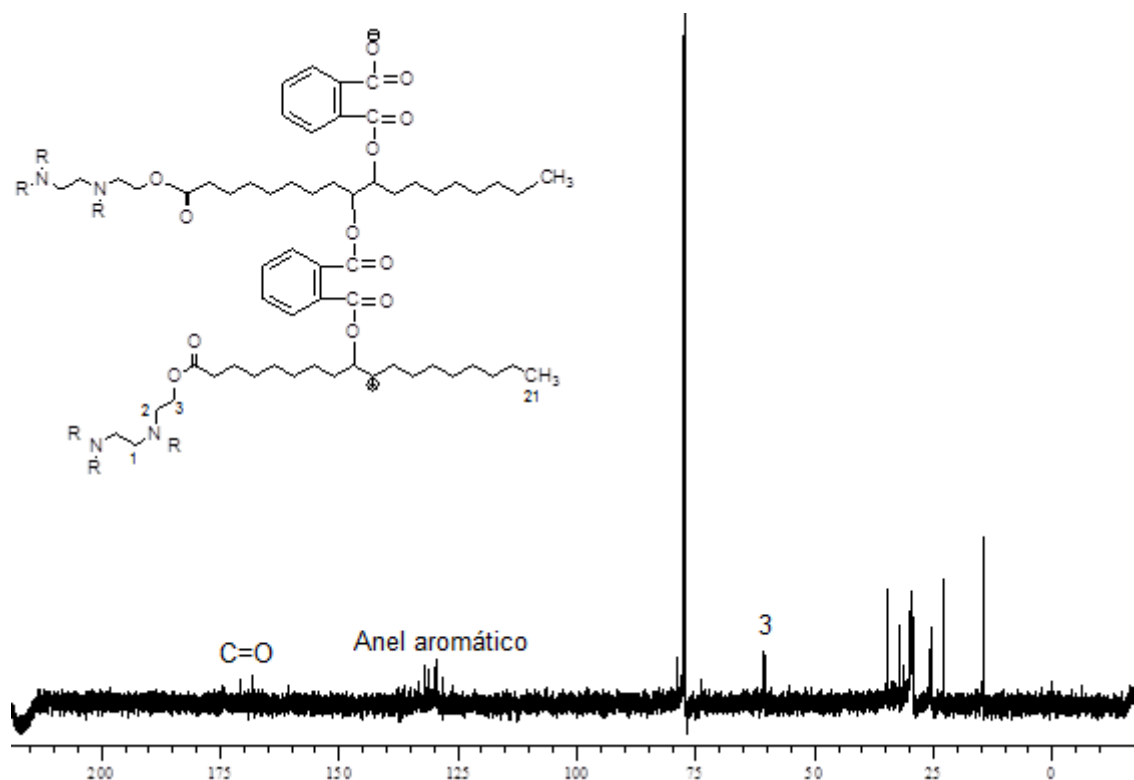


Figura 23 - Espectro de RMN <sup>13</sup>C do PAF em CDCl<sub>3</sub> a 50 MHz.

### 6.3 Estudo calorimétrico da reação de cura

A técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi utilizada para avaliar os parâmetros termodinâmicos e cinéticos da reação de reticulação do sistema ME/anidrido. A reação de cura estudada neste trabalho foi termicamente induzida, e ocorreu na ausência de catalisador. Neste trabalho avaliamos o efeito de diferentes parâmetros na reação de reticulação: rigidez e natureza do anidrido, a composição molar do sistema ME/anidrido, a adição da resina sintética BADGE e a velocidade de aquecimento.

Iniciamos investigando a reação de cura para o sistema ME/anidrido, na ausência de BADGE, com uma composição molar de 0,5/2,0. Definimos esta composição devido à estrutura estrela do monômero epóxi que dispõe de quatro anéis oxirano (quatro braços) passíveis de reagirem com o anidrido. Esta proporção resulta numa razão molar anel epóxi/anidrido igual a 1, que é geralmente usada para a cura comercial das resina epóxi, incluindo as obtidas a partir de óleos vegetais epoxidados.<sup>1,48</sup>

A figura 24 mostra os termogramas da reação de reticulação dos sistemas ME/AF, ME/AM e ME/AS, na ausência do BADGE e, com taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . Para os sistemas estudados observamos que o perfil do termograma depende da natureza do reagente de cura utilizado na reação. Além disso, para todos os sistemas a reação de cura ocorre em temperaturas relativamente altas, em torno de  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

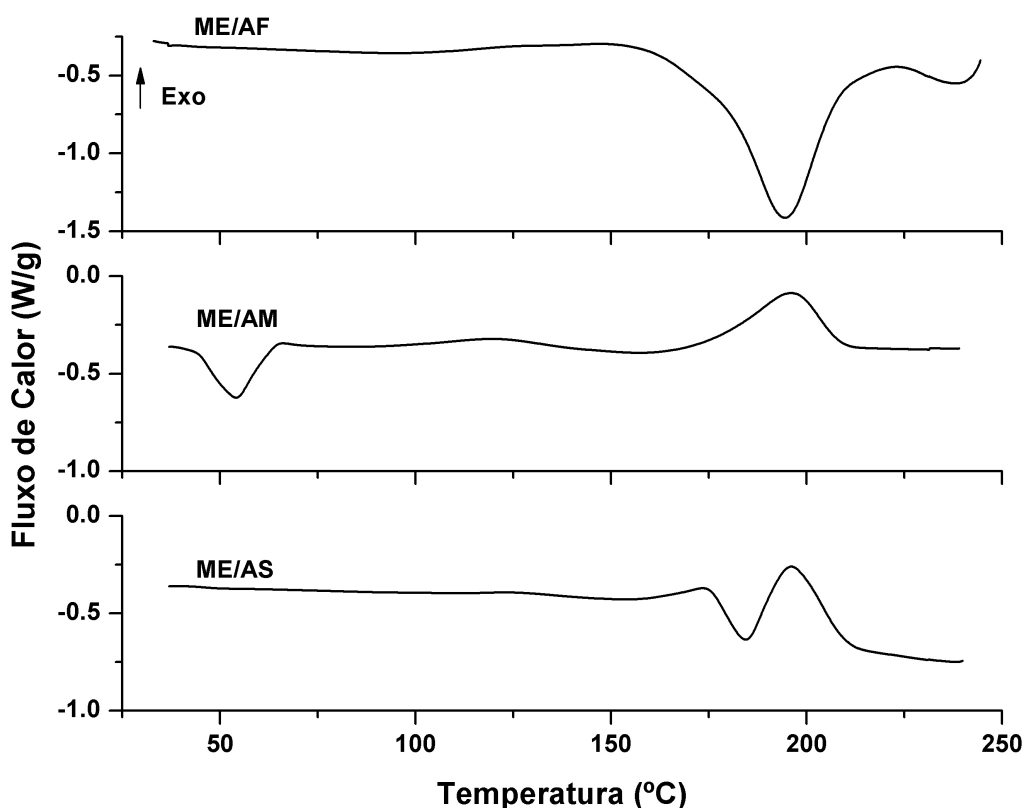


Figura 24 - Curvas de DSC para os sistema ME/Anidrido (0,5/2,0) a uma velocidade de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

Tipicamente, as reações de cura são caracterizadas por um pico exotérmico no termograma, o qual é atribuído a copolimerização térmica epóxi/anidrido. Para o ME/AM e ME/AS observamos claramente a copolimerização como um pico exotérmico com temperatura máxima do pico ( $T_{max}$ ) igual a 196 °C, para ambos os sistemas. O pico exotérmico observado pode ser atribuído à abertura do anel oxirano do ME sob aquecimento e, subsequente reação com anidridos maleico e succínico, resultando na formação das resinas.

A integral do pico exotérmico permite a determinação da entalpia de reticulação e pode ser expressa em kJ/g ou kJ/equivalente epóxi (ee). Os valores das entalpias da reação de cura dos sistemas ME/AM e ME/AS são apresentadas na tabela 4. Analisando os valores da tabela podemos concluir que o processo de cura com AM foi mais exotérmico do que com AS, o que pode estar associado a maior reatividade do anidrido maleico resultando num aumento da densidade de reticulação da resina.

Tabela 4 - Resultados de DSC sobre a influência do tipo de anidrido nas propriedades da reação de cura dos sistemas estudados.

Sistema	$T_i$ (°C)	$T_{max}$ (°C)	$T_f$ (°C)	$\Delta H$ (J g <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kJ ee <sup>-1</sup> )**	$T_d$ (°C)	$\Delta H_d$ (J g <sup>-1</sup> )
ME/AF	134	-	164*	-	-	194	- 129,1
ME/AM	158	196	216	- 38,29	- 16,22	348*	-
ME/AS	186	196	214	- 34,50	- 14,60	-	-

\* determinado por TGA.

\*\* equivalente epóxi (ee) do ME = 423,75 g.

Os valores de  $\Delta H$  (kJ ee<sup>-1</sup>) obtidos neste trabalho são menores que os valores encontrados na literatura para a reação de abertura do anel epóxi.<sup>41-46</sup> Boquillon e Feingant estudaram por DSC a reação de cura do óleo de linhaça epoxidado (ELO) na presença dos anidridos rígidos AF e METH obtendo os valores de entalpia de polimerização de - 30,8 e - 31,5 kJ ee<sup>-1</sup>, respectivamente. Nicolau e colaboradores estudaram a reação de reticulação do ácido oléico epoxidado e do oleato de metila epoxidado na presença do anidrido CH e do iniciador trietilamina, obtendo os valores de  $\Delta H$  de - 44,6 e - 42,7 kJ ee<sup>-1</sup>, respectivamente.

Além da natureza do anidrido, outro fator que pode estar colaborando para um menor valor da entalpia de reticulação é a estrutura do epóxi empregado na reação de cura. Nicolau e colaboradores utilizaram um epóxi com estrutura linear, ao passo que Boquillon e Feingant empregaram um epóxi com estrutura estrela de três braços (triglicerídeo epoxidado) levando a uma diminuição da entalpia da reação de cura de aproximadamente  $14 \text{ kJ mol}^{-1}$  em relação ao epóxi linear.

A molécula de epóxi empregado em nosso trabalho tem uma estrutura estrela de quatro braços (estrutura tipo X) levando a uma diminuição ainda maior na entalpia da reação. Os menores valores de  $\Delta H$  para os sistemas ME/AM e ME/AS indicam uma menor probabilidade de reação possivelmente devido a fatores estéricos como o tamanho da molécula e a posição do anel oxirano na estrutura do ME. Provavelmente o maior tamanho da molécula de epóxi reduz o movimento molecular durante a reação com o anidrido e conseqüentemente, diminui a extensão de conversão.

Podemos observar ainda na figura 24 que o sistema ME/AM apresenta um pico endotérmico na temperatura de  $54 \text{ }^\circ\text{C}$  correspondendo à fusão do anidrido maleico, de acordo com os dados da literatura (Tabela 2). O pico de fusão observado para o AM se deve a sua alta cristalinidade. O pico de fusão endotérmico dos anidridos AF ( $T_f = 134 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e AS ( $T_f = 120 \text{ }^\circ\text{C}$ ) não é observado nos termogramas, visto que os cristais de anidrido foram macerados antes da mistura com o ME e devido ao fato que estes anidridos possuem alto grau de amorficidade. A maceração melhora a homogeneização do sistema, permitindo uma melhor difusão do anidrido no meio reacional durante a reação de cura. As curvas de DSC para os anidridos não macerados e macerados encontram-se no anexo B, nas figuras 47 e 48 (anidrido ftálico), 49 e 50 (anidrido maleico) e 51 e 52 (anidrido succínico) respectivamente.

Estudos adicionais mostraram que a utilização de anidridos não macerados apresentavam pico de fusão, no entanto, a reação de cura diminui sua extensão (resultado não apresentado aqui). Além disso, observamos um pequeno pico exotérmico para o sistema ME/AM e ME/AS nas temperaturas de  $120$  e  $126 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente e um segundo pico exotérmico para o ME/AS na temperatura de  $173 \text{ }^\circ\text{C}$ . Estes pequenos picos exotérmicos podem ser atribuídos exclusivamente à presença do ME, pois são observados durante o aquecimento do monômero epóxi puro (ver discussão abaixo).

Por outro lado, para o sistema ME/AF a reação de reticulação aparece como um ombro exotérmico no termograma entre as temperaturas de 134 e 164 °C (ver Figura 24), tornando difícil a atribuição da  $T_{\max}$  e a determinação da entalpia da reação de cura. Este ombro aparece mais claramente quando realizamos a reação de cura do sistema ME/AF na taxa de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup> (ver Figura 25).

Observamos também no termograma da figura 25 um grande pico endotérmico que segue o ombro exotérmico, associado ao processo de decomposição da amostra. Este pico endotérmico indica uma menor estabilidade térmica da resina formada a partir do AF quando comparada ao AM e AS, possivelmente devido ao menor número de ligações éster formadas durante a reação de cura. A temperatura e a entalpia de decomposição do copolímero, baseado no sistema ME/AF, determinado por DSC, foram de 194 °C e - 129,1 kJ g<sup>-1</sup>, respectivamente (ver Tabela 4). Reação de cura seguida de decomposição térmica da resina tem sido registrada na literatura.<sup>82</sup>

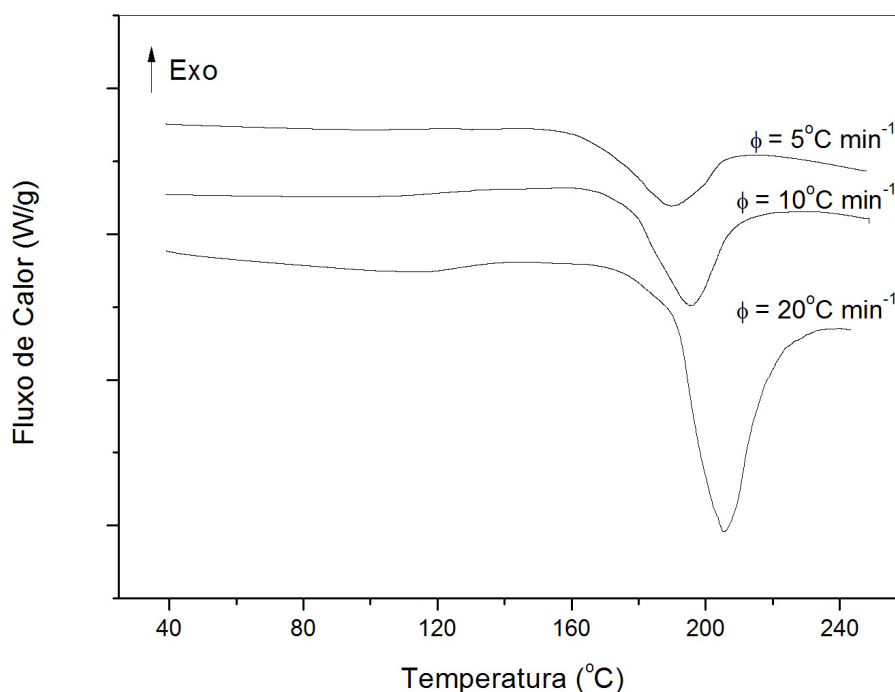


Figura 25 - Curvas de DSC para o sistema ME/AF (0,5/2,0) a diferentes velocidades de aquecimento (5, 10 e 20 °C min<sup>-1</sup>).



A figura 26 mostra as curvas de DSC, TGA e a derivada da TGA do sistema ME/AF (0,5/2,0) para melhor avaliar o perfil de decomposição térmica da amostra. Podemos ver na curva de TGA que até a temperatura de 164 °C a massa da amostra permanece praticamente constante, correspondendo à região onde ocorre a reticulação da amostra, observado no DSC como um ombro exotérmico. A partir desta temperatura a massa da amostra começa a diminuir no TGA indicando início da degradação e observamos simultaneamente na curva de DSC o aparecimento do primeiro pico endotérmico.

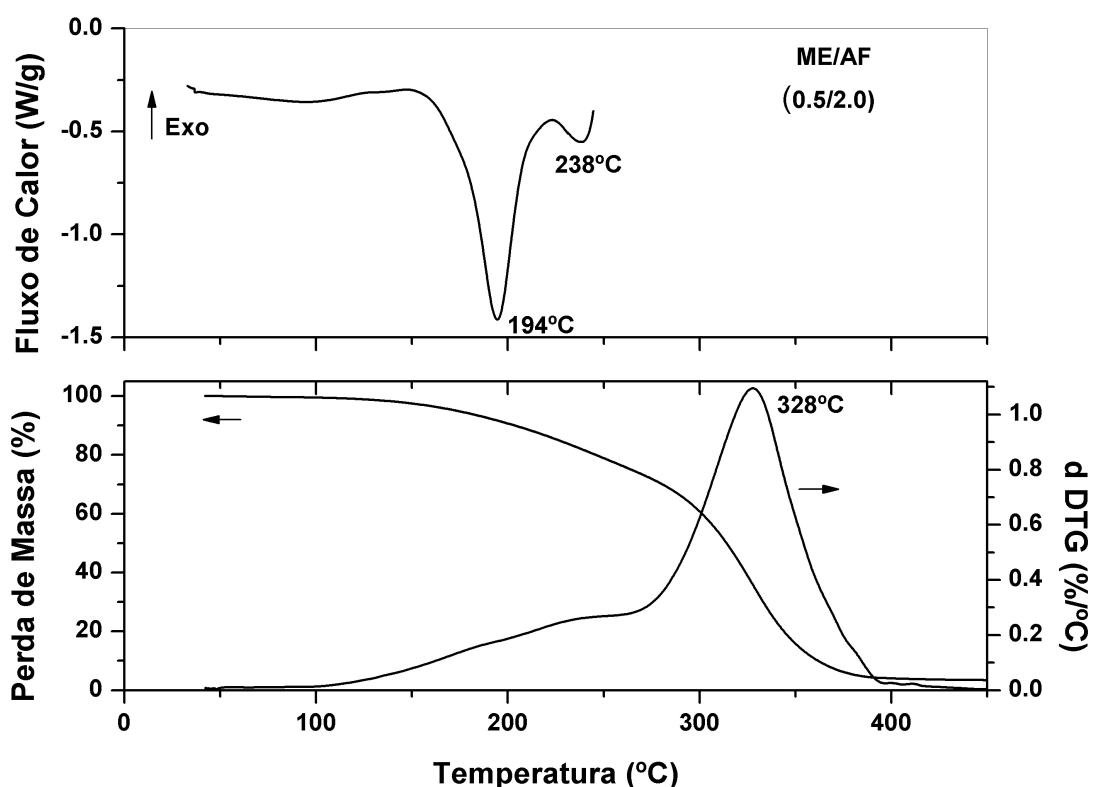


Figura 26 - Curvas de DSC (superior), TGA e derivada (inferior) para o sistema ME/AF (0,5/2,0) em uma velocidade de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>.

Na realidade a perda de massa ocorre em três etapas, como pode ser assinalada por três picos na curva da derivada do TGA. As máximas velocidades de perda de massa ocorrem nas temperaturas de 194, 238 e 328 °C. As duas primeiras

perdas de massa são assinaladas na curva de DSC por dois picos endotérmicos. A última perda de massa não foi registrada no DSC, pois as medidas foram feitas somente até 250 °C.

Para efeito de comparação apresentamos na figura 27 as curvas de DSC, TGA e derivada do TGA para o sistema ME/AM. Podemos observar nesta figura que a reação de cura e a decomposição da amostra ocorrem em temperaturas distintas. Além disso, comparando os dois sistemas podemos ver que a resina obtida a partir de ME/AM é termicamente mais estável que a obtida a partir do ME/AF. A decomposição da resina obtida a partir de ME/AM também ocorre em três etapas sendo que as máximas velocidades de perda de massa ocorrem nas temperaturas de 348, 396 e 437 °C.

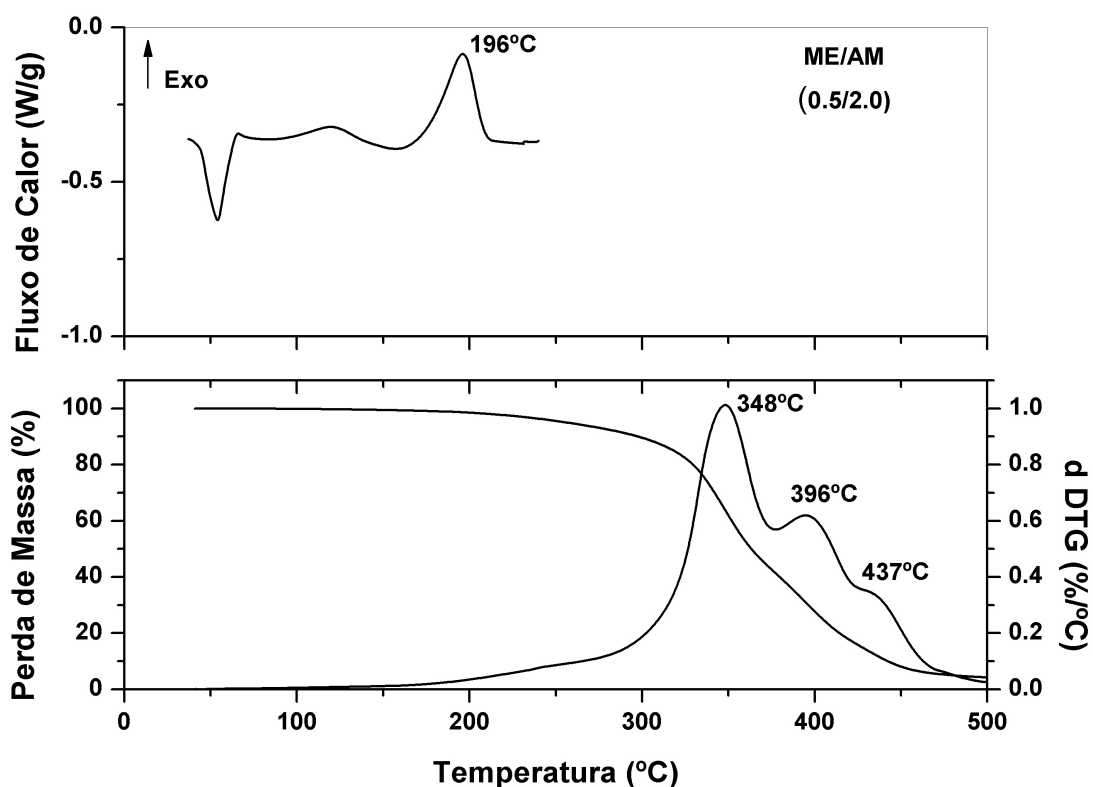


Figura 27 - Curvas de DSC (superior), TGA e derivada da TGA (inferior) para o sistema ME/AM (0,5/2,0) em uma velocidade de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>.

Os parâmetros cinéticos da reação de cura do sistema ME/anidrido (0.5/2.0) foram determinados aplicando-se os métodos de Barret (única varredura) e Osawa e Kissinger (múltiplas varreduras).<sup>83</sup>

O método de Barret assume que o processo de cura global é composto de diferentes reações de primeira ordem. Além disso, este método fornece informações adicionais sobre a formação da rede, tais como, iniciação, gelificação e processo de vitrificação.

A constante de velocidade  $k$  é definida no método de Barret como:

$$\text{Equação 2} \quad k = (dH/dt) / (H_T - H)$$

onde,  $dH/dt$  corresponde à variação de calor na reação e pode ser medido diretamente no eixo das ordenadas da curva de DSC,  $H_T$  é a área total sob a curva de DSC que corresponde ao calor total e  $H$  é o calor envolvendo em qualquer tempo, isto é, o calor parcial.

Dividindo e multiplicando o denominador da expressão acima por  $H_T$  na equação 2, obtém-se:

$$\text{Equação 3} \quad k = (dH/dt) / H_T \cdot (1 - \alpha)$$

ou na forma logarítmica:

$$\text{Equação 4} \quad \ln k = \ln(dH/dt \cdot 1/H_T) - \ln(1 - \alpha)$$

a qual corresponde a equação:

$$\text{Equação 5} \quad \ln(dH/dt \cdot 1/H_T) - n \cdot \ln(1 - \alpha) = -E/RT + \ln A = \ln k$$

Neste método considera-se que a velocidade da reação ( $k$ ) é dependente da temperatura ( $T$ ) pela equação de Arrhenius e a equação 6 da reta pode ser obtida:

$$\text{Equação 6} \quad \ln k = \ln A - E/RT$$

onde,  $A$  é o fator pré-exponencial,  $E$  é a energia de ativação,  $T$  é a temperatura da amostra e  $R$  é a constante dos gases.

Logo, um gráfico de  $\ln k$  vs.  $1/T$  fornece uma reta onde o coeficiente angular corresponde a razão  $-E/R$  e o coeficiente linear ao  $\ln A$ . Para as reações que não seguem uma cinética de primeira ordem é possível observar um desvio na linearidade da curva  $\ln k$  vs.  $1/T$ .

No método de Kissinger os dados da curva de DSC podem ser avaliados com diferentes taxas de aquecimento, sob condições de temperatura ou grau de conversão constante. O método de Kissinger utiliza a derivada segunda da equação 7 com relação a temperatura.

$$\text{Equação 7} \quad d\alpha/dt = A \cdot e^{-E/RT} \cdot (1-\alpha)^n$$

Utilizando-se a equação 7 e considerando verdadeira a relação  $d\alpha/dt = (d\alpha/dT) \cdot (dT/dt) = (d\alpha/dT) \cdot \phi$ , onde  $\phi$  é a velocidade ou taxa de aquecimento tem-se a equação 8:

$$\text{Equação 8} \quad d\alpha/dT = (A/\phi) \cdot e^{-E/RT} \cdot (1-\alpha)^n$$

Derivando-se em relação a temperatura obtém-se a equação 9:

$$\text{Equação 9} \quad d^2\alpha / dT^2 = d\alpha/dT [E/RT^2 - (d\alpha/dT)n / (1-\alpha)]$$

Considerando-se que a derivada é igual a zero no ponto de mínimo da curva exotérmica, tem-se:

$$\text{Equação 10} \quad E/RT_{\min}^2 = (d\alpha/dT)_{\min} \cdot [n/(1-\alpha_{\min})]$$

se  $T_{\min}$ ,  $(d\alpha/dT)_{\min}$ ,  $\alpha_{\min}$  são medidos e  $n$  é conhecido, então  $E$  pode ser calculado.

Combinando-se as equações 8 e 10 temos obtém a equação 11:

$$\text{Equação 11} \quad (A/\phi) \cdot e^{-E/RT_{\min}} \cdot n(1-\alpha_{\min})^{n-1} = E/RT_{\min}^2$$

O produto  $n(1-\alpha_{\min})$  é dependente de  $\phi$ , porém pode ser aproximado da unidade, obtendo-se a equação 12:

$$\text{Equação 12} \quad (A/\phi) \cdot e^{-E/RT_{\min}} = E/RT_{\min}^2$$

Fazendo o logaritmo desta equação e diferenciando-se em função de  $T$ , tem-se:

$$\text{Equação 13} \quad \ln \phi / T_{\min}^2 = -E/R \cdot 1/T_{\min}$$

Deste modo, obtém-se o valor de energia de ativação (E) pelo gráfico de  $\ln[\phi/(T_{\min})^2]$  vs.  $1/T_{\min}$  para uma série de varreduras com diferentes taxas de aquecimento ( $\phi$ ). Onde  $-E/R$  é a inclinação da reta .

Pelo método de Ozawa a energia de ativação E pode ser obtida através da integração:  $d\alpha/dt = A \cdot e^{-E/RT} \cdot (1-\alpha)^n$  ou através da curva diferencial (termograma).

Neste método, o gráfico  $\ln \phi$  vs.  $1/T_{\min}$  é gerado, para uma série de varreduras com diferentes velocidades de aquecimento ( $\phi$ ). A inclinação da reta obtida por este gráfico é novamente  $-E/R$  e o ponto que intercepta o eixo das ordenadas é igual ao  $\ln(AE/R) - \ln[g(\alpha_{\min})]$ . A equação abaixo descreve este método.

$$\text{Equação 14} \quad \ln \phi = E/RT_{\min} + \ln AE/R - \ln g(\alpha_{\min})$$

Os métodos de Kissinger e Ozawa fornecem a energia de ativação sem qualquer informações sobre o mecanismo da reação de cura.

A figura 28 mostra, a título de ilustração, as características dos picos exotérmicos da reação de cura do ME/AM (0,5/2.0) a diferentes taxas de aquecimento, utilizadas no cálculo dos parâmetros cinéticos pelos métodos de múltipla varredura. A figura 29 mostra um exemplo da curva obtida pelo método de Osawa e Kissinger para a determinação da energia de ativação do sistema ME/AM. Os valores obtidos para a  $E_a$  são apresentados na tabela 5. Podemos observar que a diferença entre os valores de energia de ativação da reação de cura do sistema ME/AM (0,5/2,0) obtidos pelos métodos de Osawa e Kissinger são relativamente pequenos. Os métodos de Osawa e Kissinger foram aplicados também para o sistema ME/AS (0.5/2.0). As curvas encontram-se no anexo B (Figuras 55) e os valores de  $E_a$  são listados na tabela 5.

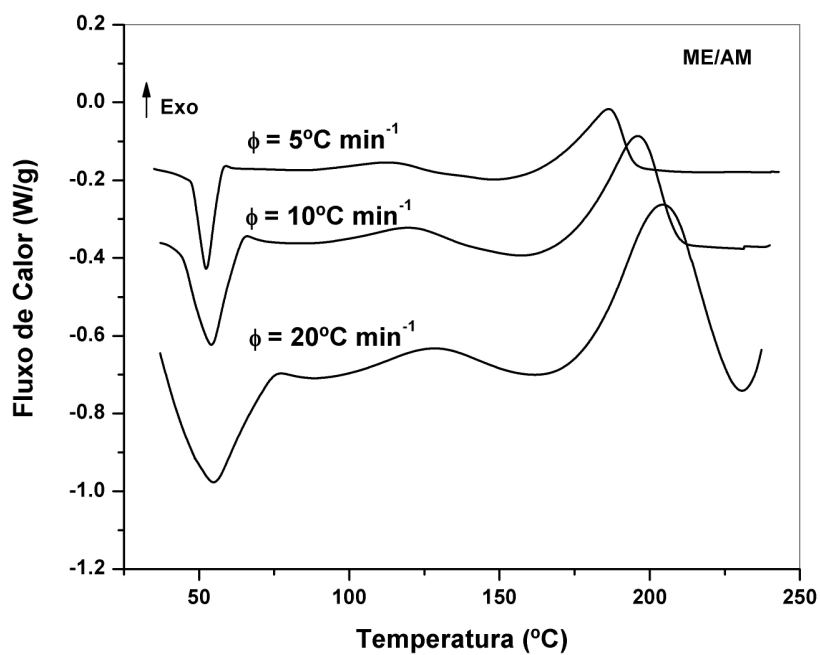


Figura 28 - Curvas de DSC para o sistema ME/AM (0,5/2,0) a diferentes taxas de aquecimento ( $5, 10$  e  $20^\circ\text{C min}^{-1}$ ).

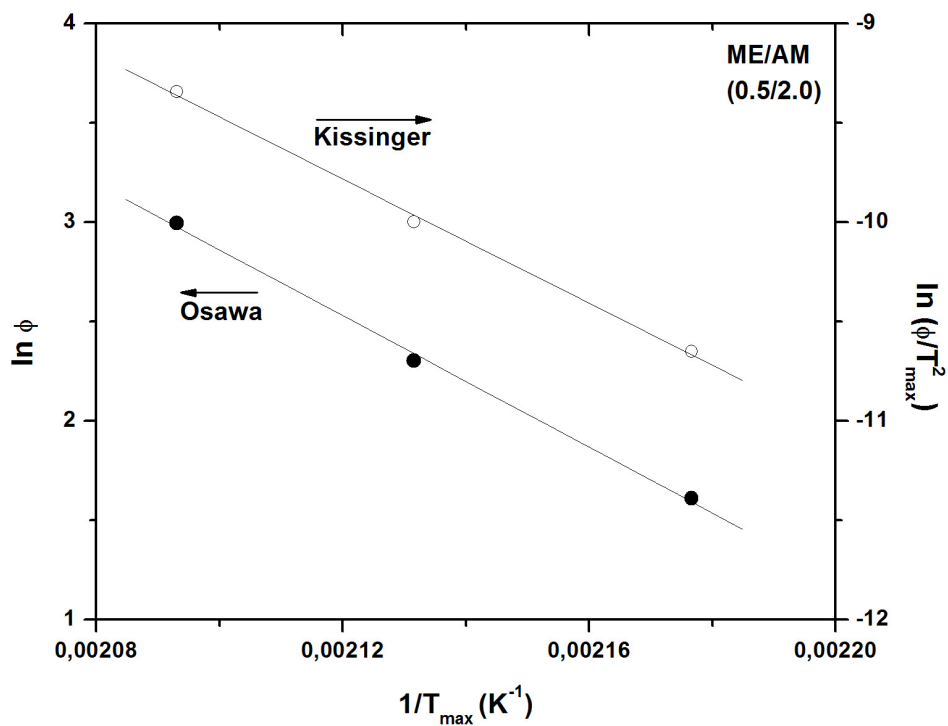


Figura 29 - Curva para determinação da energia de ativação pelos métodos de Osawa e Kissinger para o sistema ME/AM (0,5/2,0).

Tabela 5 - Parâmetros termodinâmicos e cinéticos da reação de cura.

Sistema	$\phi$ (°C/min)	$\Delta H$ (J/g)	$\Delta H$ (J/ee)	$T_{m\acute{a}x}$ (C)	$E_a$		$E_a$ (kJ/mol)	
					(kJ/mol) Osawa	(kJ/mol) Kissinger	Barret	In A
ME/AM (0.5/2.0)	5	-36,30	-15,38	186,28			211,02	54,87
	10	-38,29	-16,22	196,00	137,72	129,93	209,80	53,96
	20	-42,21	-17,89	204,61			156,85	39,81
ME/AS (0.5/2.0)	10	-34,50	-14,60	196,17	174,65	164,78	217,59	55,89

A figura 30 apresenta as curvas obtidas para a determinação da energia de ativação utilizando-se o método de Barret, para o sistema ME/AM (0,5/2.0) nas taxas de aquecimento de 5, 10 e 20 °C min<sup>-1</sup>. Podemos observar que para as diferentes velocidades de aquecimento existe na parte central da curva uma região linear e este intervalo de temperatura foi considerado para a determinação dos parâmetros cinéticos. As extremidades das curvas são relacionadas a iniciação e terminação da reação de cura. O método Barret foi aplicado também para o sistema ME/AS (0.5/2.0) na taxa de aquecimento de 10 °C min e a curva encontra-se no anexo B (Figura 56).



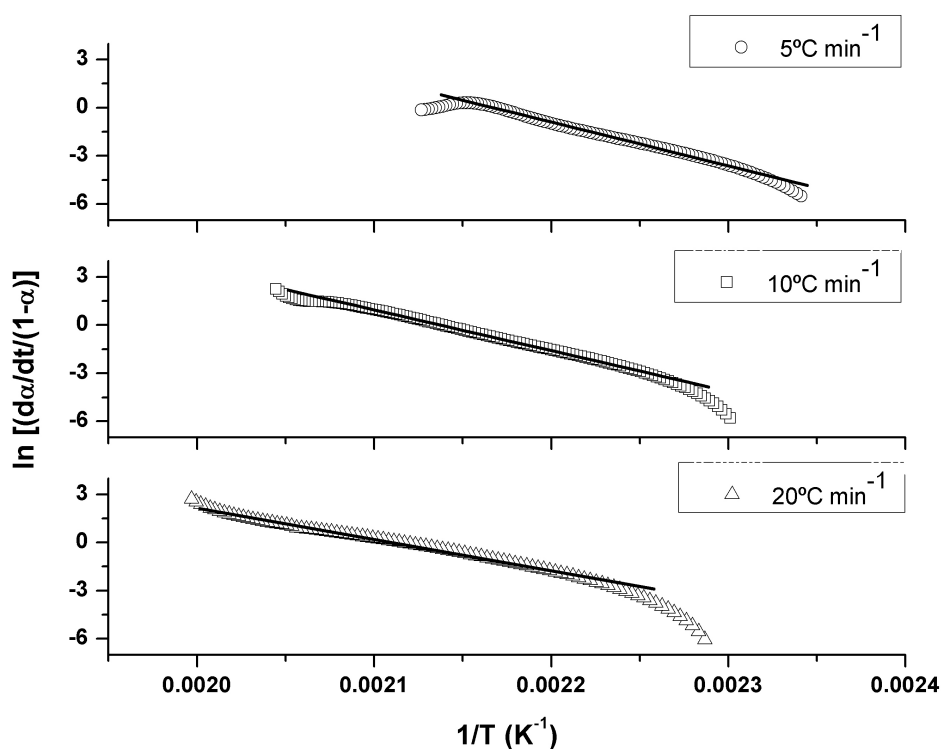


Figura 30 - Curva para determinação da energia de ativação pelos métodos de Barret para o sistema ME/AM (0,5/2,0).

Os valores de energia de ativação e fator pré-exponencial dos sistemas estudados são apresentados na tabela 5. Podemos observar que tanto para o ME/AM quanto para o ME/AS às energias de ativação determinadas pelo método de Barret são maiores do que as encontradas pelo método de Osawa e Kissinger. Este fato pode estar relacionado à limitação dos modelos utilizados para o cálculo dos parâmetros cinéticos, visto que no método Barret considera-se a completa evolução tempo-temperatura da reação. Além disso, observamos para os três métodos de análise cinética que o AM é um reagente de cura mais reativo que o AS frente ao ME, pois o primeiro possui uma menor energia de ativação, evidenciando o efeito da estrutura molecular do anidrido na cinética de reticulação.

Comparando-se o calor liberado na reação de reticulação e a energia de ativação podemos concluir que a reação de cura é termodinamicamente e cineticamente mais favorecida na presença do AM do que na presença do AS frente ao monômero epóxi. Boquillon e Fringant<sup>46</sup> relataram para a reação de cura entre

ELO/THPA, na presença de diferentes catalisadores (benzil dimetilamina, 2 metilimidazol, 2 etil 4 metilimidazol e 1,4 diazobicyclo octano), energias de ativação entre 66,6 e 101,5 kJ mol<sup>-1</sup>, utilizando o método de Barret, evidenciando que o processo é cineticamente mais favorecido do que nos sistemas ME/AM e ME/AS . Os maiores valores de E<sub>a</sub> encontrados neste trabalho se devem possivelmente a reação de reticulação ser termicamente ativada (ausência de catalisador) e ao maior impedimento estérico do ME comparado ao ELO.

A reação de cura do sistema ME/Anidrido foi também investigada por análise térmica na presença de BADGE (sua curva de DSC é mostrada no anexo B – figura 53). O BADGE é uma resina epóxi comercial usada para síntese de materiais termorrígidos<sup>84</sup> e foi adicionado na mistura ME/anidrido com o objetivo de aumentar a massa molar e melhorar as propriedades térmicas e mecânicas dos poliésteres. A tabela 6 apresenta a composição dos sistemas ME/anidrido/BADGE estudados neste trabalho por DSC em termos da composição molar e da fração molar.

Tabela 6 - Composição dos sistemas ME/anidrido/BADGE.

<b>ME/Anidrido/BADGE</b>	<b>n<sub>ME</sub></b>	<b>n<sub>anidrido</sub></b>	<b>n<sub>BADGE</sub></b>	<b>X<sub>epóxi</sub></b>	<b>X<sub>anidrido</sub></b>	<b>X<sub>BADGE</sub></b>
(0.0/2.0/1.0)	0,0	2,0	1,0	0,00	0,67	0.33
(0.1/2.0/0.9)	0,1	2,0	0,9	0,03	0,67	0.30
(0.3/2.0/0.7)	0,3	2,0	0,7	0,10	0,67	0.23
(0.5/2.0/0.5)	0,5	2,0	0,5	0,16	0,67	0.17
(0.5/2.0/0.1)	0,5	2,0	0,1	0,19	0,77	0.04
(0.5/2.0/0.0)	0.5	2,0	0,0	0,20	0,80	0,00

As figuras 31, 32 e 33 apresentam as curvas de DSC para os sistemas ME/AF/BADGE, ME/AM/BADGE e ME/AS/BADGE, a diferentes composições, respectivamente. Para o sistema ME/AF/BADGE podemos observar que o ombro exotérmico aumenta de altura com a adição de BADGE tornando-se claramente num pico para as composições (0.1/2.0/0.9) e (0.0/2.0/1.0). A reação de cura se torna mais exotérmica com a adição de BADGE indicando um maior grau de conversão da reação, o que pode estar relacionado a uma maior densidade de reticulação. Este resultado indica que a resina BADGE é mais reativa que o ME frente ao AF,

possivelmente devido a posição do anel oxirano no BADGE, favorecendo a reação com o anidrido e ao maior impedimento estérico do ME.

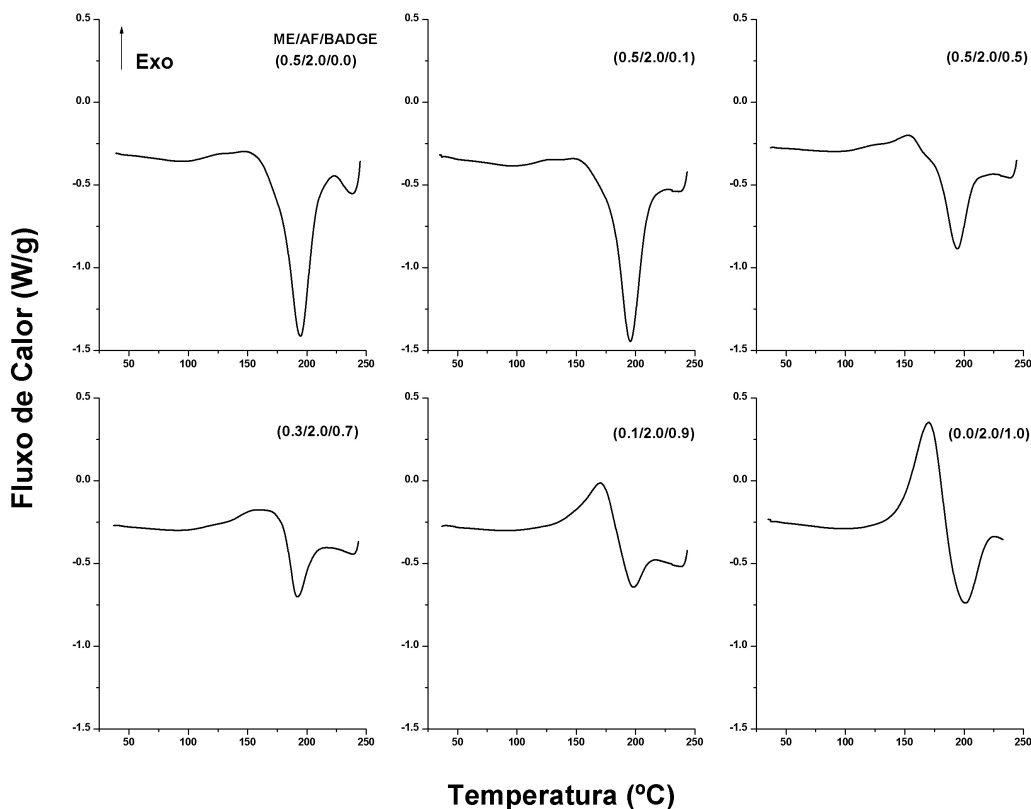


Figura 31 - Curvas de DSC para o sistema ME/AF/BADGE a diferentes composições. Velocidade de aquecimento  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

Além disso, para todas as composições estudadas um pico endotérmico sucede o ombro ou pico exotérmico, tornando difícil a identificação do início e término de cada evento, pois os picos não estão bem separados. Podemos observar também na figura 31 que a temperatura de decomposição do copolímero é maior para a composição (0.0/2.0/1.0) do que para (0.5/2.0/0.0), evidenciando que a resina torna-se termicamente mais estável na presença do BADGE.

Por outro lado, para os sistemas ME/AM/BADGE e ME/AS/BADGE, nas diferentes composições, não identificamos nos termogramas picos endotérmicos (ver Figura 32 e 33) no intervalo de temperatura estudado, indicando que as resinas são

mais estáveis na presença do AM e AS do que na presença do AF. Além disso, a reação de cura nos sistemas ME/AM/BADGE e ME/AS/BADGE, nas diferentes composições, aparece claramente como um pico exotérmico a altas temperaturas, aproximadamente 196 °C, devido à reação de poliadição do grupo epóxi ao anidrido.

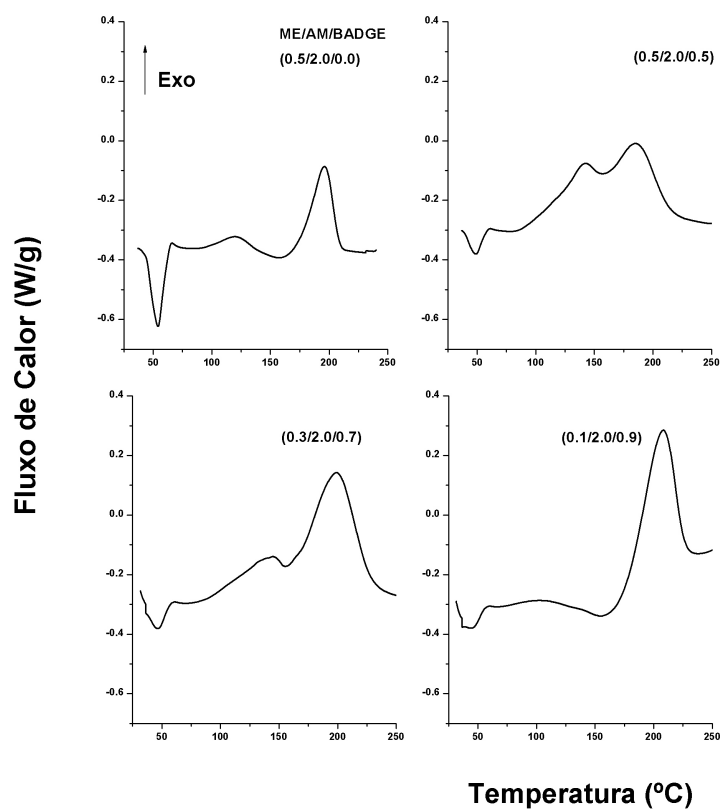


Figura 32 - Curvas de DSC para o sistema ME/AM/BADGE a diferentes composições. Velocidade de aquecimento 10°C min<sup>-1</sup>.

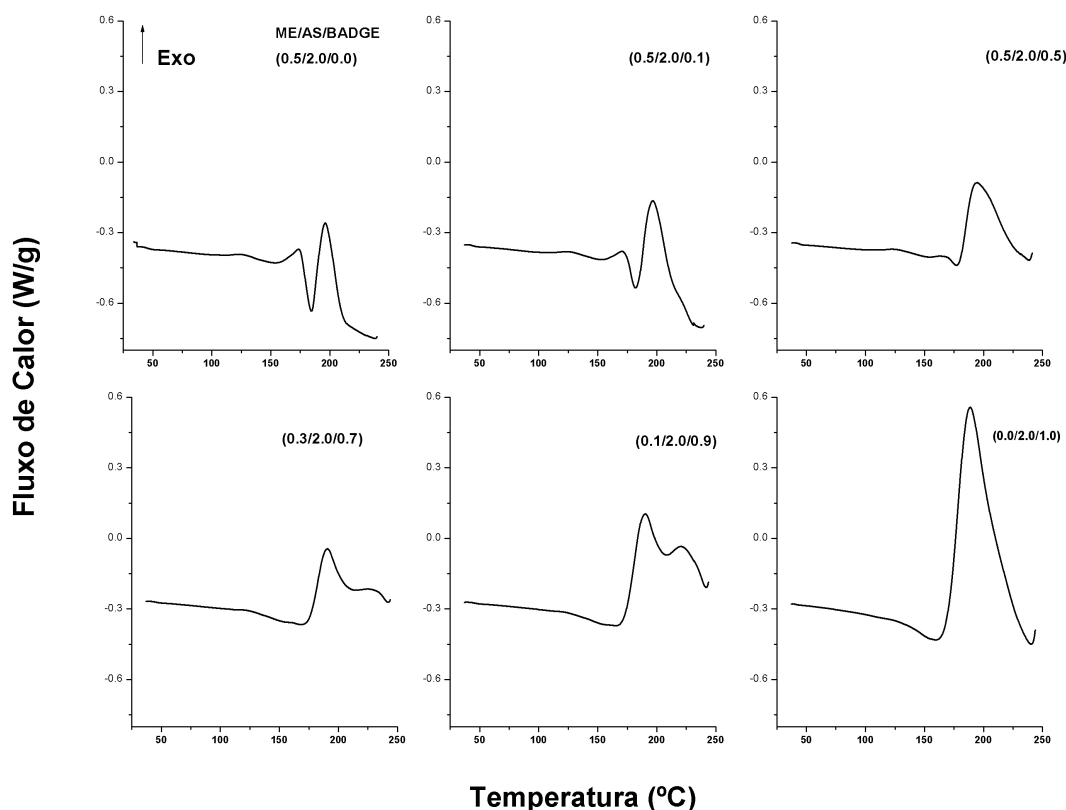


Figura 33 - Curvas de DSC para o sistema ME/AS/BADGE a diferentes composições. Velocidade de aquecimento  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

De maneira similar ao sistema ME/AF/BADGE este pico se torna mais exotérmico com a adição de BADGE. Para o sistema ME/AM/BADGE a  $T_{\text{max}}$  é maior para a composição (0.0/2.0/1.0) do que para a (0.5/2.0/0.0). Mudanças na  $T_{\text{max}}$  com a composição não foram significativas para o sistema ME/AS/BADGE. Além do pico de cura mencionado, aparece nos termogramas dos sistemas ME/AM/BADGE e ME/AS/BADGE, em determinadas composições, outros picos exotérmicos que serão discutidos a seguir.

Para melhor compreender os picos observados no termograma dos sistemas ME/AM/BADGE e ME/AS/BADGE, a diferentes composições, fizemos o estudo do comportamento térmico do ME puro. A figura 34 apresenta a curva de DSC durante o aquecimento e resfriamento do ME puro, a uma taxa de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . O termograma apresenta um pico endotérmico na curva de aquecimento, com temperatura mínima do pico de  $4,73^{\circ}\text{C}$ , correspondendo à fusão do ME.

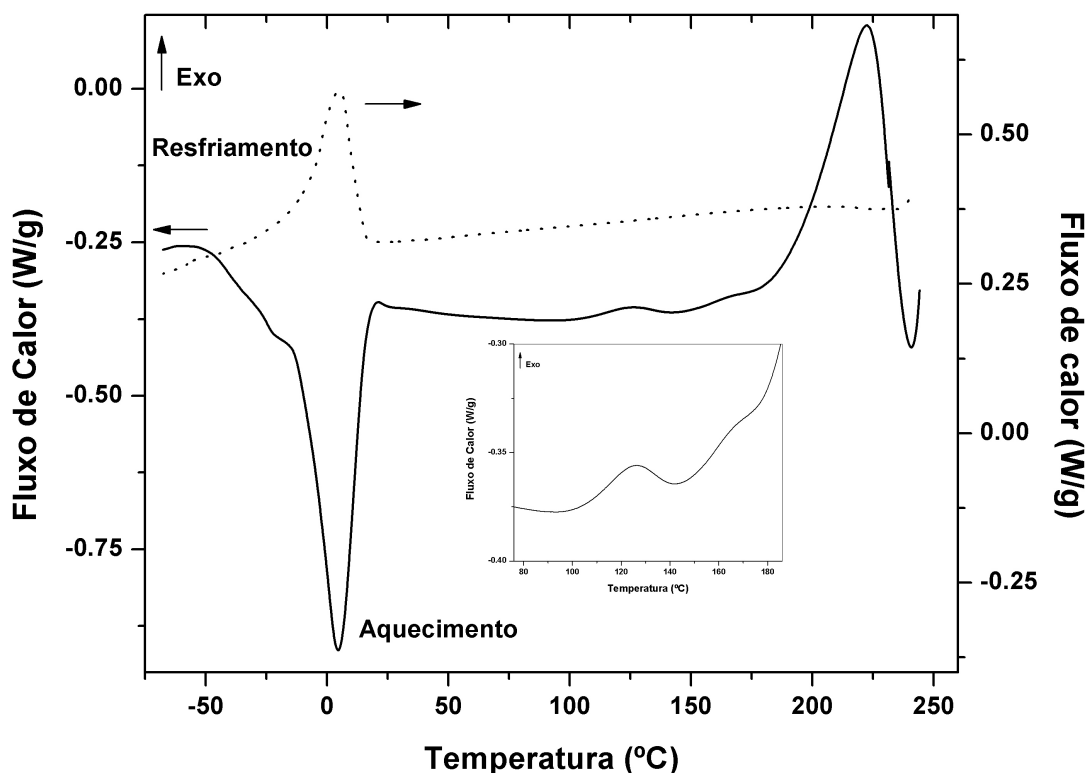


Figura 34 - Curva de DSC do ME durante o aquecimento (linha cheia) e o resfriamento (linha pontilhada). Velocidade de aquecimento  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

Além disso, podemos observar no termograma três picos exotérmicos nas temperaturas de 126, 171 e 222 °C. Os dois primeiros picos são pouco exotérmicos e são mostrados numa escala ampliada no interior da figura. Estes picos podem estar relacionados à reação de cura do grupo epóxi com as duplas ligações presentes no ME, pois o grau de epoxidação não é 100% (GE = 80%, 3,2 grupos epóxi por molécula) e a reação entre as duplas ligações carbono-carbono como mostrado no termograma do aminoéster no anexo B (Figura 54).

O pico na temperatura de 222 °C pode ser atribuído a homopolimerização do ME, pois durante o aquecimento ocorre a abertura do anel epóxi e este atua como um nucleófilo reagindo com outro anel oxirano. A homopolimerização do monômero epóxi é um fenômeno bastante conhecido na literatura.<sup>85,86</sup> Worzakowska observou dois picos exotérmicos durante o aquecimento de um poliéster insaturado epoxidado. Os picos foram atribuídos ao processo de reticulação térmica do grupo

epóxi com grupos hidroxila ou grupos carboxílicos presentes no poliéster, resultando numa ligação éter e éster, respectivamente. Resultados similares também foram encontrados por outros autores.<sup>87-89</sup>

Como pode ser visto nas figuras 32 e 33 os demais picos exotérmicos observados para algumas composições nos sistemas ME/AM/BADGE e ME/AS/BADGE, respectivamente, coincidem com os picos mencionados no aquecimento do ME e podem portanto, ser atribuídos exclusivamente a presença do monômero epóxi.

As figuras 35, 36 e 37 apresentam as curvas de DSC entre -75 °C e 150 °C para os sistemas ME/AF/BADGE, ME/AM/BADGE e ME/AS/BADGE, nas diferentes composições, após a reação de cura. Para todos os sistemas estudados não observamos pico de fusão, neste intervalo de temperatura, apenas uma mudança na capacidade calorífica, correspondendo a temperatura de transição vítrea do material.

Analisando os termogramas podemos ver claramente que a composição do sistema tem uma grande influencia no valor da  $T_g$ . Na ausência de BADGE as  $T_{gs}$  são muito baixas, -33,8, -40,1 e -43,4 na composição (0.5/2.0) para ME/AF, ME/AM e ME/AS, respectivamente (veja Figura 57 do anexo B) e aumentam com a adição do BADGE.

Uma possível explicação para o aumento da  $T_g$  com o aumento da quantidade de BADGE é que esta resina é mais reativa que o ME produzido neste trabalho, pois seus grupos epóxi são terminais e menos impedidos estericamente, favorecendo a formação da rede polimérica (reticulação), diminuindo assim a organização cristalina, tornando o material mais rígido. A presença de BADGE na estrutura do material aumenta a capacidade de ligação, mudando as características do polímero de termoplástico a termorrígido, a altas concentrações da resina BADGE.

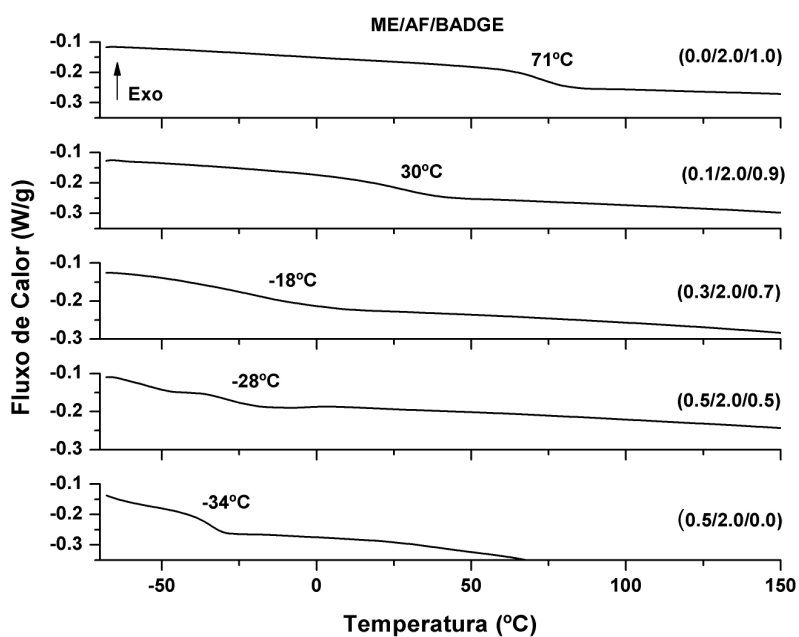


Figura 35 - Curvas de DSC para o sistema ME/AF/BADGE, nas diferentes composições, após a reação de cura. Velocidade de aquecimento 10°C min<sup>-1</sup>.

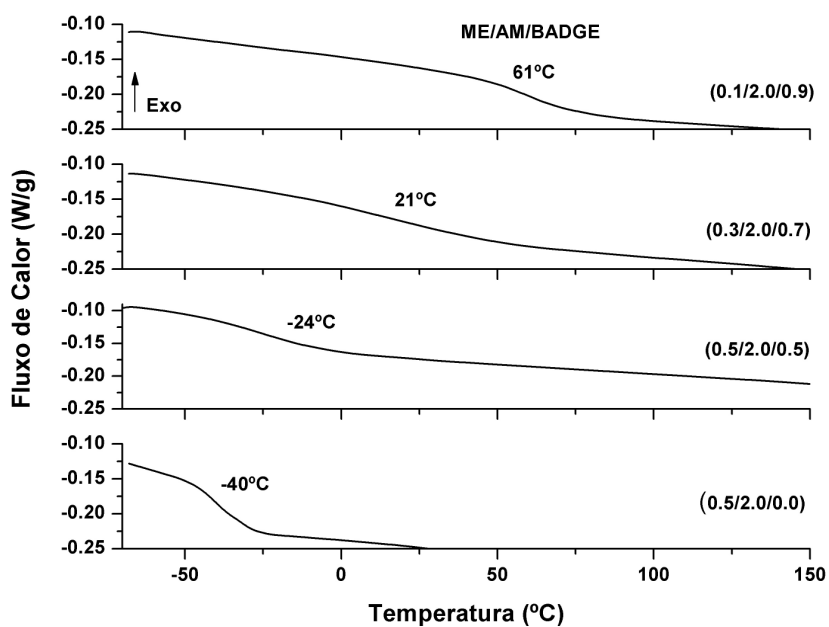


Figura 36 - Curvas de DSC para o sistema ME/AM/BADGE, nas diferentes composições, após a reação de cura. Velocidade de aquecimento 10°C min<sup>-1</sup>.



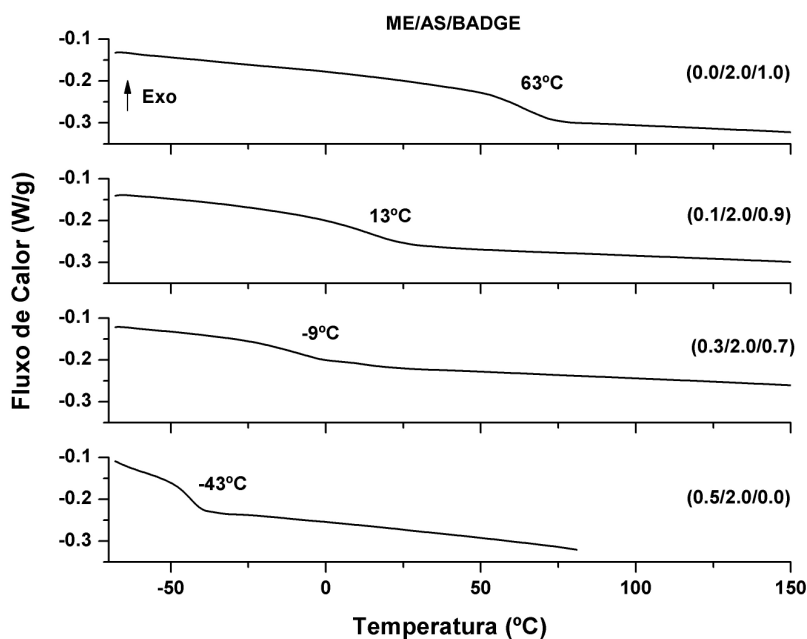


Figura 37 - Curvas de DSC para o sistema ME/AS/BADGE, nas diferentes composições, após a reação de cura. Velocidade de aquecimento  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

Após a avaliação dos parâmetros termodinâmicos e cinéticos da reação de cura, passamos a avaliar a massa molar e as propriedades reológicas dos produtos da síntese.

#### 6.4 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) e reologia dos oligoésteres e poliésteres obtidos a partir do ácido oleico modificado.

As determinações da massa molar e das propriedades reológicas dos produtos da síntese foram realizadas com o objetivo de vislumbrar uma aplicação industrial para as resinas obtidas a partir de fontes renováveis. Com este intuito estudamos os sistemas ME/Anidrido/BADGE nas composições 0.5/2.0/0.0 (amostras denominadas PAF, PAM e PAS) e 0.5/2.0/0.5 (amostras denominadas PAFB, PAMB e PASB) após a reação de cura. O procedimento da síntese está descrito na metodologia. A massa molar obtida por GPC é mostrada na tabela 7.

Tabela 7- Massa molar, índice de polidispersão e dados de viscosidade das amostras após a reação de cura.

<b>Composição Inicial</b>	<b>Amostras</b>	<b>M<sub>w</sub> (g/mol)</b>	<b>Índice de Polidispersão</b>	<b>Equação de Arrhenius</b> $\eta = A \cdot e^{E_a/RT}$ <b>B= E<sub>a</sub>/R</b>
Puro	ME	446	1,66	
0.5/2.0/0.0	PAM	6.000	1,42	A = 1,485 x 10 <sup>-10</sup> Pa.s B= 7604,6 K
0.5/2.0/0.0	PAS	5.000	1,18	-
0.5/2.0/0.0	PAF	2.500	2,81	A= 7,129 x 10 <sup>-12</sup> Pa.s B= 7922,7 K
0.5/2.0/0.5	PAFB	Reticulado*	-	
0.5/2.0/0.5	PASB	Reticulado*	-	
0.5/2.0/0.5	PAMB	Reticulado*	-	

\*Não foi realizada medida devido a insolubilidade da amostra.

Podemos observar na tabela 7 que para as amostras PAF, PAM e PAS a massa molar obtida depende da natureza do anidrido utilizado na reação de cura. Nesta composição o material obtido a partir do anidrido maleico apresenta a maior massa molar, sendo que a menor massa molar é obtida para o anidrido ftálico. Estes resultados mostram novamente que o AM possui maior afinidade para reagir com o ME do que o AF e o AS, como anteriormente havíamos evidenciado por DSC.

Ademais, podemos observar que para esta composição os materiais obtidos consistem essencialmente de oligômeros<sup>90</sup> e, independente do anidrido utilizado na síntese, os materiais obtidos apresentam características de líquidos altamente viscosos. A adição de BADGE ao sistema ME/Anidrido aumentou a capacidade de reticulação, quando comparado com os materiais sem BADGE, pois este apresenta grupos epóxi na posição terminal o que favoreceu o crescimento da cadeia e a formação de reações cruzadas.

As resinas PAFB, PAMB e PASB se apresentaram insolúveis em solventes polares e apolares, devido ao alto grau de reticulação, impossibilitando a determinação da massa molar por GPC. Estas amostras apresentam o aspecto de

resinas sólidas. Portanto, os produtos obtidos variam de líquidos altamente viscosos a materiais sólidos, variando a composição do sistema, nas mesmas condições de reação.

O comportamento reológico de polímeros em solução e em massa (bulk) é consequência da deformação e orientação das cadeias em fluxo<sup>91</sup> e, dependem da velocidade de cisalhamento, da massa molar, da concentração, do pH, da força iônica e da temperatura em que são realizadas as medidas. Vários modelos empíricos foram propostos para descrever a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento, nas diferentes regiões de fluxo.

Uma das formas analíticas mais utilizadas é a lei de potência (Equação 15),

Equação 15 
$$\tau = K(\dot{\gamma})^n$$

Onde  $\tau$  é a tensão de cisalhamento,  $\dot{\gamma}$  é a taxa de cisalhamento, grau de deformação ou gradiente de velocidade,  $K$  e  $n$  são constantes, conhecidos como coeficiente de consistência e índice de comportamento de fluxo, respectivamente,<sup>92</sup> Este modelo pode ser aplicado para descrever o comportamento de fluxo de fluidos do tipo newtoniano, pseudoplástico e dilatante, a partir da análise do valor de  $n$ . Para fluidos ditos newtonianos  $n$  teoricamente é igual a 1 e  $K$  passa a se chamar viscosidade. Na região pseudoplástica,  $n < 1$ , mas na prática  $n$  é observado na faixa de 0,4 – 0,7 e para fluidos dilatantes,  $n > 1$ .<sup>93</sup>

As figuras 38 e 39 apresentam as curvas de fluxo para o ME e para os sistemas ME/Anidrido, sem e com BADGE, respectivamente, com taxa de cisalhamento no intervalo de  $1 \times 10^{-3}$  a  $1 \text{ s}^{-1}$  na temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Podemos observar claramente nestas curvas que a tensão de cisalhamento aumenta com a taxa de cisalhamento e depende da natureza do anidrido empregado na reação de cura.

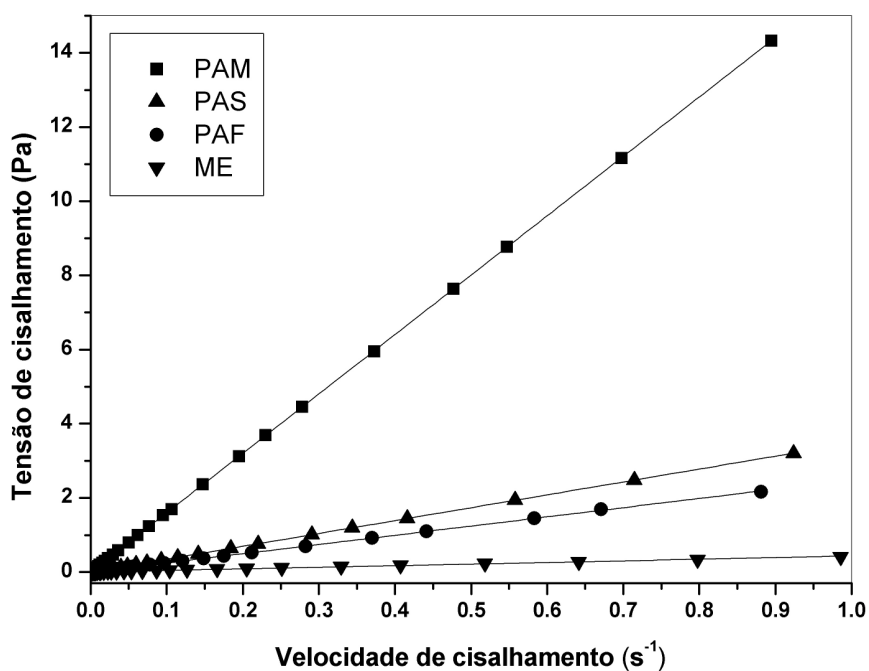


Figura 38 - Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento ( $1 \times 10^{-3}$  a  $1 s^{-1}$ ) das amostra ME, PAF, PAM e PAS na temperatura de  $25^{\circ}C$ .

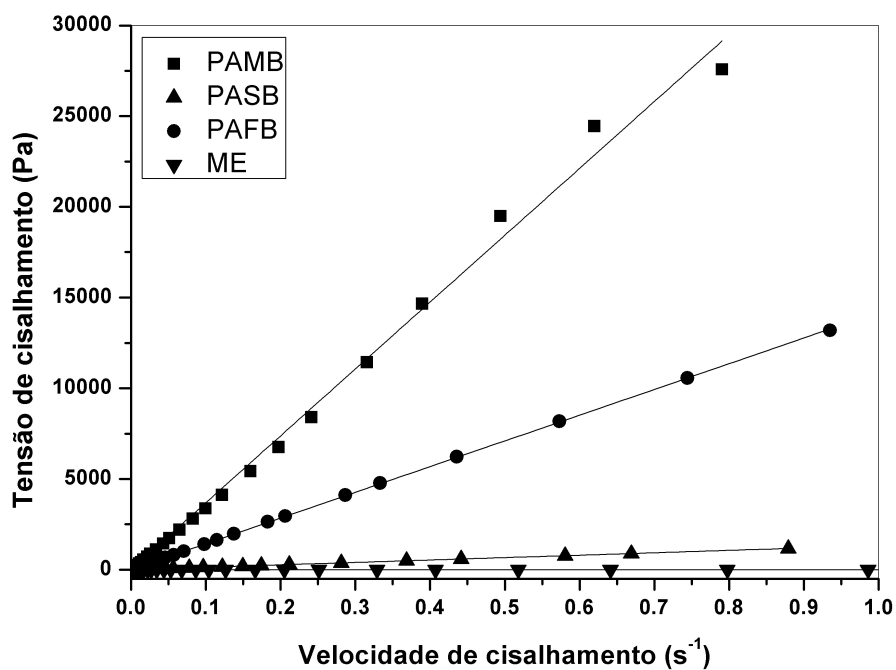


Figura 39 - Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento ( $1 \times 10^{-3}$  a  $1 s^{-1}$ ) das amostra PAFB, PAMB e PASB, na temperatura de  $25^{\circ}C$ .

As curvas de fluxo para o sistema ME/anidrido sem BADGE com taxa de cisalhamento no intervalo de 0,5 a 100 s<sup>-1</sup> são apresentadas no Anexo (Figura 58 do anexo C). Nesta região de alta taxa de cisalhamento (0,5 a 100 s<sup>-1</sup>) obtivemos um comportamento de fluxo similar ao da região de baixa taxa cisalhamento (1x10<sup>-3</sup> a 1 s<sup>-1</sup>). Os valores de  $\eta$  e  $n$  calculados aplicando-se o modelo da lei de potência são apresentados na tabela 8.

Tabela 8 - Valores de viscosidade e  $n$  obtidos a partir da lei de potência aplicada à curva de fluxo.

Amostra	1x10 <sup>-3</sup> a 1 s <sup>-1</sup>		0,5 a 100 s <sup>-1</sup>	
	$\eta$ (Pa. s)	$n$	$\eta$ (Pa. s)	$n$
ME	0,4080	0,9841	0,42	1,0003
PAM	16,01	0,9991	15,54	0,9991
PAS	3,46	0,9953	3,16	0,9994
PAF	2,47	0,9896	2,33	0,9976
PAMB	33.140,0	1,0680	-	-
PASB	1.315,0	0,9887	-	-
PAFB	14.130,0	0,9909	-	-

Os valores de  $n$  para os sistemas ME/Anidrido, sem e com BADGE, indicaram que, nas faixas de cisalhamento avaliadas, as amostras apresentaram um comportamento de fluido newtoniano ( $n$  muito próximo a 1). A figura 41 mostra, a título de ilustração, a variação da viscosidade na região de baixa taxa de cisalhamento para as amostra ME, PAF, PAM e PAS na temperatura de 25 °C. A viscosidade das mesmas amostras a alta taxa de cisalhamento e para as amostras PAFB, PAMB e PASB a baixa taxa de cisalhamento encontram-se no anexo C (Figuras 59 e 60).

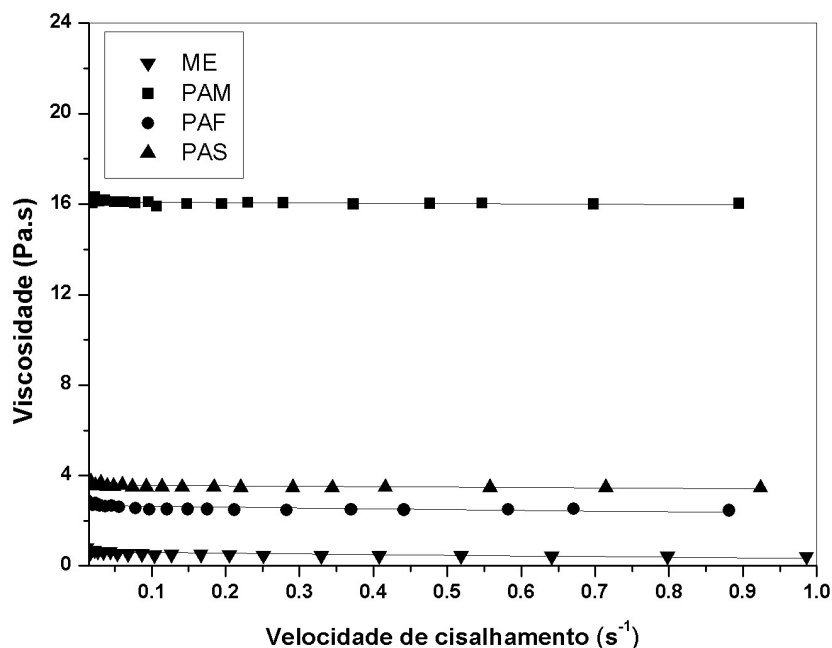


Figura 40 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento ( $1 \times 10^{-3}$  a  $1 \text{ s}^{-1}$ ) ME, PAF, PAM e PAS na temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$ .

Estes resultados mostram que a viscosidade das amostras não variam com o aumento da taxa de cisalhamento, confirmando o comportamento newtoniano indicado pela lei de potência. Para as amostras, sem BADGE, a ordem crescente de viscosidade é  $\text{PAF} < \text{PAS} < \text{PAM}$ , evidenciando o efeito da natureza dos anidridos na propriedades reológicas do material obtido após a reação de cura. A maior viscosidade do PAM indica novamente que o AM é mais reativo frente ao ME do que o AF e AS.

Ademais, os resultados apresentados na tabela 8 evidenciam que após a reação de cura, as amostras sem e com BADGE, apresentaram um aumento significativo da viscosidade quando comparada ao ME puro. O aumento da viscosidade sugere o aumento da massa molar na nova estrutura formada, evidenciando a ocorrência de um grande número de ligações cruzadas (reticulação), principalmente para o sistema ME/anidrido na presença de BADGE. A adição da resina BADGE foi fundamental para a obtenção de materiais termorrígidos.

A título de ilustração, apresentamos na tabela 9 os valores de viscosidade de diferentes substâncias e materiais. Podemos observar claramente que o ME é mais

viscoso que o ácido oléico e a maioria dos óleos vegetais usualmente empregados para a síntese de polímeros obtidos a partir de fonte renováveis. A maior viscosidade do ME possivelmente está relacionada à forma estrela (tipo X) deste monômero.

Tabela 9 - Valores típicos de viscosidade de algumas substâncias a 20 °C.

<b>Amostra</b>	<b><math>\eta</math> (Pa. s)</b>	<b>Amostra</b>	<b><math>\eta</math> (Pa. s)</b>
Gasolina <sup>94</sup>	0,00065	Óleo de oliva <sup>95</sup>	0,0797
Água <sup>91</sup>	0,0010	Óleo de girassol <sup>92</sup>	0,0583
Mercúrio <sup>91</sup>	0,0015	Óleo de soja <sup>92</sup>	0,0590
Sangue (37°C) <sup>91</sup>	0,004 à 0,025	Óleo de arroz <sup>92</sup>	0,0738
Mel	10	Óleo de canola <sup>92</sup>	0,0731
Polímero fundido <sup>91</sup>	1 à 1000	Ácido oleico <sup>96</sup>	0,0400 (20°C) 0,0256 (30°C)
Betume <sup>91</sup>	100.000	Araldite GY 251 <sup>97</sup> (resina DGEBA)	1,35 - 1,6
Vidro <sup>91</sup>	$10^{20}$		

Os valores de viscosidade das amostras PAM, PAS e PAB indicam que estes materiais apresentam características de líquidos altamente viscosos. Podemos observar também da tabela 9 que os polímeros obtidos a partir do sistema ME/anidrido com BADGE apresentam viscosidades maiores que a de polímeros fundidos. O alto valor da viscosidade das amostras PAMB, PASB e PAFB indica que estas resinas apresentam características típicas de sólido.





## 7 CONCLUSÕES

Do ponto de vista sintético, foi possível concluir que uma série de oligoésteres e poliésteres foram obtidos, partindo de éster de ácido oleico modificado e epoxidado. A estratégia sintética adotada, além de propiciar o acesso rápido a estes compostos, foi valiosa no sentido que possibilita a utilização de recursos renováveis para sua síntese.

As estruturas dos produtos da reação consecutiva como o aminoálcool, o aminoéster e o monômero epóxi, bem como as resinas obtidas, foram elucidadas por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR). Estas técnicas mostram o completo desaparecimento de sinais referentes aos materiais de partida, bem como o surgimento de sinais característicos da estrutura formada.

A técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) permitiu o estudo do processo de reticulação dos diferentes sistemas estudados, possibilitando a determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos.

A natureza dos anidridos influenciou nos parâmetros termodinâmicos da reação de reticulação. O  $\Delta H$  da reação de cura para o sistema ME/AM é mais exotérmico que para ME/AS indicando uma maior reatividade do anidrido maleico, resultando num aumento da densidade de reticulação da resina. A reação do ME com o AF aparece apenas como um ombro exotérmico no termograma. Os valores de  $\Delta H$  para os sistemas ME/AM e ME/AS são menores que os valores encontrados na literatura para a reação de abertura do anel epóxi possivelmente devido a fatores estéricos como o tamanho da molécula e a posição do anel oxirano na estrutura do ME.

Os parâmetros cinéticos da reação de cura dos sistemas ME/AM e ME/AS na composição de 0.5/2.0 foram determinados pelos métodos Osawa, Kissinger e Barret. Analisando os valores de energia de ativação podemos concluir que o AM é um reagente de cura mais reativo que o AS frente ao ME, evidenciando o efeito da estrutura molecular do anidrido na cinética de reticulação.

Foi possível observar que a adição de BADGE na mistura ME/anidrido aumentou a massa molar e melhorou as propriedades térmicas e mecânicas dos poliésteres.

A reação de cura se torna mais exotérmica com a adição de BADGE indicando um maior grau de conversão da reação, levando a uma maior densidade de reticulação. Foi observado que a  $T_g$  do material depende da composição do sistema ME/Anidrido/BADGE. O aumento da  $T_g$  com o aumento da quantidade de BADGE se deve ao fato de que seus grupos epóxi são terminais e menos impedidos estericamente do que no ME, favorecendo a formação da rede polimérica. Variando a composição do sistema as características do material obtido passam de termoplástico a termorrígido.

Os resultados de GPC mostram que os materiais PAM, PAS e PAF consistem essencialmente de oligômeros e seguem a seguinte ordem de massa molar: PAM > PAS > PAF. As resinas PAFB, PAMB e PASB se apresentaram insolúveis e com aspecto de resinas poliméricas sólidas.

Os resultados de reologia indicaram que, todas as amostras apresentaram um comportamento de fluido newtoniano. Para as amostras, sem BADGE, a ordem crescente de viscosidade é PAF < PAS < PAM, evidenciando o efeito da natureza dos anidridos nas propriedades reológicas do material obtido após a reação de cura.

Os valores de viscosidade das amostras PAM, PAS e PAF indicam que estes materiais apresentam características de fluidos altamente viscosos e as amostras PAMB, PASB e PAFB apresentam características típicas de sólido. As resinas obtidas na presença do BADGE apresentam potencial para a utilização na indústria química como polímeros termorrígidos.



## 8 PERSPECTIVAS

- Sintetizar polímeros com estrutura corona núcleo (core-shell) visando a encapsulação de fármacos com caráter hidrofóbico. Para esse fim, poderá ser feito um copolímero a partir da reação do polímero estrela com um polímero hidrofílico para obtenção de estruturas auto-organizadas.

- Avaliar as propriedades fluorescentes sintetizando uma nova classe de polímeros funcionalizados com grupamentos triazólicos<sup>98</sup>. Para tanto, utilizando o monômero epoxi como material de partida, na presença de azida de sódio e aquecimento, ocorre a abertura do anel epóxi via ataque nucleofílico do grupamento azida.<sup>99</sup> Após a incorporação do grupamento azida, a mesma pode ser reagida com acetilenos terminais na presença de um sal de cobre e ascorbato de sódio gerando os triazóis desejados.<sup>100</sup> As propriedades fluorescentes poderão ser avaliadas em solução e em estado sólido.



## 9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 HUTCHINSON, J. M. et al. Isothermal and non-isothermal cure of a tri-functional epoxy resin (TGAP): A stochastic TMDSC study. **Thermochimica Acta**, v. 529, p. 14-21, 2012.
- 2 GÜNER, F. S.; YAGCI, Y.; ERCIYES, A. T. Polymers from triglyceride oils. **Progress in Polymer Science**, v. 31, p. 633-670, 2006.
- 3 ASADAUSKAS S.; ERHAN S. Z. Thin-film test to investigate liquid oxypolymerization of nonvolatile analytes. **Chemical Society**, v. 78, p. 1029-1035, 2001.
- 4 GÜLER Ö. K.; GÜNER F.S.; ERCIYES A.T.; Some empirical equations for oxypolymerization of linseed oil. **Progress in Organic Coatings**, v. 51, p. 365-371, 2004.
- 5 IGWE I.O.; OGBOBE O. Studies on the properties of polyester and polyester blends of selected vegetable oils. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 75, p. 1441-1446, 2000.
- 6 SABIN P.; BENJELLOUN-MLAYAH B.; DELMAS M. Offset printing inks based on rapeseed and sunflower oil. Part I - synthesis and characterization of rapeseed oil - and sunflower oil - modified alkyd resins. **Journal of the American Oil Chemistry Society**, v. 74, p. 481-489, 1997.
- 7 GÜNER F.S. et al. Study of film properties of some urethane oils. **Journal of Coatings Technology**, v. 74, p. 55-59, 2002.
- 8 YEGANEH H.; MEHDIZADEH M.R. Synthesis and properties of isocyanate curable millable polyurethane elastomers based on castor oil as a renewable resource polyol. **European Polymer Journal**, v. 40, p. 1233-1238, 2004.
- 9 WARWELL, F. et al. Polymers and surfactants on the basis of renewable resources. **Chemosphere**, v. 43, p. 39-48, 2001.
- 10 LI F.; HANSON M.V.; LAROCK R.C. Soybean oil-divinylbenzene thermosetting polymers: Synthesis, structure, properties and their relationships. **Polymer**, v. 42, p. 1567-1579, 2001.

- 11 UYAMA H. et al. Enzymatic synthesis and curing of biodegradable epoxide - Containing polyesters from renewable resources. **Biomacromolecules**, v. 4, p. 211-215, 2003.
- 12 ZOU K.; SOUCEK M.D. UV-Curable Cycloaliphatic epoxide based on modified linseed oil: Synthesis, characterization and kinetics. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 206, p. 967-975, 2005.
- 13 SHARMA, V.; KUNDU, P. P. Addition polymers from natural oils - A review. **Progress in Polymer Science**, v. 31, p. 983-1008, 2006.
- 14 REIZNAUTT, Q. B.; GARCIA, I. T. S.; SAMIOS, D. Oligoesters and polyesters produced by the curing of sunflower oil epoxidized biodiesel with cis-cyclohexane dicarboxylic anhydride: Synthesis and characterization. **Materials Science and Engineering C**, v. 29, p. 2302-2311, 2009.
- 15 MONTEAVARO, L. L. et al. Polyurethane networks from formiated soy polyols: Synthesis and mechanical characterization. **Journal of the American Oil Chemistry Society**, v. 82, p. 365-371, 2005.
- 16 GUNER, F. S. et al. Flow behavior of oil-modified polymer solutions. **Progress in Organic Coatings**, v. 50, p. 172-178, 2004.
- 17 CAMPANELLA, A.; BALTANÁS, M.A. Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils in liquid-liquid heterogeneous reaction systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 118, p. 141-152, 2006.
- 18 LIU, Z.; ERHAN, S.Z. Ring-opening polymerization of epoxidized soybean. **Journal of the American Oil Chemistry Society**, v. 87, p. 437-444, 2010.
- 19 GOUD, V. V. et al. Kinetics of epoxidation of jatropha oil with peroxyacetic and peroxyformic acid catalysed by acidic ion exchange resin. **Chemical Engineering Science**, v. 62, p. 4065-4076, 2007.
- 20 VON HOLLEBEN, M. L. A.; SCHUCH, C. Ativação do peróxido de hidrogênio para a epoxidação de olefinas não-funcionalizadas. **Química Nova**, v. 20, p. 58-71, 1997.
- 21 JIRA, R. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. 7th ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2004.

- 22 FISCHER, R. F.; Polyesters from epoxides and anhydrides. **Journal of Polymer Science**, v. 44, p. 155-172, 1960.
- 23 MUNGROO, R. et al. Modification of epoxidised canola oil. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, v. 6, p. 14-22, 2011.
- 24 TAKAI, T. et al. Aerobic Epoxidation of olefinic compounds catalyzed by tris (1,3-diketonato)iron(III). **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 64, p. 2513-2518, 1991.
- 25 MUKAIYAMA, T. et al. Aerobic epoxidation of olefins catalyzed by cobalt(II) complex using propionaldehyde diethyl acetal as a reductant. **Chemistry Letters**, v. 22, p. 439-442, 1993.
- 26 TAKAI, T. et al. Cobalt(II) complex catalyzed epoxidation of olefins by combined use of molecular oxygen and cyclic ketones. **Chemistry Letters**, v. 21, p. 2077-2080, 1992.
- 27 MUKAIYAMA, T. et al. Asymmetric aerobic epoxidation of unfunctionalized olefins catalyzed by optically active  $\alpha$ -alkoxycarbonyl- $\beta$ -ketoiminato manganese(III) complexes. **Chemistry Letters**, v. 22, p. 327-330, 1993.
- 28 NAGATA, T. et al. Enantioselective aerobic epoxidation of acyclic simple olefins catalyzed by the optically active  $\beta$ -ketoiminato manganese(III) complex. **Chemistry Letters**, v. 23, p. 1259-1262, 1994.
- 29 KÖCKRITZ, A.; BLUMENSTEIN, M.; MARTIN, A. Epoxidation of methyl oleate with molecular oxygen in the presence of aldehydes. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 110, p. 581-586, 2008.
- 30 PIAZZA G. J.; FOGLIA, T. A.; NUÑEZ, A. Optimizing reaction parameters for the enzymatic synthesis of epoxidized oleic acid with oat seed peroxygenase. **Journal of the American Oil Chemistry Society**, v. 78, p. 589-592, 2001.
- 31 AL-AJLOUNI, A. M.; ESPENSON, J.H. Epoxidation of styrenes by hydrogen peroxide as catalyzed by methylrhenium trioxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 117, p. 9243-9250, 1995.



- 32 PESTOVSKY, O. et al. Mechanistic study of the co-ordination of hydrogen peroxide to methylrhenium trioxide. **Journal of the Chemical Society - Dalton Transactions**, p. 133-137, 1995.
- 33 AL-AJLOUNI, A.M.; ESPENSON, J.H. Kinetics and mechanism of the epoxidation of alkyl-substituted alkenes by hydrogen peroxide, catalyzed by methylrhenium trioxide. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 61, p. 3969-3976, 1996.
- 34 RUDOLPH, J. et al. Highly Efficient epoxidation of olefins using aqueous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and catalytic methyltrioxorhenium/pyridine: Pyridine-mediated ligand acceleration. **Journal of the American Chemical Society**, v. 119, p. 6189-6190, 1997.
- 35 DU, G. et al. Catalytic epoxidation of methyl linoleate. **Journal of the American Oil Chemistry Society**, v. 81, p. 477-480, 2004.
- 36 MARKS, D. W.; LAROCK, R. C. The conjugation and epoxidation of fish oil. **Journal of the American Oil Chemistry Society**, v. 79, p. 65-68, 2002.
- 37 DE VOS D. E.; SELS B.F.; JACOBS P. A. Practical heterogeneous catalysts for epoxide production. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 345, p. 457-473, 2003.
- 38 CALVETE, T. et al. Development of olefin epoxidation heterogeneous catalysts by the sol-gel and grafting methods. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 50, p. 69-76, 2009.
- 39 Sun, S. et al. Enzymatic epoxidation of corn oil by perstearic acid. **Journal of the American Oil Chemistry Society**, v. 88, p. 1567-1571, 2011.
- 40 GEN KLAAS, M. R.; WARWEL, S. Complete and partial epoxidation of plant oils by lipase-catalyzed perhydrolysis. **Industrial Crops and Products**, v. 9, p. 125-132, 1999.
- 41 NICOLAU, A. et al. The polymerization products of epoxidized oleic acid and epoxidized methyl oleate with cis-1,2-cyclohexanedicarboxylic anhydride and triethylamine as the initiator: Chemical structures, thermal and electrical properties. **Materials Science and Engineering C**, v. 30, p. 951-962, 2010.

- 42 NICOLAU, A.; MARIATH, R. M.; SAMIOS, D. Study of the properties of polymers obtained from vegetable oil derivatives by light scattering techniques. **Materials Science and Engineering C**, v. 29, p. 452-457, 2009.
- 43 CAI, C. et al. Studies on the kinetics of in situ epoxidation of vegetable oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 110, p. 341-346, 2008.
- 44 MARK, H. F. et al. **Encyclopedia of polymer science and engineering: Emulsion polymerization to fibers, manufacture**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1986. 6 v.
- 45 FISCH, W.; HOFMANN, W.; KOSKIKALLIO, J. The curing mechanism of epoxy resins. **Journal of Applied Chemistry**, v. 6, p. 429-441, 1956.
- 46 BOQUILLON, N.; FRINGANT, C. Polymer networks derived from curing of epoxidised linseed oil: Influence of different catalysts and anhydride hardeners. **Polymer**, v. 41, p. 8603-8613, 2000.
- 47 MARTINI, D. D.; BRAGA, B. A.; Samios, D. On the curing of linseed oil epoxidized methyl esters with different cyclic dicarboxylic anhydrides. **Polymer**, v. 50, p. 2919-2925, 2009.
- 48 GERBASE, A. E.; PETZHOLD, C. L.; COSTA, A. P. O. Epoxidation of soybean oil by the methyltrioxorhenium-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalytic biphasic system. **Journal of the American Oil Chemistry Society**, v. 79, p. 179-181, 2002.
- 49 KARAK, N.; DUTTA, N.; DOLUI, S. K. Synthesis and characterization of polyester resins based on Nahar seed oil. **Progress in Organic Coating**, v. 49, p. 146-152, 2004.
- 50 TSUJIMOTO, T.; UYAMA, H.; KOBAYASHI, S. Green nanocomposites from renewable resources: Biodegradable plant oil-silica hybrid coatings. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 24, p. 711-714, 2003.
- 51 MIYAGAWA, H.; MISRA, M.; DRZAL, L.T. Fracture toughness and impact strength of anhydride-cured biobased epoxy. **Polymer Engineering and Science**, v. 45, p. 487-495, 2005.

- 52 LIU, Z. S.; ERHAN, S. Z.; CALVERT, P. D. Solid freeform fabrication of epoxidized soybean oil/epoxy composites with di-, tri-, and polyethylene amine curing agents. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 93, p. 356-363, 2004.
- 53 CHANDRASHEKHARA, K. et al. Affordable composites using renewable materials. **Materials Science and Engineering A**, v. 412, p. 2-6, 2005.
- 54 RAY, S. S.; BOUSMINA, M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. **Progress in Materials Science**, v. 50, p. 962-1079, 2005.
- 55 Uyama, H. et al. Organic-inorganic hybrids from renewable plant oils and clay. **Macromolecular Bioscience**, v. 4, p.354-360, 2004.
- 56 JIN, F.; PARK, S. Impact-strength improvement of epoxy resins reinforced with a biodegradable polymer. **Materials Science and Engineering A**, v. 478, p. 402-405, 2008.
- 57 PATTNAIK, T.; NAYAK, P. L. Polymers from renewable resources .2. Castor-oil based interpenetrating polymer networks - Swelling behavior and scanning electron-microscopy. **Pure and Applied Chemistry**, v. 31, p. 447-463, 1994.
- 58 PATEL, M.; SUTHAR, B.; Interpenetrating polymer networks from castor oil-based-polyurethanes and poly (ethyl acrylate). VII. **Journal of Applied polymer Science**, v. 34, p. 2037-2045, 1987.
- 59 LU, Y. S.; LAROK, R. C. New hybrid latexes from a soybean oil-based waterborne polyurethane and acrylics via emulsion polymerization. **Biomacromoles**, v. 8, p. 3108-3114, 2007.
- 60 KONG, X.; NARINE, S.S. Sequential interpenetrating polymer networks produced from vegetable oil based polyurethane and poly (methylmethacrylate). **Biomacromoles**, v. 9, p. 2221-2229, 2008.
- 61 HOJABRI, L.; KONG, X.; NARINE, S. S. Fatty acid-derived diisocyanate and biobased polyurethane produced from vegetable oil: Synthesis, polymerization, and characterization. **Biomacromoles**, v.10, p. 884-891, 2009.
- 62 HEWITT, D. H.; ARMITAGE, F.; Styrene copolymers in surface Coatings. **Journal of the Oil and Colour Chemists' Association**, v. 29, p. 109, 1946.

- 63 JUNNILA, S. et al. Side-chain-controlled self-assembly of polystyrene–polypeptide miktoarm starcopolymers. **Macromolecules**, v. 45, p. 2850-2856, 2012.
- 64 SNIJKERS, F. et al. Architectural dispersity in model branched polymers: Analysis and rheological consequences. **Macromolecules**, v. 44, p. 8631-8643, 2011.
- 65 PERRIN, D. D.; ARMAREGO, W. L. **Purification of Laboratory Chemicals**. 4th ed. New York: Pergamon Press, 1996.
- 66 XU, Z. Y. et al. Synthesis and properties of novel chiral-amine-functionalized ionic liquids. **Tetrahedron: Asymmetry**, v. 17, p. 2028-2033, 2006.
- 67 GOBEC, S.; HUMLJAM, J. Synthesis of N-phthalimido b-aminoethanesulfonyl chlorides: The use of thionyl chloride for a simple and efficient synthesis of new peptidosulfonamide building blocks. *Tetrahedron Letters*, v. 46, p. 4069-4072, 2005.
- 68 BRAGA, A. L. et al. Synthesis of telluroamino acid derivatives with remarkable GPx like activity. **Organic & Biomolecular Chemistry**, v. 7, p. 43-45, 2009.
- 69 BRAGA, A. L. et al. Efficient synthesis of modular amino acid derivatives containing selenium with pronounced GPx-like activity. **European Journal of Organic Chemistry**, p. 4211-4214, 2009.
- 70 HELL, Z. et al. Diastereoselectivity in the formation of bicyclic cyclopropane carboxylic acid lactones. **Tetrahedron**, v. 55, p. 1367-1376, 1999.
- 71 MARSON, C. M. et al. The first syntheses of multiply hydroxylated 16,17-ene-sterols possessing the androst-16-ene-3 $\beta$ , 5 $\alpha$ -diol motif. **Synthesis**, p. 535-538, 2003.
- 72 SMITH, K.; BEAUVAIS, R.; HOLMAN, R. W. Selectivity versus reactivity: The safe, efficient metal hydride reduction of a bifunctional organic. **Journal of Chemical Education**, v. 70, p. A94-A95, 1993.
- 73 BROWN, H. C. **Hydroboration**. New York: WA Benjamin Inc., 1962.
- 74 BROWN, H. C. **Boranes in Organic Chemistry**. United States: Cornell University Press, 1972.

- 75 SIMEK, J. W.; TUCK, T.; BUSH, K. C. Reduction of carboxylic acids with sodium borohydride and an electrophile. **Journal of Chemical Education**, v. 74, p. 107-108, 1997.
- 76 PERIASAMY, M.; THIRUMALAIKUMAR, M. Methods of enhancement of reactivity and selectivity of sodium borohydride for applications in organic synthesis. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 609, p. 137-151, 2000.
- 77 KANTH, J. V. B.; PERIASAMY, M. Selective reduction of carboxylic acids into alcohols using NaBH<sub>4</sub>, and I<sub>2</sub>. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 56, p. 5964-5965, 1991.
- 78 MCKENNON, M. J. et al. Convenient reduction of amino acids and their derivatives. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 58, p. 3568-3571, 1993.
- 79 HALDAR, P.; RAY, J. K. Chemoselective reduction of a lactam carbonyl group in the presence of a gem-dicarboxylate by sodium borohydride and iodine: a facile entry to N-aryl trisubstituted pyrroles. **Tetrahedron Letters**, v. 44, p. 8229-8231, 2003.
- 80 HALDAR, P.; GUIN, J.; RAY, J. K. Sodium borohydride–iodine mediated reduction of  $\alpha$ -lactam carboxylic acids followed by DDQ mediated oxidative aromatisation: a facile entry to N-aryl-formylpyrroles. **Tetrahedron Letters**, v. 46, p. 1071-1074, 2005.
- 81 PERIASAMY M.; THIRUMALAIKUMAR, M. Methods of enhancement of reactivity and selectivity of sodium borohydride for applications in organic synthesis. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 609, p. 137-151, 2000.
- 82 WORZAKOWSKA, M. Studies on the cure reaction and thermal properties of NADIC/phthalic anhydride modified unsaturated (epoxy) polyesters. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetr**, v. 99, p. 599-608, 2010.
- 83 MIRANDA, M. I. G.; SAMIOS, D.; BICA, C. I. D. Application of the half-width kinetic method on the amine-initiated cross-linking of an epoxy resin with cyclic anhydrides. **Polymer**, v. 38, p. 4843-4846, 1997.
- 84 NICOLAU, A. et al. Electrical impedance spectroscopy of epoxy systems II: Molar fraction variation, resistivity, capacitance and relaxation processes of 1,4-butanediol diglycidylether/succinic anhydride and triethylamine as initiator. **European Polymer Journal**, v. 43, p. 2708-2717, 2007.

- 85 CORCUERA, M. A. et al. Polymer networks derived from the anhydride curing of tetraepoxides. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 64, p. 157-166, 1997.
- 86 PELOUX, J. et al. Some aspects of reaction between epoxy and bisphenol. **Polymer Bull**, v. 20, p. 207-213, 1988.
- 87 PARK, W. H.; LENZ, R. W.; GOODWIN, S. Epoxidation of bacterial polyesters with unsaturated side chains: IV. Thermal degradation of initial and epoxidized polymers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 63, p. 287-291. 1999.
- 88 GRASSIE, N.; MURRY, E.J.; HOLMES, P.A. The thermal degradation of poly(-D)- $\beta$ -hydroxybutyric acid): Part 2 - changes in molecular weight. **Polymer Degradation and Stability**, v. 6, p. 95-103, 1984.
- 89 JANOWSKA, G.; RYBINSKI, P.; influence of carbon black on thermal properties and flammability of cross-linked elastomers. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 91, p. 697-701, 2008.
- 90 CANEVAROLO, J. S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Editora ArtLiber, 2004.
- 91 KATHMANN, E.E.; MCCORMICK, C.L. Water-soluble polymers. 72. Synthesis and solution behavior of responsive copolymers of acrylamide and the zwitterionic monomer 6-(2-acrylamido-2-methylpropyldimethylammonio) hexanoate. **Journal of Polymer Science**, v. 35, p. 243-253, 1997.
- 92 SCHOFF, C. K.; KAMARCHIK JR. **Encyclopedia of Chemical Technology: Rheological Measurements**. 4 ed., New York: John Wiley & Sons, 1997. 21 v.
- 93 SORBIE, K. S. **Properties of Polymer Solution: Polymer Improved Oil Recovery**. 1 ed. Florida: CRC Press Inc., 1991.
- 94 SCHRAMM, G. **A Practical Approach to Rheology and Rheometry**. 2 ed. Alemanha, Gebrueder Haake, 2000.
- 95 BROCK, J. et al. Determinação experimental da viscosidade e condutividade térmica de óleos vegetais. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, p. 564-570, 2008.

96 WEST, R. C. **Handbook of Chemistry and Physics**, 52 ed. Ohio: The Chemical Rubber CO, 1971.

97 ZACHARUK, M. et al. Estudo da reação entre polietileno glicol e resina epoxídica na presença de N,N-dimetilbenzilamina. **Polímeros**, v. 21, p. 73-77, 2011.

98 BURUIANA, E. C. et al. Synthesis and characterisation of new hard polyurethanes with triazene pendants. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 171, p. 261-267, 2005.

99 PALMIERI, G.; FRATONI, D.; CIMARELLI, C. A convenient synthesis of new diamine, amino alcohol and aminophosphines chiral auxiliaries based on limonene oxid. **Tetrahedron: Asymmetry**, v. 20, p. 2234-2239, 2009.

100 AGROFOGLIO, L. A. et al. Synthesis of ( $\pm$ )-1,2,3-triazolo-3'-deoxy-4'-hydroxymethyl carbanucleosides via 'click' cycloaddition. **Tetrahedron**, v. 65, p. 1162-1170, 2009.





## 10 ANEXOS

**ANEXO A** – Ressonância magnética nuclear ( $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ) e infravermelho (FT-IR).

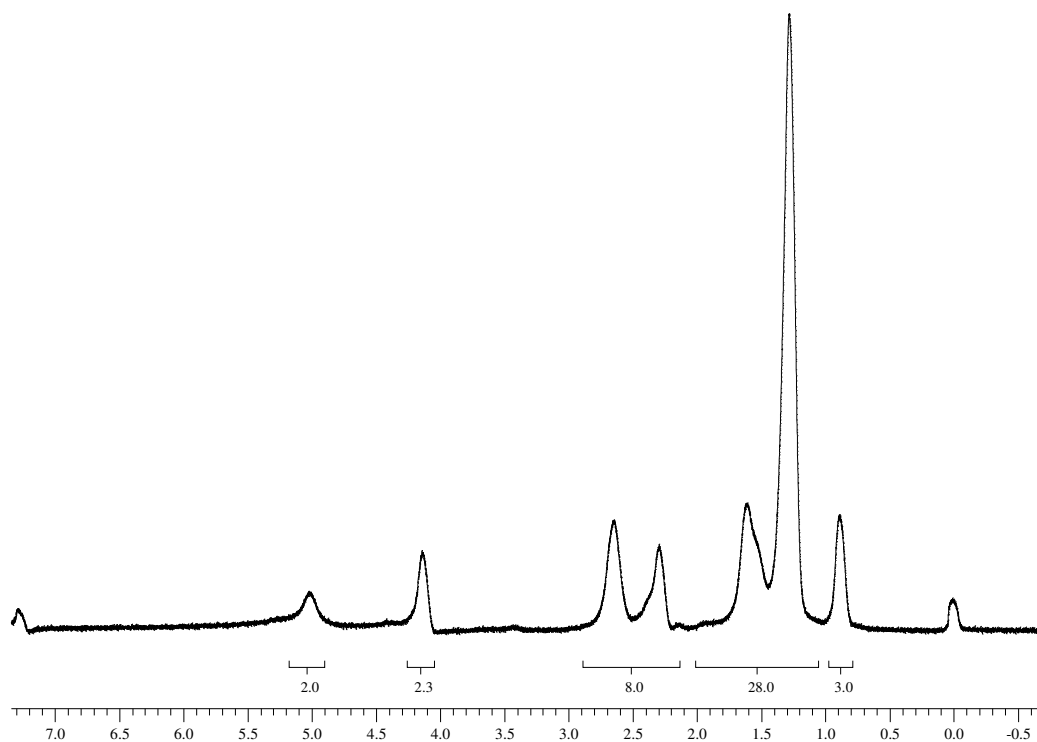


Figura 41- Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do PAS em  $\text{CDCl}_3$  a 200 MHz.

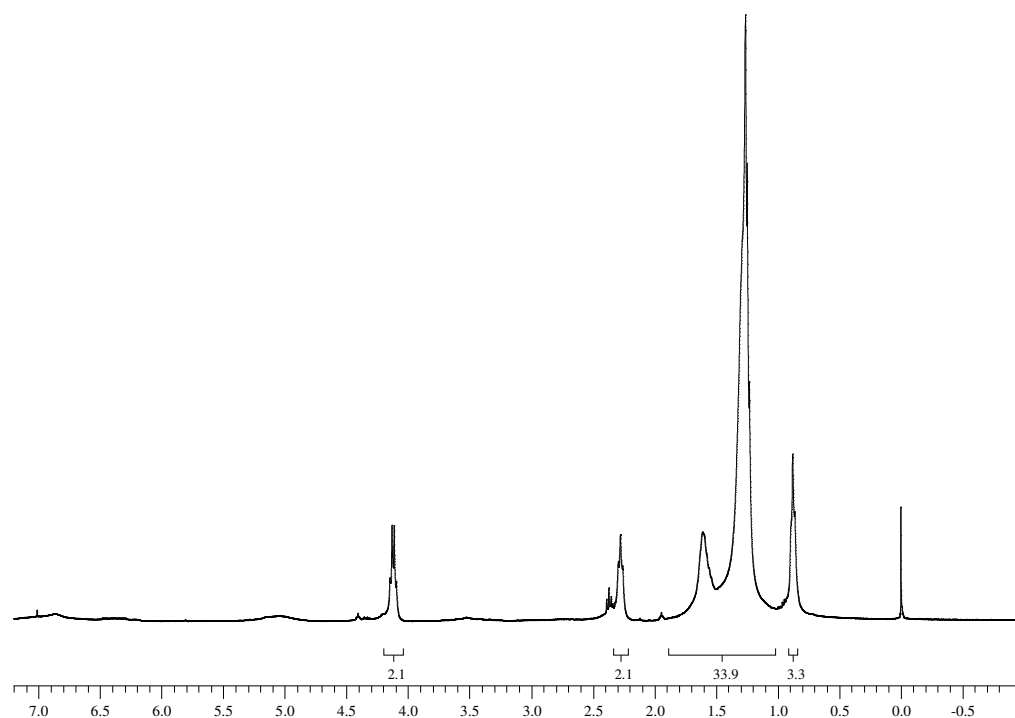


Figura 42 – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do PAM em  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz.

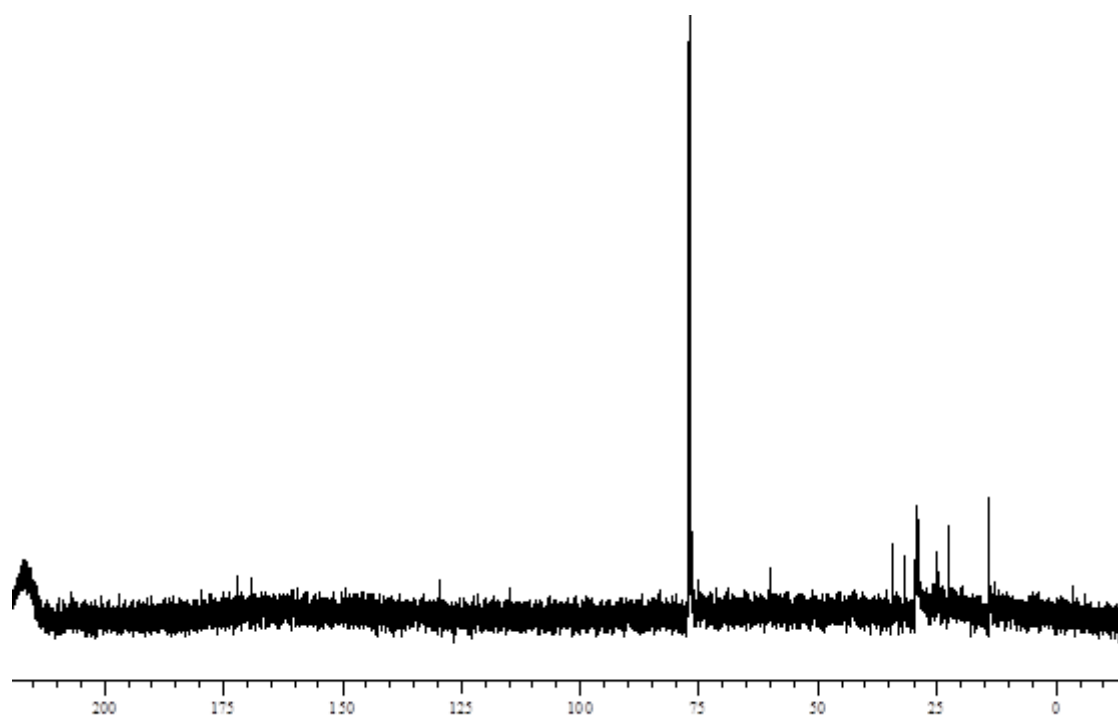


Figura 43 - Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do PAM em  $\text{CDCl}_3$  a 50 MHz.

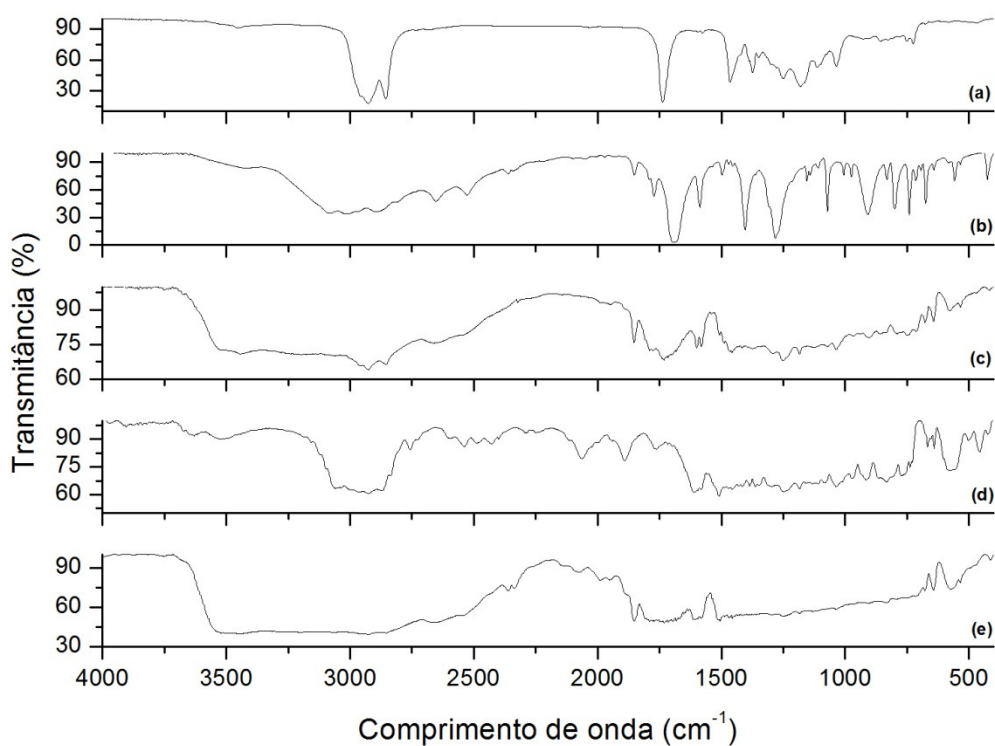


Figura 44 - Espectro de infravermelho: (a) ME, (b) AF, (c) PAF, (d) BADGE, (e) PAFB.

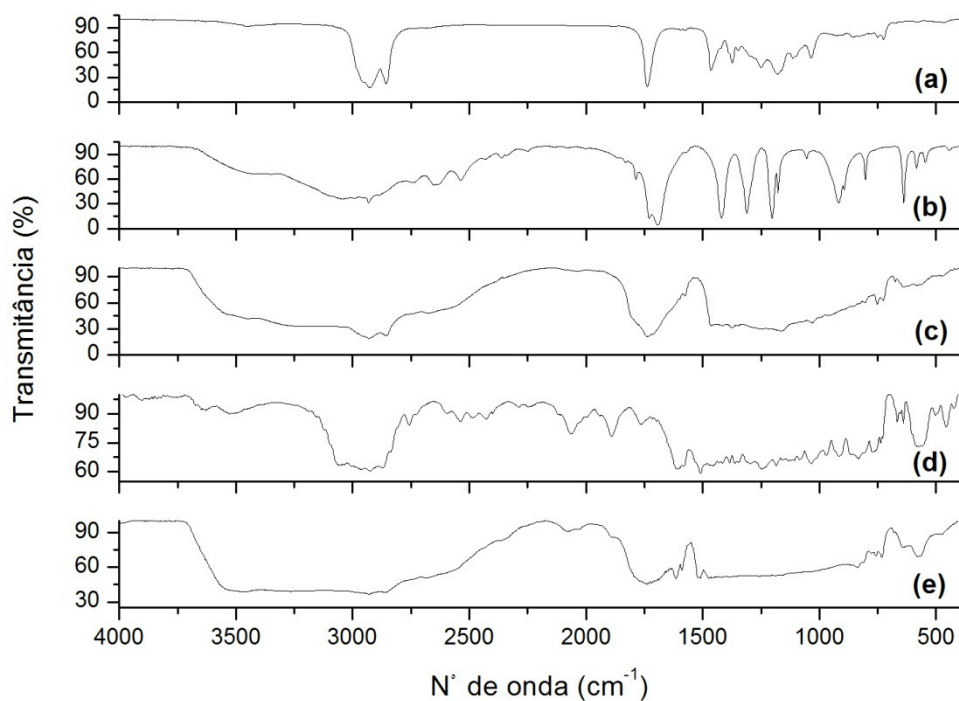


Figura 45 - Espectro de infravermelho: (a) ME, (b) AS, (c) PAS, (d) BADGE, (e) PASB.

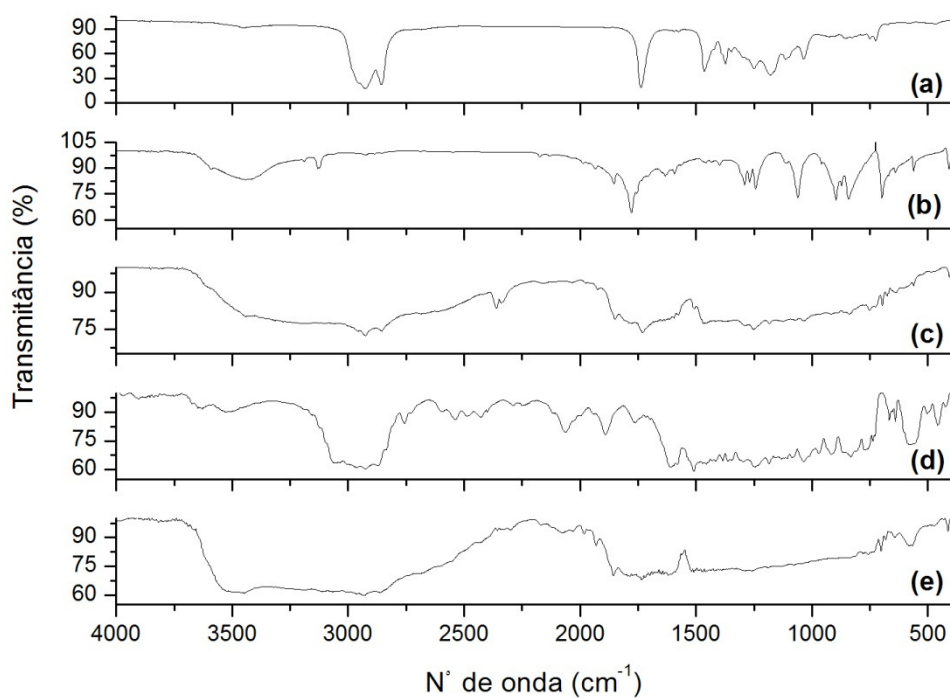


Figura 46 - Espectro de infravermelho: (a) ME, (b) AM, (c) PAM, (d) BADGE, (e) PAMB.

## ANEXO B – Calorimetria exploratória diferencial.

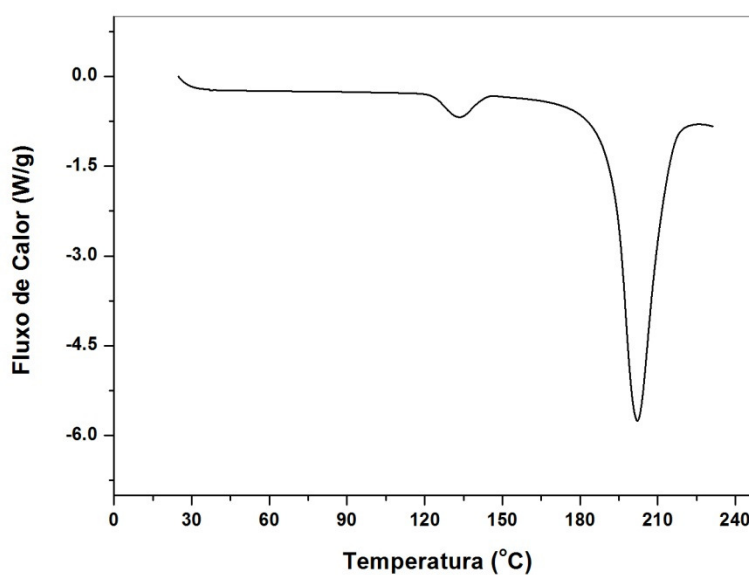


Figura 47 - DSC do anidrido ftálico não macerado. Taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>.

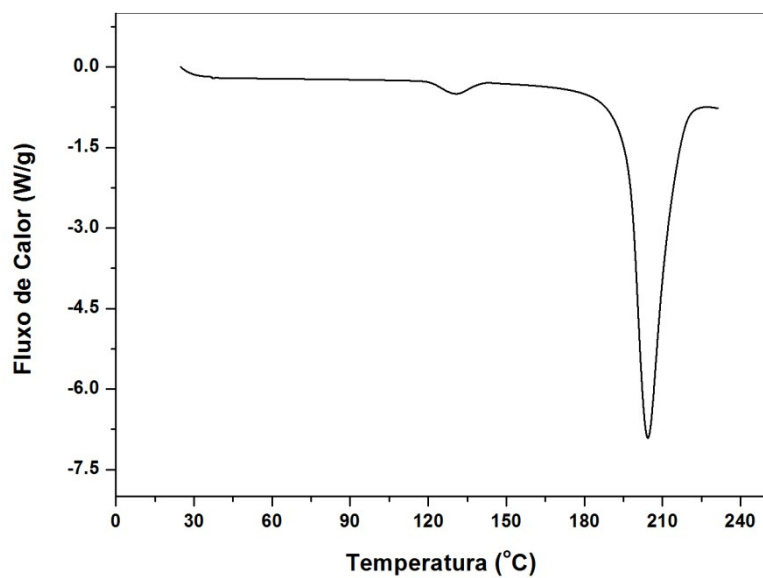


Figura 48 - DSC do anidrido ftálico macerado. Taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

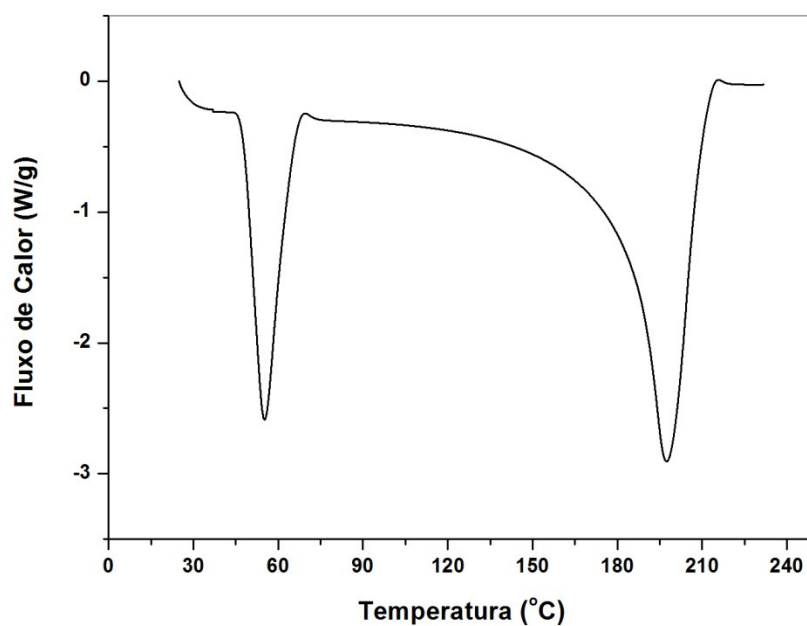


Figura 49 - DSC do anidrido maleico não macerado. Taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

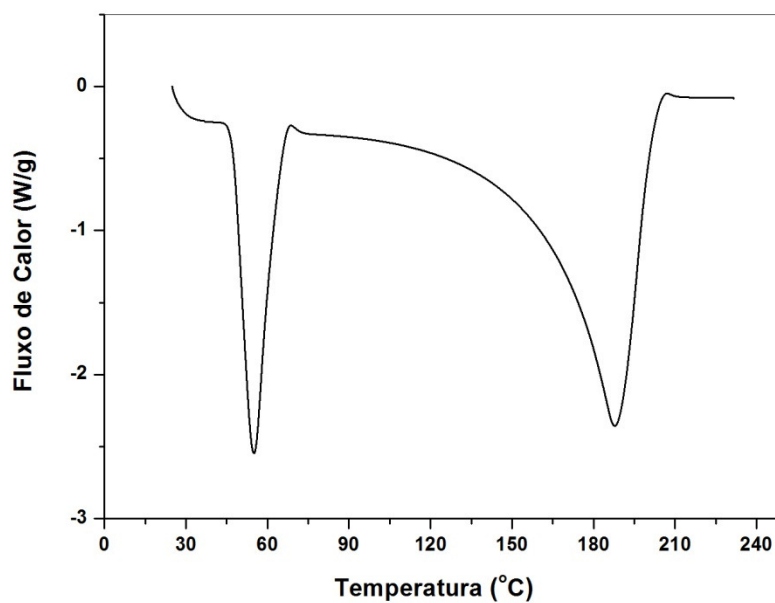


Figura 50 - DSC do anidrido maleico macerado. Taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

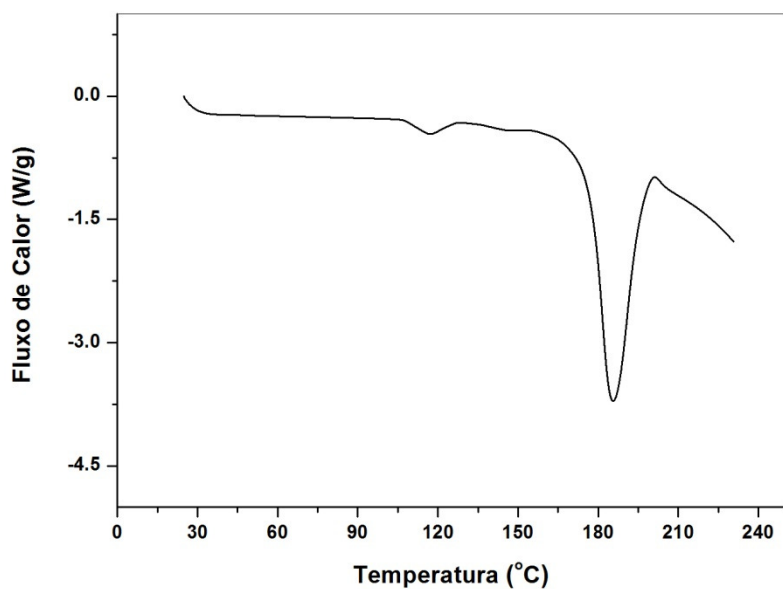


Figura 51 - DSC do anidrido succínico não macerado. Taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

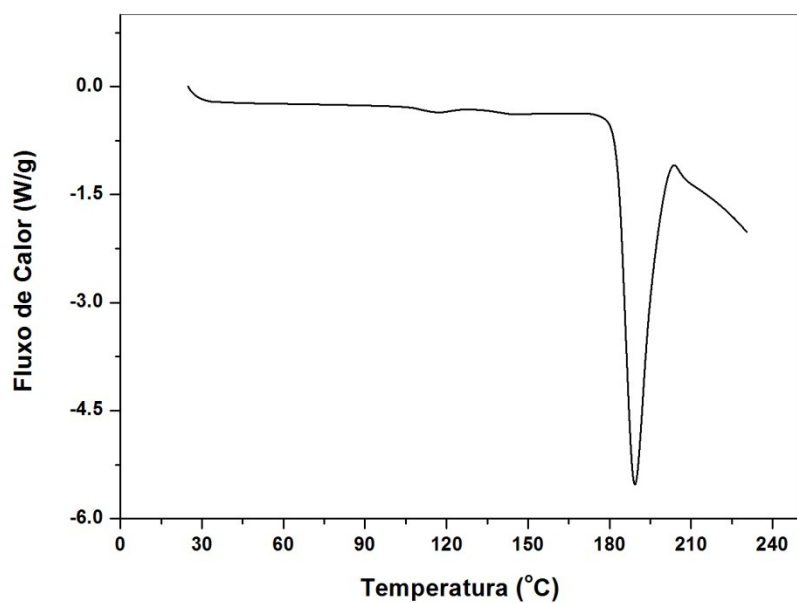


Figura 52 - DSC do anidrido succínico macerado. Taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

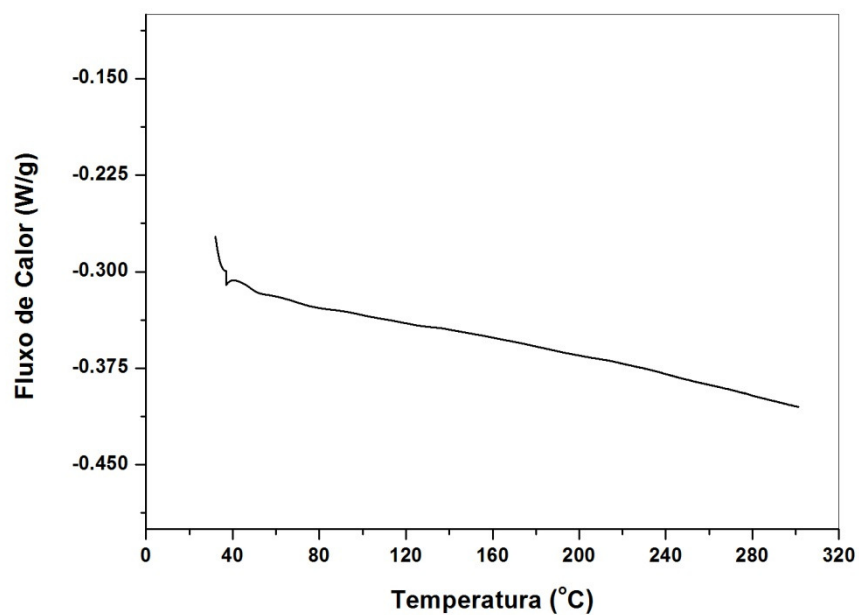


Figura 53 - DSC do BADGE. Taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

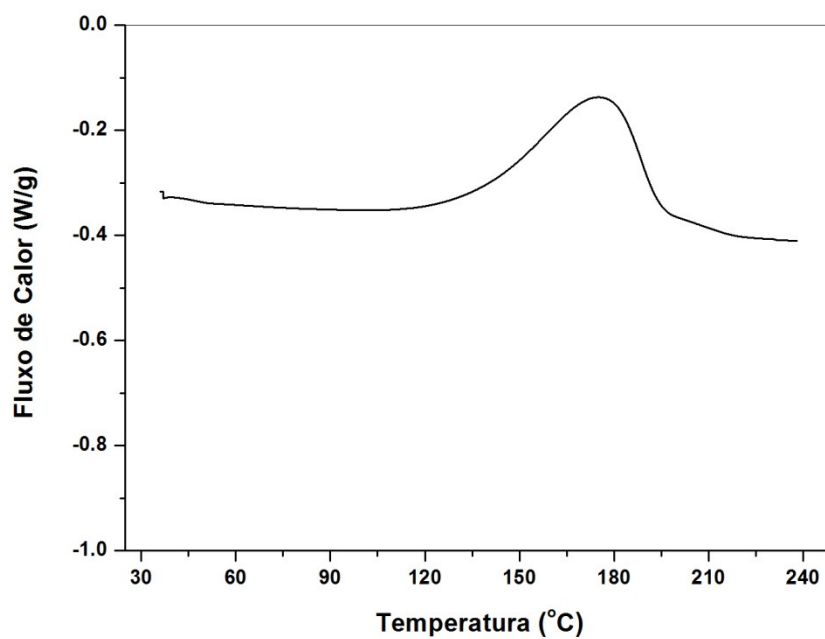


Figura 54 - DSC do aminoéster. Taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

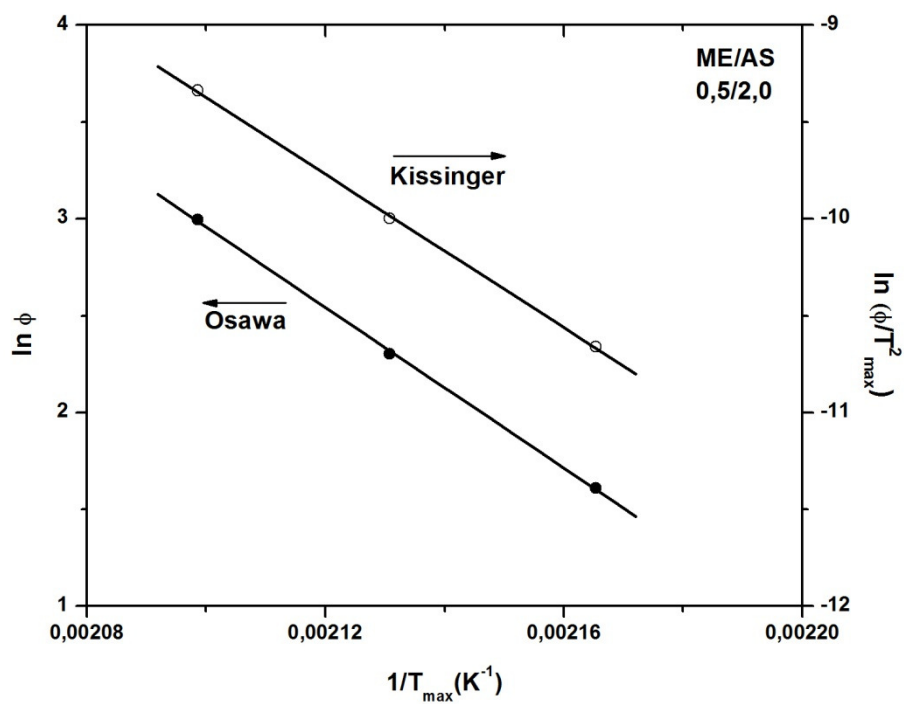


Figura 55 - Curva para determinação da energia de ativação pelos métodos de Osawa e Kissinger para o sistema ME/AS (0,5/2,0).



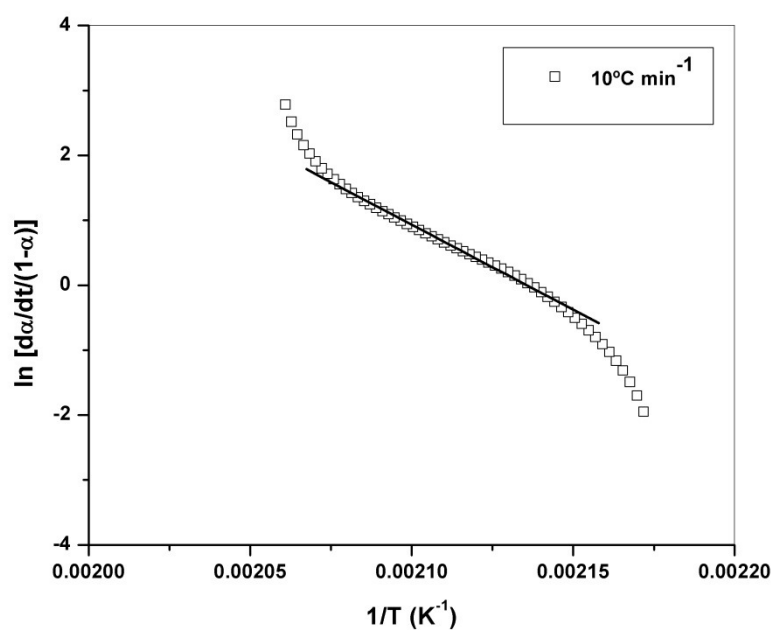


Figura 56 - Curva para determinação da energia de ativação pelo método de Barret para o sistema ME/AS (0,5/2,0).

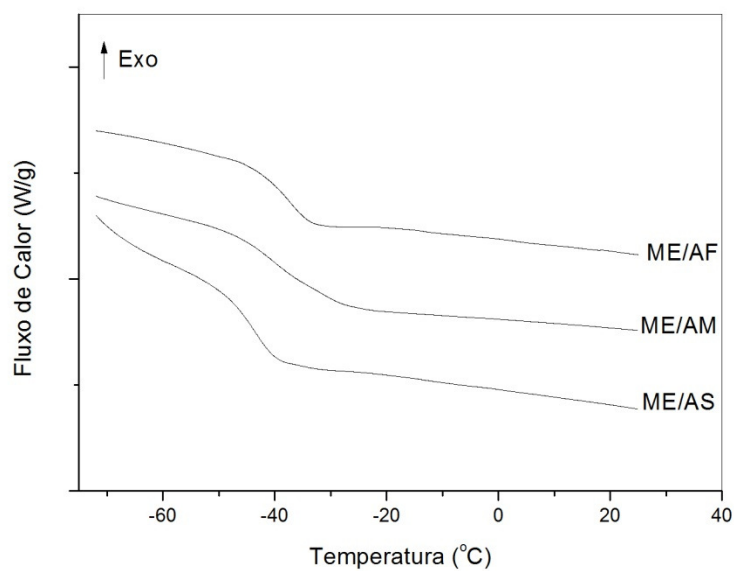


Figura 57 - DSC dos sistemas ME/Anidrido na composição (0.5/2.0) após a reação de cura. Taxa de aquecimento de  $10^\circ C \text{ min}^{-1}$ .

## ANEXO C – Reologia.

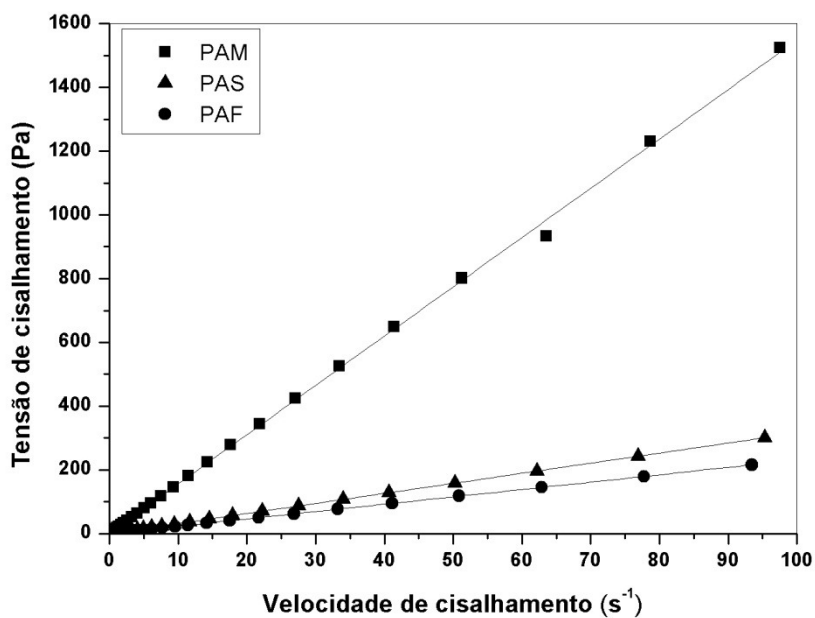


Figura 58 - Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento (0,5 a 100 s<sup>-1</sup>) das amostra PAF, PAM e PAS na temperatura de 25 °C.

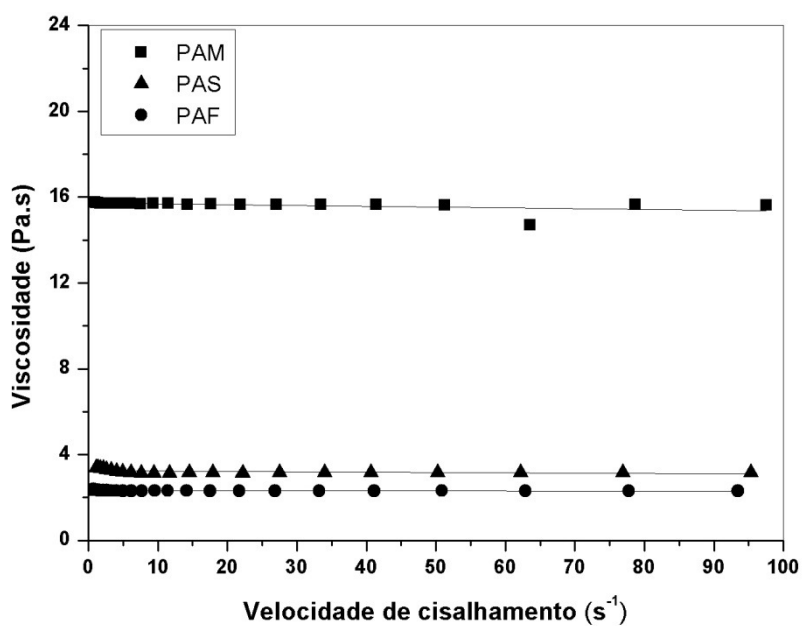


Figura 59 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento (0,5 a 100 s<sup>-1</sup>) para o PAF, PAM e PAS na temperatura de 25 °C.

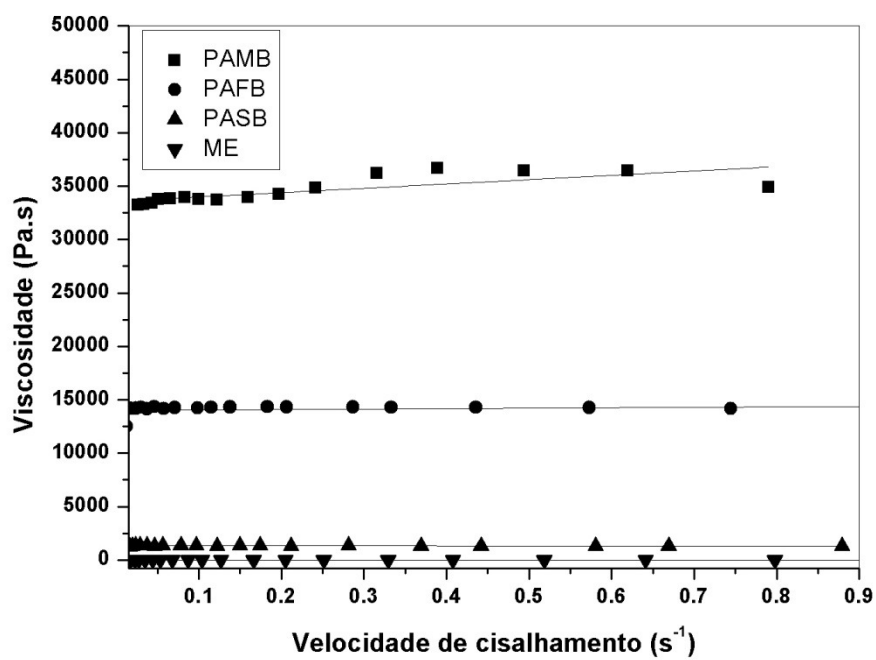


Figura 60 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento ( $1 \times 10^{-3}$  a  $1 s^{-1}$ ) para o ME, PAFB, PAMB e PASB na temperatura de 25 °C.