

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

POLIMERIZAÇÃO DE ÁCIDO OLEICO EPOXIDADO E ÓLEO DE SOJA
EPOXIDADO COM ANIDRIDO MALEICO E DI-ANIDRIDO PIROMELÍTICO,
UTILIZANDO TRIETILAMINA COMO INICIADOR

MIRIAM BECKER DA ROZA COSTA

TESE DE DOUTORADO

PORTO ALEGRE

2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MIRIAM BECKER DA ROZA COSTA

POLIMERIZAÇÃO DE ÁCIDO OLEICO EPOXIDADO E ÓLEO DE SOJA
EPOXIDADO COM ANIDRIDO MALEICO E DI-ANIDRIDO PIROMELÍTICO,
UTILIZANDO TRIETILAMINA COMO INICIADOR

Tese apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Doutora em Química

Prof. Dr. Dimitrios Samios

Orientador

Porto Alegre, dezembro de 2017.

*Para minha amada mãe (in memorian),
meu pai, meu marido e meu filho com amor e gratidão.*

AGRADECIMENTOS

À minha amada mãe, que sempre foi meu exemplo, meu esteio e proteção, por tudo, pelo dom da vida, pelo cuidado, dedicação e incentivo de sempre. Faltam palavras para definir sua bondade e a minha saudade.

Ao meu filho, que veio no momento certo, para me dar forças para continuar.

Ao meu pai, por estar sempre ao meu lado, pelo amor incondicional.

Ao meu esposo, por todo amor, paciência e incentivo nesta e em todas as etapas que enfrentamos e não de vir daqui para frente.

Meu agradecimento especial ao Professor Dimitrios Samios pelos ensinamentos, pela amizade e confiança depositada.

À minha irmã e sobrinho pelo amor, carinho e união nos momentos difíceis enfrentados. Obrigada pelo apoio.

À Aline Nicolau pela amizade, paciência, auxílios e ensinamentos que foram essenciais.

À amiga Bel pelo convívio, amizade e aprendizado.

À Yasmine Micheletto e Quelen Reiznautt pela amizade.

À todos os colegas de laboratório CECOM pela convivência, amizade e colaboração.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	7
LISTA DE TABELAS	11
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	12
RESUMO	15
ABSTRACT	16
1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS	19
2.1. OBJETIVO GERAL	19
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1. COMPOSIÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS	21
3.2. REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO	25
3.3. POLÍMEROS A PARTIR DE ÓLEOS VEGETAIS	31
3.3.1 Reações de epoxidação	39
4. METODOLOGIA	41
4.1. MATERIAIS UTILIZADOS	41
4.2. DEGOMAGEM DE ÓLEOS VEGETAIS	45
4.3. REAÇÕES DE EPOXIDAÇÃO	45
4.4. SÍNTESE DOS POLÍMEROS AOE e OSE	47
4.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	48
4.5.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (RMN ^1H)	48
4.5.2. Calorimetria exploratória diferencial	49
4.5.3. Análise termogravimétrica	49
4.5.4. Espectroscopia de Infra-vermelho com Transformada de Fourier	49

4.5.5. Ensaio de tensão-deformação	50
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
5.1. ANÁLISE DA ESTRUTURA QUÍMICA DO ACIDO OLEICO EPOXIDADO .	53
5.2. ANÁLISE DA ESTRUTURA QUÍMICA DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO	54
5.2.1. Cálculo da massa molar média do óleo de soja.....	54
5.2.2. Cálculo do número de ligações duplas do óleo de soja	56
5.2.3. Cálculo da percentagem de epoxidação e seletividade	58
5.3. AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE CURA DOS SISTEMAS.....	58
5.3.1 Determinação da região de gelificação e pré-gelificação através da teoria de Flory.....	58
5.3.1.1. Sistema AOE/AM.....	62
5.3.1.2. Sistema OSE/AM.....	63
5.3.2. Determinação da condição estequiométrica experimental através da técnica de DSC.....	65
5.3.2.1. Avaliação do processo de cura do sistema AOE/AM.....	65
5.3.2.2. Avaliação do processo de cura do sistema OSE/AM.....	70
5.3.2.3. Comparação dos valores de E_a e $\ln A$ para os sistemas em estudo.....	74
5.4. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS POLÍMEROS	78
5.4.1. Estudo das propriedades térmicas – DSC.....	78
5.4.2. Estudo das propriedades térmicas – TGA.....	81
5.4.3. Estudo das propriedades químicas dos polímeros	89
5.4.4. Estudo das propriedades mecânicas do polímero OSE/AM	91
6. CONCLUSÕES	95
7. BIBLIOGRAFIA.....	96

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática de um ácido graxo, o glicerol, e um triglicerídeo.....	21
Figura 2 – Síntese de Trimetilolpropano éster a partir de óleos vegetais.....	24
Figura 3 – Esquema de uma reação genérica entre uma diamina e um diácido formando uma poliamida (R e R' são grupos alifáticos ou aromáticos)	25
Figura 4 – Esquema de uma reação genérica de formação de um polímero de adição.....	26
Figura 5 - Esquema de uma reação genérica de formação de uma poliuretana.	26
Figura 6 – Síntese de fenol-formaldeído, reação na qual se obtém moléculas de água como subproduto.....	27
Figura 7 – Esquema da reação de polimerização em cadeia, formação de monômeros vinílicos.....	28
Figura 8 – Mecanismo proposto por Nicolau e colaboradores para a reação de polimerização para oleato de metila epoxidado ($R=CH_3$) e ácido oleico epoxidado ($R=H$) com anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico em presença de uma amina terciária.....	30
Figura 9 – Rotas de síntese de poliésteres: a) policondensação de hidroxíácidos; b) policondensação de um diol com um diácido e c) policondensação por abertura de anel.....	32
Figura 10 – Sistema celular de produção de PHA.....	34
Figura 11 – Fórmula química geral dos Polihidroxialcanoatos (PHA), n pode variar de 1 a 3.	35
Figura 12 – Reação de síntese de polioli metoxilado a partir de óleo de soja epoxidado.....	36

Figura 13 – Representação esquemática da reação de formação dos poliésteres hidroxilados e carboxilados	37
Figura 14 – Reação de copolimerização catiônica de triglicerídeo com estireno e divinilbenzeno.....	38
Figura 15 – Mecanismo de reações de epoxidação utilizando peróxíácidos.....	40
Figura 16 – Estrutura química do ácido oleico.....	41
Figura 17 – Estrutura química do ácido oleico epoxidado.....	42
Figura 18 – Estrutura química do anidrido maleico.....	42
Figura 19 – Estrutura molecular do di-anidrido piromelítico (AP).....	43
Figura 20 – Estrutura química da trietilamina.....	44
Figura 21 – Reação de epoxidação.....	46
Figura 22– Reação de polimerização.....	48
Figura 23 – Curva de tensão-deformação por compressão plana de PET.....	51
Figura 24 – a) Corpo de prova com as coordenadas de deformação: X – Direção de Fluxo (FD), Y – Direção Transversal (TD) e Z – Direção de Compressão (CD); b) Porta-amostra utilizado nos ensaios de compressão.....	52
Figura 25 – Espectro de RMN ¹ H: a) ácido oleico e b) ácido oleico epoxidado.....	53
Figura 26 – Espectro de RMN ¹ H do óleo de soja, com identificação dos deslocamentos químicos e seus hidrogênios correspondentes.....	54
Figura 27 – Fragmento do triglicerídeo.....	55
Figura 28 – Espectros de RMN ¹ H do óleo de soja epoxidado, com identificação dos deslocamentos químicos e seus hidrogênios correspondentes.....	57
Figura 29 – Representação esquemática das etapas de uma reação de cura.....	59

Figura 30 - Comportamento teórico da gelificação em função da fração molar de epóxi com identificação das regiões da gelificação e pré-gelificação para um polímero com $f=2$ e $g=2$	63
Figura 31 – Comportamento teórico da gelificação em função da fração molar de epóxi com identificação das regiões da gelificação e pré-gelificação para um polímero com $f=9$ e $g=2$	64
Figura 32 – Fluxo de calor durante a reação (W/g) em função da temperatura (°C) para a amostra 4 (conforme Tabela 5).	66
Figura 33 – Entalpias de polimerização (ΔH) em função da fração molar de X_{AOE} ...	67
Figura 34 – $\ln k$ versus $1/T$ para a amostra com $X_{AOE}=0,5$	70
Figura 35 - Fluxo de calor durante a reação (W/g) em função da temperatura (°C) para a reação da amostra 2 (Tabela 5).	71
Figura 36 – Entalpias de polimerização (ΔH) em função da fração molar de X_{OSE} ...	73
Figura 37 – $\ln k$ versus $1/T$ para a amostra com $X_{OSE}=0,18$	74
Figura 38 - Estudo da compensação entre $\ln A$ e E_a entre espécies oriundas de diferentes óleos vegetais e ácidos graxos (conforme Tabela 7).....	77
Figura 39 – Termogramas de DSC das amostras sintetizadas com AOE.	79
Figura 40 – Termogramas de DSC das amostras: a) OSE/AM e b) OSE/AM/AP. ...	80
Figura 41– Análise termogravimétrica anidrido maleico.	81
Figura 42 – Análise termogravimétrica anidrido piromelítico.	82
Figura 43– Análise termogravimétrica do ácido oleico epoxidado.....	82
Figura 44 - Análise termogravimétrica do óleo de soja epoxidado.	83
Figura 45 – Análise termogravimétrica e primeira derivada com relação a temperatura das amostras sintetizadas com AOE.....	84

Figura 46 – Análise termogravimétrica e primeira derivada com relação a temperatura das amostras sintetizadas com OSE.....	85
Figura 47 – $\ln K$ versus $1/T$ para o processo de degradação das amostras AOE/AM e AOE/AM/AP.....	86
Figura 48 - $\ln K$ versus $1/T$ para o processo de degradação das amostras OSE/AM e OSE/AM/AP.....	87
Figura 49 - Estudo da compensação entre $\ln A$ e E_a , no estudo do processo de degradação das amostras.	89
Figura 50 – Espectro de Infra-vermelho com Transformada de Fourier dos polímeros: AOE/AM e AOE/AM/AP.....	90
Figura 51 – Espectro de Infra-vermelho com Transformada de Fourier dos polímeros: OSE/AM e OSE/AM/AP.....	91
Figura 52 – Curva de tensão-deformação da amostra OSE/AM.	92
Figura 53 – Ensaio de tensão-deformação por compressão plana em função do tempo.	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Alguns ácidos graxos presentes em óleos vegetais.	22
Tabela 2 – Propriedades físicas de alguns ácidos graxos.....	22
Tabela 3 – Composição química em ácidos graxos em alguns óleos vegetais.....	23
Tabela 4 – Frações molares de AOE, OSE, AM e TEA utilizados na síntese dos polímeros.....	47
Tabela 5 – Frações molares em termos de X_{AOE} e X_{AM} das amostras.	65
Tabela 6 – Frações molares em termos de X_{OSE} e X_{AM} das amostras.	71
Tabela 7 – Comparação das E_a e $\ln A$ dos sistemas presentes no artigo citado (polimerização com OME, MEOGE, MEOLE) e os sistemas desta tese.	76
Tabela 8 – Temperatura de transição vítrea para as amostras sintetizadas.	80
Tabela 9 – Temperatura de taxa máxima de degradação das matérias-primas utilizadas na síntese dos polímeros.....	83
Tabela 10 – Energia de ativação para a degradação térmica das amostras.....	88
Tabela 11 – Parâmetros da equação de relaxação.....	94

SÍMBOLOS E ABREVIações

TDSP – Processo de transesterificação em duas etapas

OS – Óleo de Soja

AO – Ácido Oleico

TEA – Trietilamina

AM – Anidrido Maleico

AP – Anidrido Di-Piromelítico

RMN ¹H – Ressonância magnética nuclear de hidrogênio

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

DSC – Calorimetria exploratória de varredura

TGA – Análise Termogravimétrica

AOE – Ácido Oleico Epoxidado

OSE – Óleo de Soja Epoxidado

BDGE – 1,4-butanodiol diglicidil éter

EIE – Espectroscopia de Impedância Elétrica

PHA – Polihidroxialcanoatos

MDI – metileno-4,4-difenildiisocianato (MDI)

PET – Polietileno tereftalato

TD – direção transversal

CD – direção de compressão

FD – direção de fluxo

MM – massa molar média do óleo de soja

FN – fator de normalização

ND_i – número médio de ligações duplas

β_c – coeficiente crítico de ramificação

f – funcionalidade da resina epóxi,

g – funcionalidade do anidrido

r – razão de grupos funcionais anidrido/epoxi

P_{EP}^c – fração molar teórica crítica de epóxi para a formação de uma rede reticulada

P_{AN}^c – fração molar teórica crítica de anidrido para a formação de uma rede reticulada

X_c – fração crítica de gelificação

ΔH – Variação da entalpia de polimerização

E_a – Energia de ativação

$\ln A$ – logaritmo natural do fator pré-exponencial de Arrhenius

$k(T)$ – constante da velocidade da reação

α – grau de conversão no estudo cinético

H_{tot} – entalpia de reação total

H – entalpia de reação em um dado tempo

OME – oleato de metila epoxidado

MEOLE – metil-éster do óleo de linhaça epoxidado

MEOGE – metil-éster do óleo de girassol epoxidado

K_{iso} – constante de velocidade isocinética

TG – Curva termogravimétrica

DTG – Derivada da curva termogravimétrica em relação a temperatura

$T_{m\acute{a}x}$ – Temperatura máxima do pico de degradação

α – perda de massa relativa no estudo cinético da degradação

β - taxa de aquecimento utilizada na TGA

w_o – Massa inicial do polímero

w – Massa do polímero a uma temperatura T

w_f – massa final do polímero

E – módulo de elasticidade

σ – tensão experimental

$\sigma_{\text{máx}}$ – tensão máxima do ensaio

σ_{relax} – tensão de relaxação

A_1 - coeficiente pré-exponencial do processo de relaxação rápido

A_2 - coeficiente pré-exponencial do processo de relaxação lento

τ_1 - tempo característico do processo rápido de relaxação

τ_2 – tempo característico do processo lento de relaxação

RESUMO

Neste trabalho foi feito um estudo da reação de polimerização de diferentes epóxidos: ácido oleico epoxidado (AOE) e óleo de soja epoxidado (OSE). Diferentes anidridos foram utilizados: anidrido maleico (AM) e di-anidrido piromelítico (AP). A trietilamina (TEA) foi utilizada como iniciador da reação. A região de gelificação para cada sistema foi determinada pela teoria de Flory, apresentando apenas um ponto de gelificação para o sistema AOE/AM em $X_{AOE}=0,5$ e para o sistema OSE/AM está compreendida entre as frações molares de OSE ($X_{OSE}=\text{}$) 0,12 a 0,64. A composição estequiométrica experimental dos sistemas foi determinada através da avaliação da entalpia de polimerização (ΔH), estando próxima a $X_{AOE}=X_{AM}=0,5$ para o sistema AOE/AM e em $X_{OSE}=0,18$ para o sistema OSE/AM. A variação de entalpia foi de -148,6 J/g (ou ainda -33,4 kJ/ee por equivalente em epóxido) para o sistema AOE/AM e de -242J/g para o sistema OSE/AM (-32,4 kJ/ee). Posteriormente, a composição estequiométrica foi fixada e foram sintetizados polímeros utilizando esta composição e outros polímeros utilizando AP. Os parâmetros cinéticos e termodinâmicos da polimerização foram avaliados via Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Os resultados mostram que o sistema OSE/AM apresenta maior energia de ativação (E_a) quando comparados ao sistema AOE/AM devido ao impedimento estérico apresentado pela molécula de OSE, dificultando a reação. Uma boa correlação linear foi observada entre as E_a encontradas na literatura (com moléculas com diferente número de epóxidos) e os valores obtidos para os epóxidos deste trabalho. O comportamento térmico foi investigado utilizando-se as técnicas de DSC e Análise termogravimétrica (TGA). O estudo da cinética da degradação térmica demonstrou que a E_a é maior para os polímeros com a adição de AP, indicando que este aumenta a reticulação entre as cadeias poliméricas. A caracterização química foi realizada via Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Ensaio de tensão-deformação por compressão-plana foram utilizados para avaliar o comportamento mecânico do polímero OSE/AM. Os resultados demonstram comportamento de materiais dúcteis.

ABSTRACT

Polymerization reactions were realized with different epoxys as starting materials: epoxides of oleic acid (AOE) and soy bean oil (OSE). Different anhydrides were used: maleic anhydride (AM) and piromelitic di-anhydride (AP). And triethylamine was used as initiator of reaction. The gelation region for each reaction system was determined using the Flory's Theory, and presents just one gelation point to the system AOE/AM and it occurs in AOE molar fraction (X_{AOE}) equal to 0.5. And to the system OSE/AM the gelation region occurs for OSE molar fraction (X_{OSE}) between 0,12 to 0,64. The stoichiometric composition of the systems were evaluated by the polymerization enthalpy (ΔH) and to the system AOE/AM is near to $X_{AOE}=X_{AM}=0,5$ and to the system OSE/AM is near to $X_{OSE}=0,18$. ΔH value to the system AOE/AM is equal to 148,6 J/g (or 33,4 kJ/ee) and to the system OSE/AM is equal to 242 J/g (32,4 kJ/ee). After, the stoichiometric composition was fixed and different polymers were produced and in some polymers AP was added. Kinetics and thermodynamics parameters of the polymerization were evaluated by DSC technique. The results show that the system OSE/AM presents higher activation energy when compared with the system AOE/AM, this is due of the steric hindered present in OSE molecule. The thermal behavior was investigated using DSC technique and Thermogravimetric Analyses (TGA). Thermal degradation kinetics study demonstrated that E_a is higher to polymers with AP, indicating that AP increases crosslinking between the polymeric chains. Stress-strain characteristics of the polymer OSE/AM were evaluated by plane strain compression. The results demonstrate a behavior of ductile materials.

1. INTRODUÇÃO

Recursos renováveis, como óleos e gorduras, têm sido utilizados tanto para a obtenção de combustíveis como para a produção de materiais poliméricos¹, tendo em vista a alta nos preços do petróleo, a crescente diminuição das reservas do mesmo, o interesse mundial por materiais biodegradáveis e a diversidade e abundância de grãos e sementes em nosso país².

Os óleos vegetais¹, bem como seus respectivos ácidos graxos e ésteres (biodiesel) são considerados ótimos substratos devido as suas funcionalidades carboxílicas e olefínicas, que permitem uma variedade de transformações, gerando uma ampla gama de espécies sinteticamente úteis. As diferentes distribuições de ácidos graxos (insaturações, grupos hidroxila, grupos epóxi) na estrutura dos óleos vegetais conferem diferentes propriedades físicas e químicas aos mesmos (densidade, viscosidade, bem como características organolépticas) e aos materiais poliméricos que provém deles^{1,3}. Polímeros, tais como óleos oxipolimerizados, poliuretanas, poliésteres, poliéteres, poliamidas, resinas epóxi, poliesteramidas entre outras, podem ser preparados a partir de triglicerídeos de óleos^{1,4}.

Dentro deste contexto, de síntese de novos materiais a partir de óleos, estão em andamento no Centro de Combustíveis Biocombustíveis, Óleos e Lubrificantes (CECOM) da UFRGS linhas de pesquisa que utilizam diferentes óleos vegetais para a produção de combustíveis e polímeros. Em relação aos combustíveis, está sendo estudada a síntese de biodiesel metílico e etílico a partir de diferentes óleos vegetais (inclusive óleo residual de fritura) utilizando a metodologia TDSP (Transesterification Double Step Process)⁵. Outras linhas buscam a produção e caracterização físico-química de polímeros obtidos a partir do biodiesel e óleos vegetais epoxidados utilizando diferentes agentes reticulantes, iniciadores, variando tempo e condições de cura^{6,7}. O presente trabalho investiga o uso do óleo de soja e ácido oleico para a produção de novos polímeros.

O óleo de soja (OS) foi escolhido como matéria-prima para este estudo devido a sua composição em ácidos graxos, rico em ácido oleico (ácido graxo com uma insaturação), ácido linoleico (ácido graxo com duas insaturações) e ácido linolênico (ácido graxo com três insaturações), bem como seu baixo preço, grande oferta no mercado, correspondendo a aproximadamente 74% da produção brasileira

de óleos vegetais e 30% da produção mundial. A soja é um dos grãos mais produzidos em todo o mundo, tendo um rápido ciclo de colheita e é uma cultura adaptada para produzir em todo o território nacional.⁸

O ácido oleico (AO) também foi escolhido como material de partida para este estudo, pois é um dos ácidos graxos constituinte do óleo de soja, conforme citado, com o intuito de comparar as propriedades dos polímeros obtidos a partir dos dois sistemas.

A primeira etapa da síntese dos materiais é a reação de epoxidação do óleo de soja e do ácido oleico, aumentando assim a reatividade das matérias-primas^{7,9}. A polimerização é a etapa seguinte e é feita pela abertura do anel epóxido utilizando trietilamina (TEA) como iniciador da reação. O anidrido maleico (AM) e o di-anidrido piromelítico (AP) são utilizados como agentes reticulantes.

Os epóxidos obtidos foram caracterizados utilizando Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ¹H. O estudo da cinética da reação foi feito utilizando a técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Os polímeros sintetizados foram caracterizados por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e o comportamento térmico foi estudado utilizando DSC e Análise Termogravimétrica (TGA). O comportamento mecânico foi realizado pela análise de tensão-deformação por compressão-plana.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é estudar a reação de polimerização utilizando diferentes epóxidos (ácido oleico epoxidado e óleo de soja epoxidado) e anidridos (maleico e di-piromelítico) como material de partida. A trietilamina foi utilizada como iniciador da reação.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Epoxidar o ácido oleico e óleo de soja utilizando ácido perfórmico para síntese do ácido oleico epoxidado (AOE) e óleo de soja epoxidado (OSE), respectivamente.
- Caracterizar a estrutura química de AOE e OSE pela técnica de Ressonância Nuclear Magnética (RMN) de ^1H .
- Determinar a região de gelificação e pré-gelificação do sistema com AOE e OSE segundo a teoria de Flory.
- Determinar a condição estequiométrica experimental para AOE e OSE através da técnica de DSC.
- Determinar a energia de ativação da reação de polimerização dos sistemas em estudo.
- Polimerizar o AOE usando anidrido maleico (AM) em presença de trietilamina (TEA).
- Polimerizar o AOE usando AM e anidrido di-piromelítico (AP) em presença de TEA.
- Polimerizar o OSE usando AM em presença de TEA.

- Polimerizar o OSE usando AM e AP em presença de TEA.
- Caracterizar os polímeros obtidos utilizando a técnica de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).
- Determinar o comportamento térmico dos polímeros utilizando as técnicas de DSC e Análise Termogravimétrica (TGA).
- Determinar a energia de ativação do processo de degradação dos polímeros sintetizados.
- Determinar o comportamento mecânico dos produtos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. COMPOSIÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

Os óleos vegetais são compostos principalmente de triglicerídeos, que são constituídos de três moléculas de ácidos graxos, ligados a uma molécula de glicerol, como demonstrado na Figura 1.¹⁰ Aqueles contendo o mesmo tipo de ácido graxo em todas as três posições são classificados como triacilgliceróis simples ou triglicerídeos simples. Entretanto, a maioria dos triglicerídeos de ocorrência natural é mista; eles contêm dois ou mais ácidos graxos diferentes¹⁰.

Os ácidos graxos presentes nos triglicerídeos podem apresentar cadeias totalmente saturadas ou uma ou mais ligações duplas que podem estar ou não conjugadas. Alguns contêm anéis epóxido, grupos hidroxila ou ligações triplas¹⁰.

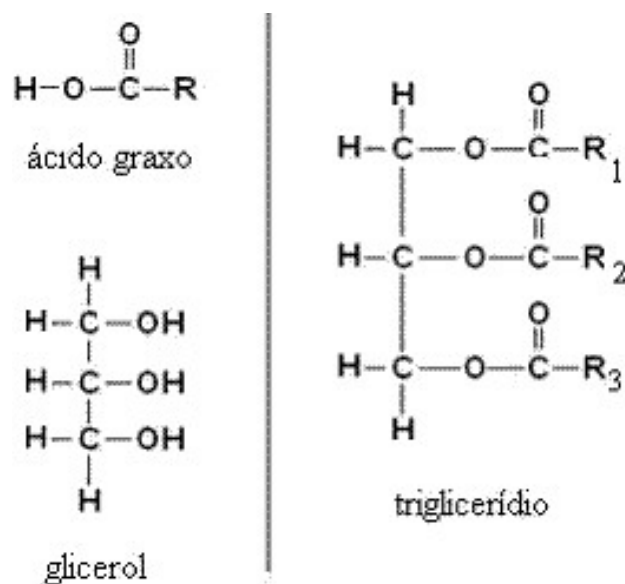


Figura 1 - Representação esquemática de um ácido graxo, o glicerol e um triglicerídeo.

Na Tabela 1 estão mostradas as estruturas químicas dos ácidos graxos mais comuns encontrados nos óleos vegetais. Devido às diferenças estruturais, os ácidos graxos possuem diferentes propriedades físicas, conforme demonstrado na Tabela 2.

Tabela 1 – Alguns ácidos graxos presentes em óleos vegetais¹⁰.

Ácido graxo	Estrutura
Ácido mirístico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
Ácido palmítico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
Ácido palmitoleico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Ácido esteárico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
Ácido oleico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Ácido linoleico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Ácido linolênico	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Ácido α - eleosteárico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Ácido ricinoleico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}-\underset{\substack{ \\ \text{OH}}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Ácido vernólico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}-\underset{\substack{\diagdown \\ \text{O} \\ \diagup}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Ácido licânico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{C}-(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$

Tabela 2 – Propriedades físicas de alguns ácidos graxos¹

Ácido graxo	Viscosidade (cP, 110°C)	Densidade (g/cm ³ , 80°C)	Ponto de fusão (°C)	Índice de Refração (n _D ⁷⁰)
Ácido Mirístico	2,78	0,8439	54,4	1,4273
Ácido Palmítico	3,47	0,8414	62,9	1,4209
Ácido esteárico	4,24	0,8390	69,6	1,4337
Ácido Oleico	3,41	0,850	16,3	1,4449 ^a

^a valor a 60°C

Segundo Güner¹ e colaboradores, os óleos de linhaça, girassol, mamona, soja, oliva, entre outros, são comumente usados para a produção de polímeros. Embora o padrão de ácidos graxos varie entre as culturas, condições de crescimento, estações do ano e métodos de purificação, cada um dos óleos possui uma distribuição de ácidos graxos característica, conforme demonstrado na Tabela 3.

Tabela 3 – Composição química em ácidos graxos em alguns óleos vegetais.¹

Ácido graxo	linhaça (%)	girassol (%)	mamona (%)	soja (%)	oliva (%)	canola (%)
Ácido palmítico	5	6	1,5	12	13,7	4
Ácido esteárico	4	4	0,5	4	2,5	2
Ácido oleico	22	42	5	24	71,1	56
Ácido linoleico	17	47	4	53	10	26
Ácido linolênico	52	1	0,5	7	0,6	10
Ácido ricinoleico	-	-	87,5	-	-	-

Os óleos vegetais possuem diferentes propriedades físicas e químicas devido às diferentes distribuições de ácidos graxos em sua composição. Por isso a escolha do óleo tem um papel importante nas propriedades dos produtos obtidos a partir destes¹.

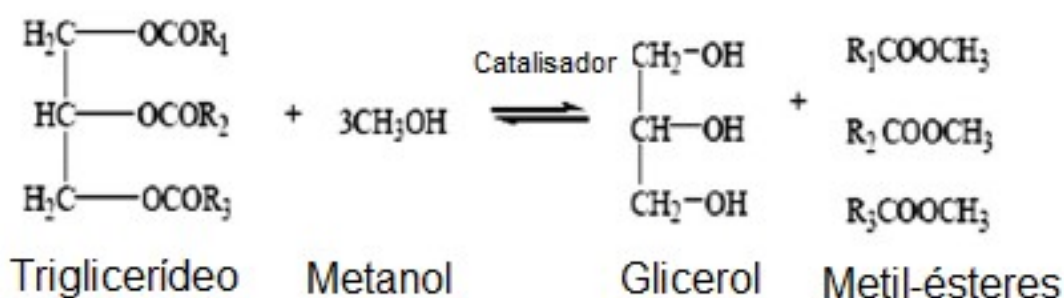
Os óleos vegetais têm demonstrado grande potencial para substituir os óleos minerais convencionais na produção de lubrificantes.¹¹ São estruturalmente semelhantes aos hidrocarbonetos de cadeia longa dos óleos minerais, além de renováveis, não tóxicos, econômica e ambientalmente viável. O aumento da consciência ambiental é a força-motriz para o desenvolvimento tecnológico nesta área.¹²

Os biolubrificantes são ésteres de álcoois derivados de óleos vegetais e possuem propriedades lubrificantes semelhantes às dos lubrificantes à base de óleo mineral. Apesar de os biolubrificantes terem um custo duas vezes maior do que os lubrificantes de petróleo convencionais, as indústrias estão investindo em pesquisa e

desenvolvimento utilizando óleos vegetais residuais, reduzindo assim os custos da síntese.¹³⁻¹⁶

Entre os ésteres utilizados para a produção de biolubrificantes estão os ésteres de polióis, como o trimetilolpropano, o pentaeritritol e o neopentilpoliol. Esses bio-ésteres (Figura 2) proporcionam boa fluidez a baixa temperatura e, embora não possam ser utilizados em temperaturas elevadas, ainda podem ser adequados em aplicações menos extremas.¹¹

Etapa 1



Etapa 2

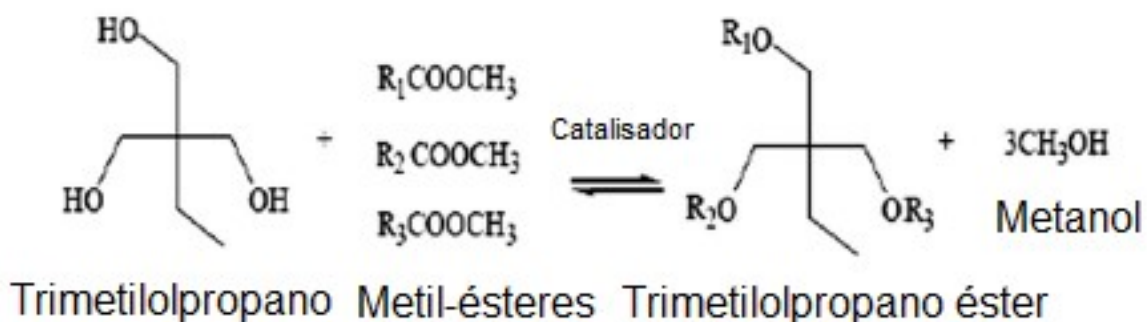


Figura 2 – Síntese de Trimetilolpropano éster a partir de óleos vegetais.¹¹

3.2. REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

Durante o desenvolvimento da Ciência dos Polímeros, dois tipos de classificações foram usados para a compreensão do estudo dos materiais poliméricos. Uma das classificações é baseada na estrutura dos polímeros e os divide em polímeros de condensação e adição. A outra classificação fundamenta-se no mecanismo de polimerização e divide as reações de polimerização em polimerização em cadeia e em etapas.¹⁷

3.2.1. Classificação quanto à estrutura e composição de polímeros

Em 1929, os polímeros foram classificados por Carothers em polímeros de condensação e polímeros de adição. Os polímeros de condensação são aqueles formados por monômeros polifuncionais que reagem por uma reação de condensação com a eliminação de moléculas pequenas, como a água. Um exemplo de polímeros de condensação são as poliamidas, que são formadas pela reação de uma diamina e um diácido com a eliminação de moléculas de água conforme o esquema da Figura 3.

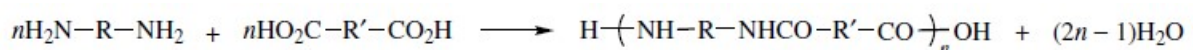


Figura 3 – Esquema de uma reação genérica entre uma diamina e um diácido formando uma poliamida (R e R' são grupos alifáticos ou aromáticos).¹⁷

A poliamida sintetizada pela reação do hexametileno diamina (R=(CH₂)₆) e ácido adípico (R'=(CH₂)₄) é amplamente utilizada na indústria de fibras e plásticos e é conhecida como Nylon 6/6 ou poli(hexametileno adipamida).

Polímeros de adição foram classificados por Carothers como aqueles formados por monômeros sem a perda de pequenas moléculas. A maior parte dos polímeros de adição é formada pela polimerização de monômeros contendo ligações duplas carbono-carbono, conforme o esquema da Figura 4, formando polímeros chamados monômeros vinílicos. No esquema da Figura 4, Y é um grupo substituinte como hidrogênio, grupo alquil, aril, nitrila, éster, ácido, cetona, éter e halogênio.



Figura 4 – Esquema de uma reação genérica de formação de um polímero de adição.¹⁷

Entretanto, o avanço dos estudos na área de polímeros mostrou que a classificação feita por Carothers não abrange todos os casos. As poliuretanas, por exemplo, são formadas pela reação de dióis com diisocianatos sem a eliminação de moléculas pequenas, conforme o esquema da Figura 5. Pela classificação de Carothers, as poliuretanas seriam classificadas como polímeros de adição, pois não há a eliminação de moléculas pequenas. Todavia, as poliuretanas são estruturalmente mais similares aos polímeros de condensação do que os polímeros de adição. A ligação uretânica (-NH-CO-O-) tem muito em comum com a ligação de éster (-CO-O-) e ligação de amida (-NH-CO-).

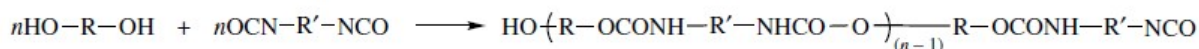


Figura 5 - Esquema de uma reação genérica de formação de uma poliuretana.¹⁷

A partir destas, dentre outras, classificações incorretas ocasionadas da primeira classificação proposta por Carothers, foi proposto que os polímeros de condensação seriam aqueles que possuem grupos R ou R' intercalados entre grupamentos funcionais como -OCO-, -NHCO-, -S-, -OCONH-, -O-, -OCOO- e -SO₂. Por outro lado, os polímeros de adição seriam aqueles que não contêm grupos funcionais na cadeia principal do polímero; tais grupos funcionais, neste caso, poderiam estar como ligantes “pendurados” na cadeia principal. De acordo com esta nova classificação, as poliuretanas se enquadram perfeitamente como polímeros de condensação.¹⁷

Contudo, algumas reações de polimerização resultam em polímeros que não possuem grupos funcionais na cadeia principal, porém eliminam moléculas pequenas como subprodutos, como é o caso da síntese do polímero fenol-

formaldeído que por este motivo é classificado como um polímero de condensação (Figura 6).

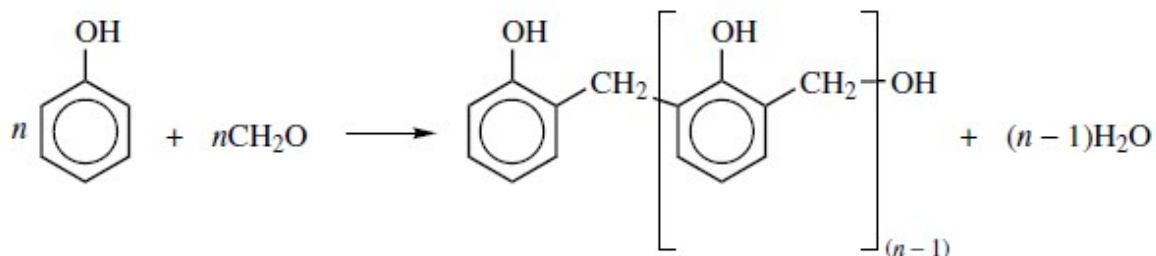


Figura 6 – Síntese de fenol-formaldeído, reação na qual se obtêm moléculas de água como subproduto.¹⁷

Em resumo, um polímero de condensação é aquele formado pela eliminação de uma molécula pequena, ou que contém grupos funcionais como parte da cadeia polimérica. Se o polímero não se enquadra nessas condições ele é classificado como um polímero de adição.¹⁷

3.2.2. Classificação quanto ao mecanismo de polimerização

A mais recente terminologia classifica os polímeros quanto ao seu mecanismo de obtenção: polimerização em etapas, polimerização em cadeia e polimerização por abertura de anel.¹⁷

A polimerização em etapas ocorre pela reação sucessiva entre os grupos funcionais. O tamanho das moléculas do polímero aumenta lentamente, partindo de monômero, indo para dímero, trímero, tetrâmero e assim por diante, até chegar a uma molécula grande.¹⁷

A polimerização em cadeia apresenta 3 etapas principais: iniciação, propagação e terminação. Na etapa de iniciação um reagente iniciador é utilizado para promover a formação de um centro reativo, que pode ser um radical livre (polimerização radicalar), um cátion (polimerização catiônica) ou um ânion (polimerização aniônica). A polimerização ocorre pela propagação do centro reativo pela sucessiva adição de um grande número de moléculas em uma reação em

cadeia. O crescimento da cadeia ocorre apenas pelo centro reativo formado. Um monômero não reage com outro monômero, apenas com a cadeia que possui o centro reativo propagador. O exemplo mais comum para a polimerização em cadeia são os monômeros vinílicos, os quais são obtidos conforme o mecanismo apresentado na Figura 7.¹⁷

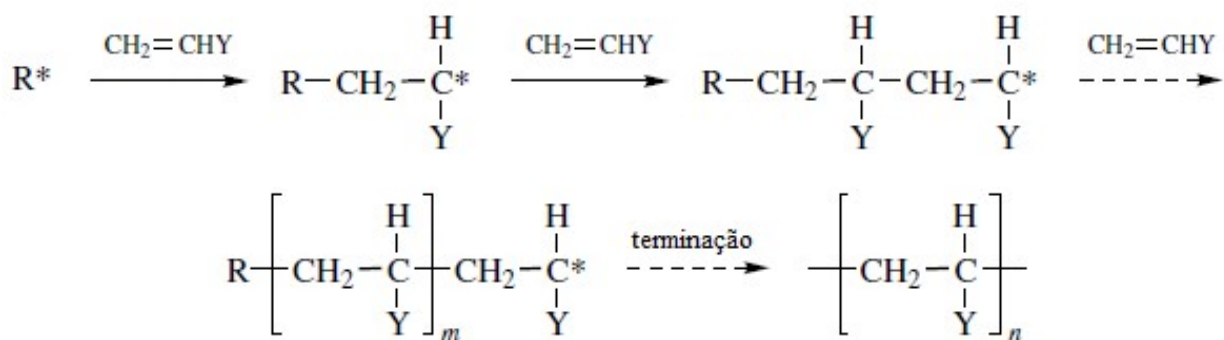


Figura 7 – Esquema da reação de polimerização em cadeia, formação de monômeros vinílicos.¹⁷

Polimerizações catiônicas e aniônicas possuem muitas características semelhantes. Ambas dependem da formação e propagação de espécies iônicas. Na polimerização catiônica, a espécie propagadora possui carga positiva e na propagação aniônica, negativa. A propagação de íons com vida útil suficientemente longa para a propagação para render em produtos de elevada massa molar, em geral, exige a estabilização dos centros de propagação por meio de solvatação.

Outro mecanismo de polimerização muito estudado é a polimerização por abertura de anel, que ocorre quando há a presença de monômeros cíclicos, como éteres cíclicos, acetais, amidas (lactamas), ésteres (lactonas) e siloxanos. Os grupamentos epóxi, caracterizados por possuírem um oxigênio em ligação cíclica com dois carbonos, podem ser polimerizados, utilizando-se iniciadores aniônicos ou catiônicos devido à grande instabilidade gerada pela tensão do anel de três membros.

O mecanismo de polimerização de grupamentos epóxi em presença de anidrido utilizando aminas terciárias como iniciadores é amplamente discutido na literatura. Alguns autores na década de 60 propuseram que primeiramente ocorria o

ataque do anidrido pela amina terciária.¹⁸⁻¹⁹ Nos anos 80, Matejka e colaboradores²⁰ sugeriram um novo mecanismo para a reação, no qual primeiramente ocorre o ataque nucleofílico da amina terciária (base de Lewis) no carbono eletrofílico do grupo epóxi, formando um alcóxido. O alcóxido ataca o anidrido que gera um oxigênio com carga negativa que ataca o carbono eletrofílico do grupo epóxi mais próximo, e assim gerando uma reação em cadeia, iniciada pela amina e propagada pelo centro aniônico formado.

Nicolau e colaboradores⁴ propuseram em 2009 um mecanismo para as reações de polimerização de oleato de metila epoxidado e ácido oleico epoxidado, utilizando anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico na presença de uma amina terciária. Este mecanismo é apresentado na Figura 8 (R=H ou CH₃) e pode ser estendido para outros ésteres de ácidos graxos epoxidados (obtidos a partir de óleos vegetais).

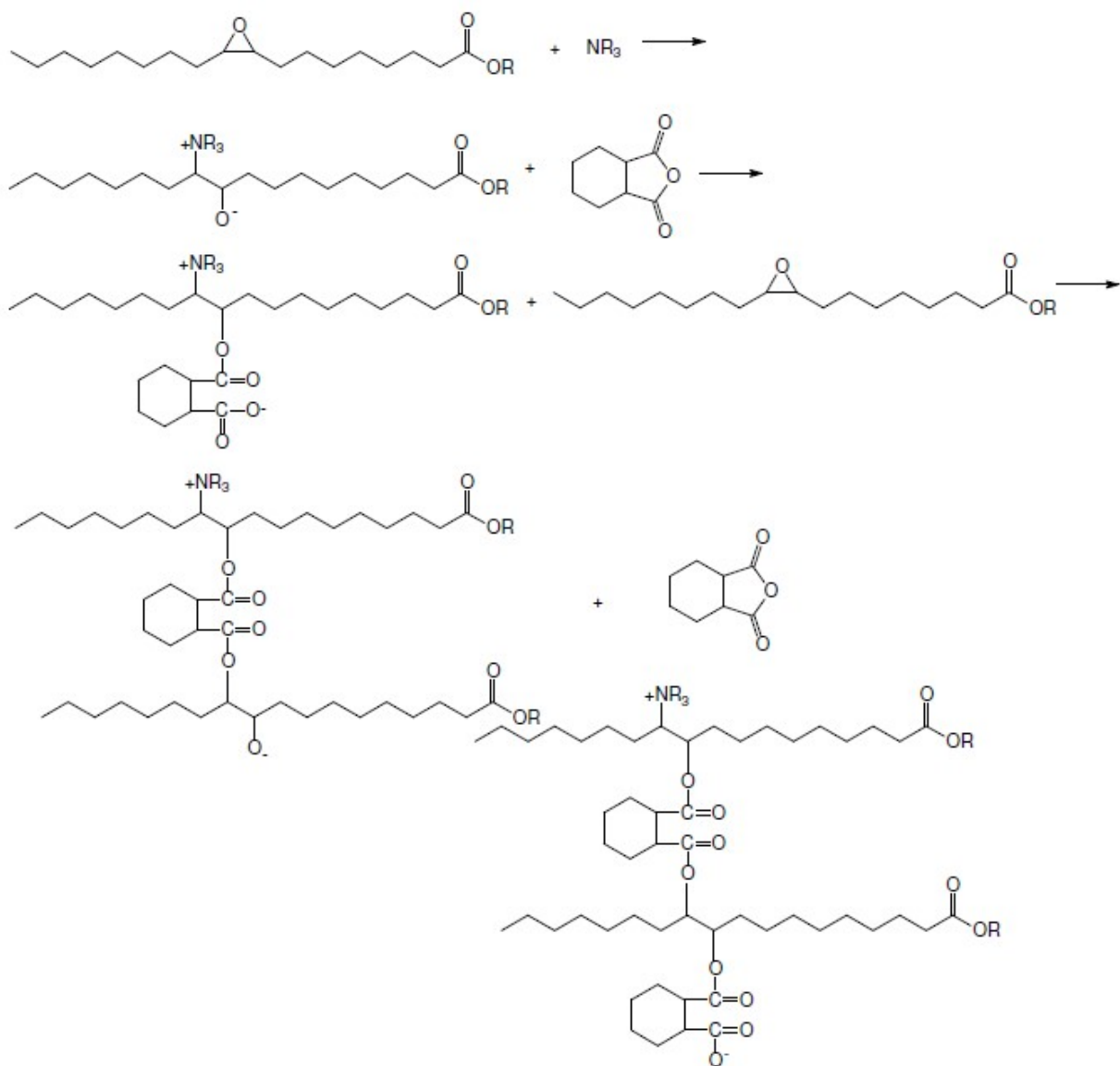


Figura 8 – Mecanismo proposto por Nicolau e colaboradores para a reação de polimerização para oleato de metila epoxidado ($\text{R}=\text{CH}_3$) e ácido oleico epoxidado ($\text{R}=\text{H}$) com anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico em presença de uma amina terciária.⁴

3.3. POLÍMEROS A PARTIR DE ÓLEOS VEGETAIS

Óleos vegetais são excelentes fontes renováveis para a preparação de diferentes materiais poliméricos como óleos oxipolimerizados, resinas alquídicas, poliésteres, poliuretanas, poliamidas e resinas acrílicas.¹ A escolha do triglicérideo adequado é fundamental para as propriedades requeridas do polímero.²¹

Os óleos vegetais, por possuírem em sua composição ácidos graxos insaturados, podem sofrer um processo de cura, na presença do oxigênio do ar, denominado polimerização oxidativa (oxipolimerização) ou “secagem oxidativa”.¹ Este processo é de grande importância para a indústria de revestimentos e tintas, pois conduz à formação de filmes sólidos que dependem, fundamentalmente, do teor e do tipo de insaturações do óleo de origem. O óleo de linhaça, por exemplo, é comumente usado para a produção de tintas, pois possui abundância em ácidos graxos insaturados (de acordo com a Tabela 3) que sofrem cura pela oxidação atmosférica.²²

A polimerização oxidativa ocorre de maneira mais eficiente em presença de catalisadores, que são, na maioria dos casos, metais de transição. Estes aceleram o processo de secagem e são chamados de secante.¹ Gardette e colaboradores²³ monitoraram a eficiência do catalisador metálico 2-etil-hexanoato de cobalto no processo de polimerização oxidativa do óleo de linhaça, usando a técnica de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Os autores fizeram um estudo comparativo da oxipolimerização na presença e ausência do catalisador e concluíram que o catalisador de cobalto atua na cinética da reação, mas não na estequiometria da reação.

Os poliésteres são materiais que podem apresentar diferentes estruturas químicas e propriedades e possuem diversas aplicações, como na indústria têxtil, indústria de revestimentos, adesivos, entre outras. Os poliésteres podem ser sintetizados por diversas rotas como pela policondensação de hidróxi-ácidos (Figura 9 – a), pela policondensação de um diol com um diácido (Figura 9 – b) ou pela policondensação por abertura de anel de lactonas, por exemplo (Figura 9 – c).¹

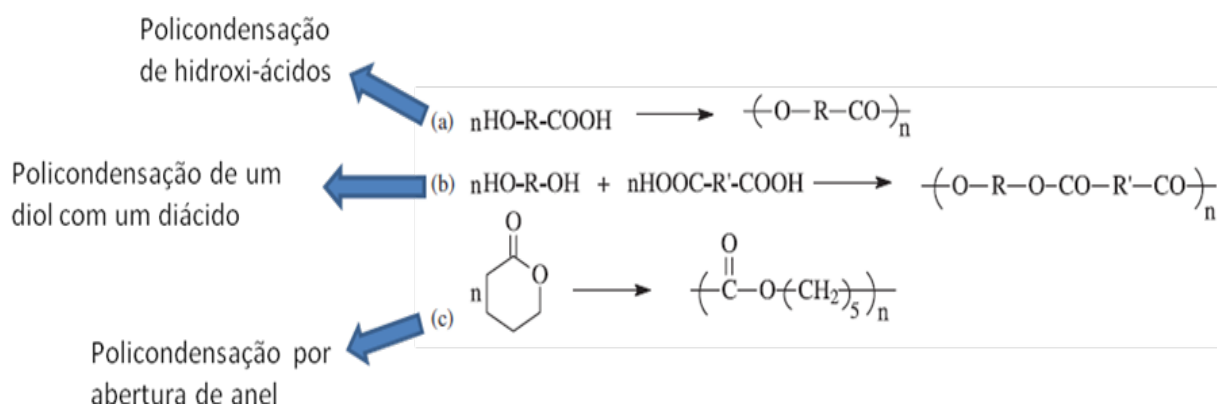


Figura 9– Rotas de síntese de poliésteres: a) policondensação de hidroxiácidos; b) policondensação de um diol com um diácido e c) policondensação por abertura de anel.¹

Reiznautt e colaboradores²⁴ sintetizaram oligoésteres e poliésteres a partir do biodiesel epoxidado de óleo de girassol. Os metil-ésteres foram primeiramente epoxidados usando ácido perfórmico gerado *in situ*. Os polímeros foram obtidos pela reação do metil-éster epoxidado com anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico e trietilamina como iniciador. Em algumas reações, foram adicionadas pequenas quantidades de resina tetrafuncional 1,4-butanodiol diglicidil éter (BDGE). Os produtos finais foram caracterizados usando FTIR e espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ¹H e de ¹³C. Os resultados demonstraram que os poliésteres obtidos usando diferentes composições apresentaram estrutura química similar, entretanto resultados de massa molar e propriedades térmicas apresentaram relação com a composição. O aumento da quantidade de BDGE provocou um aumento na massa molar e na temperatura de transição vítrea dos produtos finais. A presença de BDGE permitiu a síntese de poliésteres altamente reticulados com boa estabilidade térmica e baixa solubilidade em solventes polares e apolares. Os oligoésteres e poliésteres sintetizados foram saponificados, utilizando NaOH em meio aquoso buscando a síntese de polieletrólitos. Os polieletrólitos sintetizados mostraram-se capazes de remover grande quantidade de íons cobre de uma solução contendo estes íons.

O óleo de linhaça é um dos componentes mais utilizados como impermeabilizante e tinta, devido ao alto poder de auto-oxidação.²⁵ Ele possui em sua composição os ácidos oleico, linoleico e linolênico, que contêm duplas ligações (C=C) que são essenciais para as modificações estruturais e formação de polímeros. Novos polímeros são estudados com óleo de linhaça maleinizado epoxidado (reagido com açúcares, ácidos e anidridos) apresentando propriedades elastoméricas e de resistência à chama.²⁶⁻³⁰ Uma maneira de obter polímeros a partir de óleos vegetais é utilizando anidrido maleico, glicerol e o óleo vegetal de interesse.²⁵ Tal reação segue os princípios de química verde por ser rápida, eficiente e não utilizar reagentes tóxicos e solventes. O anidrido maleico é considerado um reagente verde, pois sua rota de síntese foi modificada em 1990, tendo economia de átomos, ou seja, não há liberação de CO₂ e não usa mais benzeno como solvente.³¹ Atualmente, o anidrido maleico é muito utilizado como plastificante em certos polímeros e copolímeros e na síntese de novos monômeros.³¹

Poliésteres foram obtidos pela reação de cura de biodiesel epoxidado de óleo de linhaça com anidrido cis-1,2,3,6-tetrahidroftálico, anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico e anidrido ftálico na presença de 2-metil-imidazol como iniciador/catalisador da reação de polimerização.³² O processo de cura foi estudado por DSC e as condições ótimas de reação foram determinadas, sugerindo que a composição estequiométrica deve ser 1 mol de biodiesel epoxidado de óleo de linhaça para 2 mols de anidrido. Estes estudos mostram a viabilidade de utilização de biodiesel de óleos vegetais como materiais de partida para obtenção de diversos produtos de interesse tecnológico.

Ácido oleico epoxidado e oleato de metila epoxidado foram utilizados para a produção de poliésteres lineares.⁷ Os substratos foram polimerizados com anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico em presença de trietilamina como iniciador, sendo que em algumas amostras pequenas quantidades de BDGE foram adicionadas. A estrutura química e a formação de ligações internas de grupos ésteres foram confirmadas utilizando as técnicas de FTIR e RMN. Os produtos obtidos apresentaram degradação térmica acima de 180°C e massas molares entre 2500 e 85000 g/mol. As propriedades elétricas foram estudadas utilizando a técnica de Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIE), sendo caracterizadas por uma elevada resistividade e baixa capacitância.

Uma série de poliésteres é produzida por diversas bactérias na forma de grânulos intracelulares como reserva de carbono e energia, são os chamados polihidroxialcanoatos (PHA).³³ Em geral, a síntese de PHA por bactéria em um meio nutritivo ocorre quando há excesso de fonte de carbono e a limitação de pelo menos um nutriente necessário à multiplicação das células (N, P, Mg, Fe, etc),³⁴⁻³⁶ conforme o esquema apresentado na Figura 10.

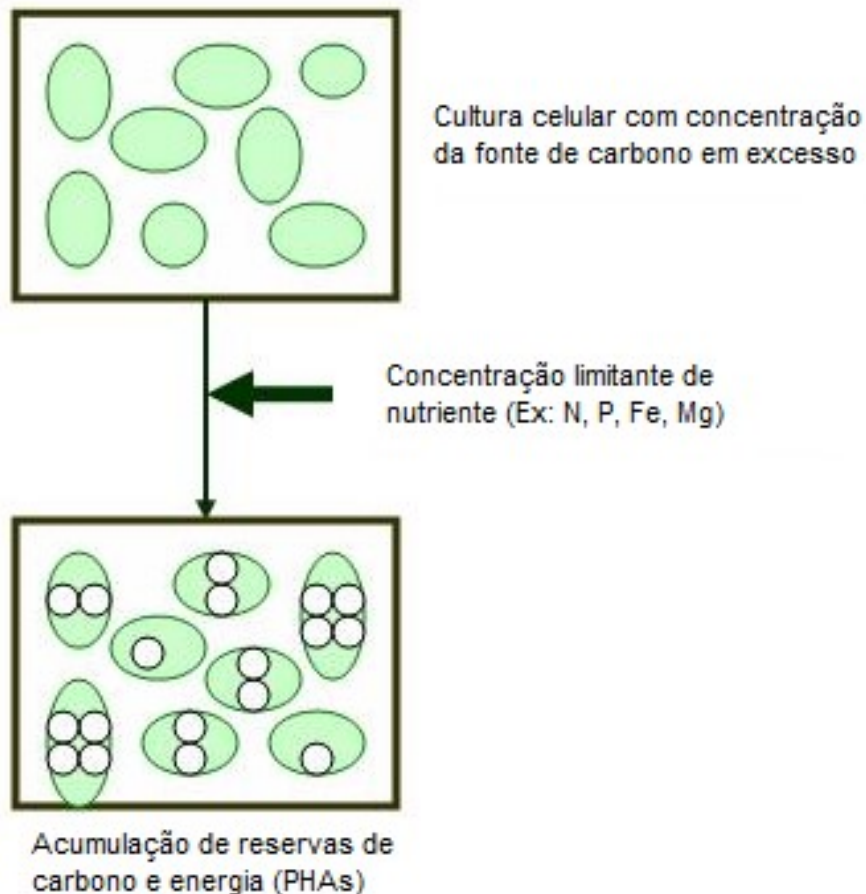


Figura 10 – Sistema celular de produção de PHA.

Os PHA despertam bastante interesse econômico e tecnológico, pois são termoplásticos, biodegradáveis, biocompatíveis e podem ser sintetizados a partir de matérias-primas renováveis pela agricultura.³⁷⁻³⁹ A estrutura química geral dos PHAs é apresentada na Figura 11.

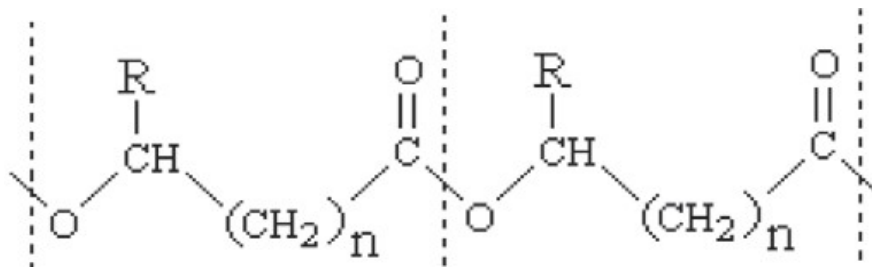


Figura 11 – Estrutura química geral dos Polihidroxicanoatos (PHA), n pode variar de 1 a 3.³³

Óleos vegetais também têm sido testados como matérias-primas para a produção de PHA.³³ A presença de cadeias insaturadas nos ácidos graxos, componentes do óleo vegetal, pode gerar monômeros insaturados no PHA obtido, cuja presença permite modificações químicas posteriores que incorrerão em propriedades diferentes.⁴⁰ PHA com diferentes composições foram produzidos a partir dos óleos de arroz, canola, girassol, milho e soja. Em todos os polímeros sintetizados, foi possível verificar a presença de monômeros insaturados, alguns dos quais, após extração, purificação e armazenamento, formavam ligações cruzadas.⁴¹

As poliuretanas possuem diversas aplicações e são produzidas a partir da reação de polióis com poliisocianatos.¹ Podem ser classificadas em espumas flexíveis, espumas rígidas, elastômeros, fibras, moldados, adesivos e de revestimentos, e podem ser aplicados em diversos segmentos, desde a manufatura de utensílios médicos até a indústria automotiva, no revestimento interno de carros. A principal vantagem da produção de materiais uretânicos está no fato de a síntese requerer temperaturas amenas (em torno de 25 a 30°C) e curtos tempos de reação. O óleo de mamona, por possuir em torno de 90% de ácido ricinoleico (ácido graxo com grupos hidroxila em sua cadeia), é o óleo mais utilizado na síntese de poliuretanas, pois é naturalmente um poliálcool (reagente essencial para a síntese de poliuretanas).⁴²

Petrovic e colaboradores²¹ sintetizaram poliuretanas, usando metileno-4,4-difenildiisocianato (MDI) e polióis dos óleos de girassol, canola, soja, milho e linhaça. Eles observaram que as poliuretanas produzidas a partir dos óleos de canola, soja, milho e girassol apresentaram densidades de reticulação, temperatura de transição vítrea e propriedades mecânicas similares. Entretanto, as poliuretanas baseadas no óleo de linhaça apresentaram maior densidade de reticulação e melhores

propriedades mecânicas, comprovando que as propriedades finais das poliuretanas sintetizadas a partir de óleos vegetais estão diretamente ligadas ao número de insaturações presentes nos óleos utilizados.

Os polióis utilizados na síntese das poliuretanas podem ser provenientes de óleos vegetais in natura, como o óleo de mamona, ou de óleos vegetais funcionalizados, isto é, as ligações duplas presentes nos triglicerídeos são hidroxiladas. A hidroxilação é normalmente feita em duas etapas. A primeira etapa é a de epoxidação das ligações duplas do óleo, e a segunda a abertura, catalisada por ácido, do anel oxirânico com metanol, resultando em um polioli metoxilado (Figura 12). A conversão das ligações duplas em polióis depende das condições reacionais. Petzhold *et al*⁴³ estudaram a síntese de poliuretanas a partir de óleo de soja epoxidado com diferentes quantidades de hidroxila. Assim, polióis com funcionalidades de OH entre 1,9 e 3,2 foram polimerizados com diferentes diisocianatos na razão molar NCO/OH=0,8 e 60°C durante 24 h. Os pesquisadores observaram que quanto maior a funcionalidade em grupos OH dos polióis, maior a temperatura de transição vítrea e densidade de reticulação da poliuretana.

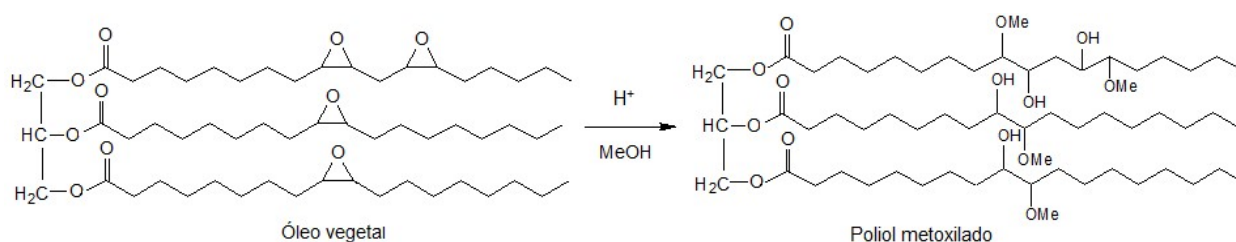


Figura 12 – Esquema da reação de síntese de polioli metoxilado a partir de óleo de soja epoxidado.

Os polióis convencionais geralmente são álcoois bifuncionais lineares de cadeias curtas ou poliméricas, o etilenoglicol é o principal monômero utilizado na síntese de poliésteres, como é o caso do poli(tereftalato de etileno) (PET). A síntese é realizada com ácido tereftálico (um diácido de cadeia aromática) e catalisadores à base de germânio.⁴⁴

Velloso e colaboradores⁴⁴ realizaram a síntese de poliésteres a partir da reação entre glicerol, óleo de mamona e ácido adípico, catalisado por dilaurato de

dibutilestanho ou ácido p-tolueno sulfônico, variando as estequiometrias. Dependendo da estequiometria e da proporção entre os polióis utilizadas, os poliésteres sintetizados apresentaram características adesivas a elastoméricas. Na Figura 13 é demonstrado um esquema da reação proposta pelos autores.

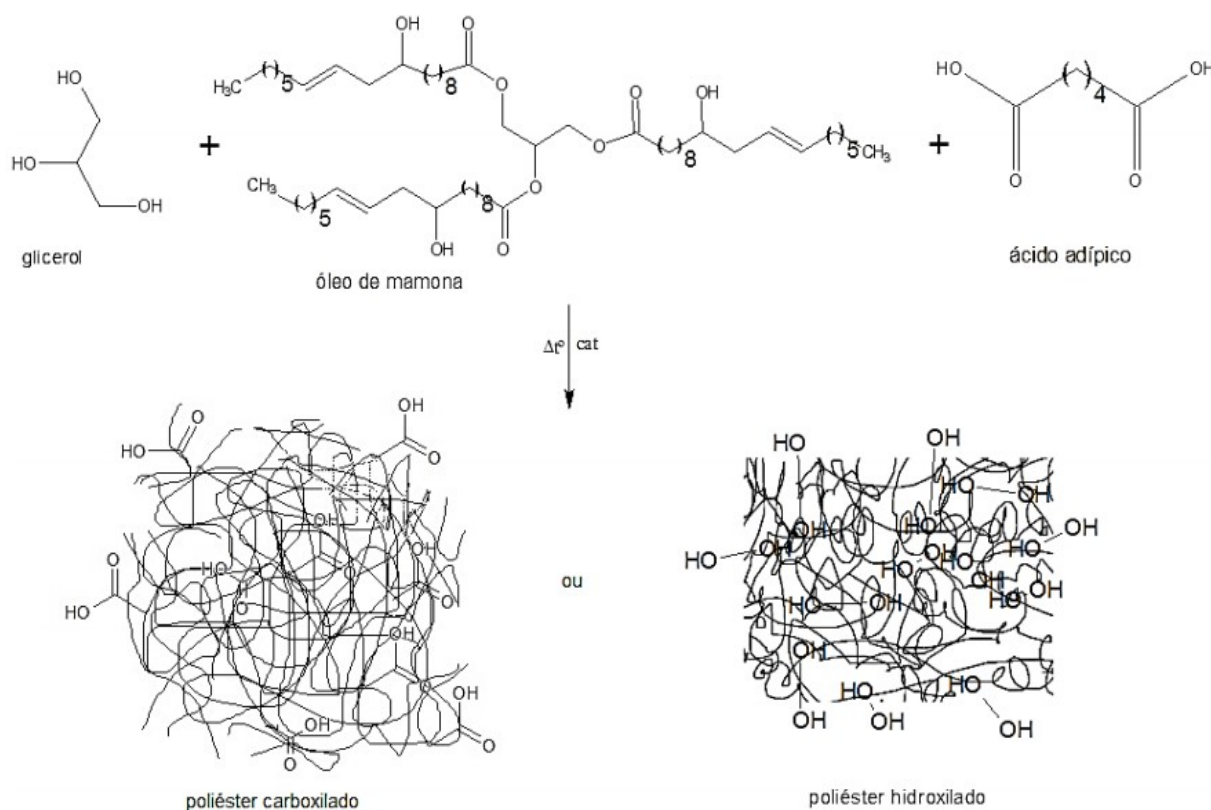


Figura 13 – Representação esquemática da reação de formação dos poliésteres hidroxilados e carboxilados.⁴⁴

Os óleos vegetais são amplamente utilizados como materiais de partida nas reações de copolimerização com monômeros vinílicos. Larock é um dos principais pesquisadores nesta área.⁴⁵⁻⁴⁹ Na Figura 14 é mostrado um esquema da copolimerização catiônica de triglicerídeos insaturados com estireno e divinilbenzeno na presença de eterato dietílico trifluoreto de boro modificado, no qual há a formação de cadeias altamente reticuladas.⁵⁰

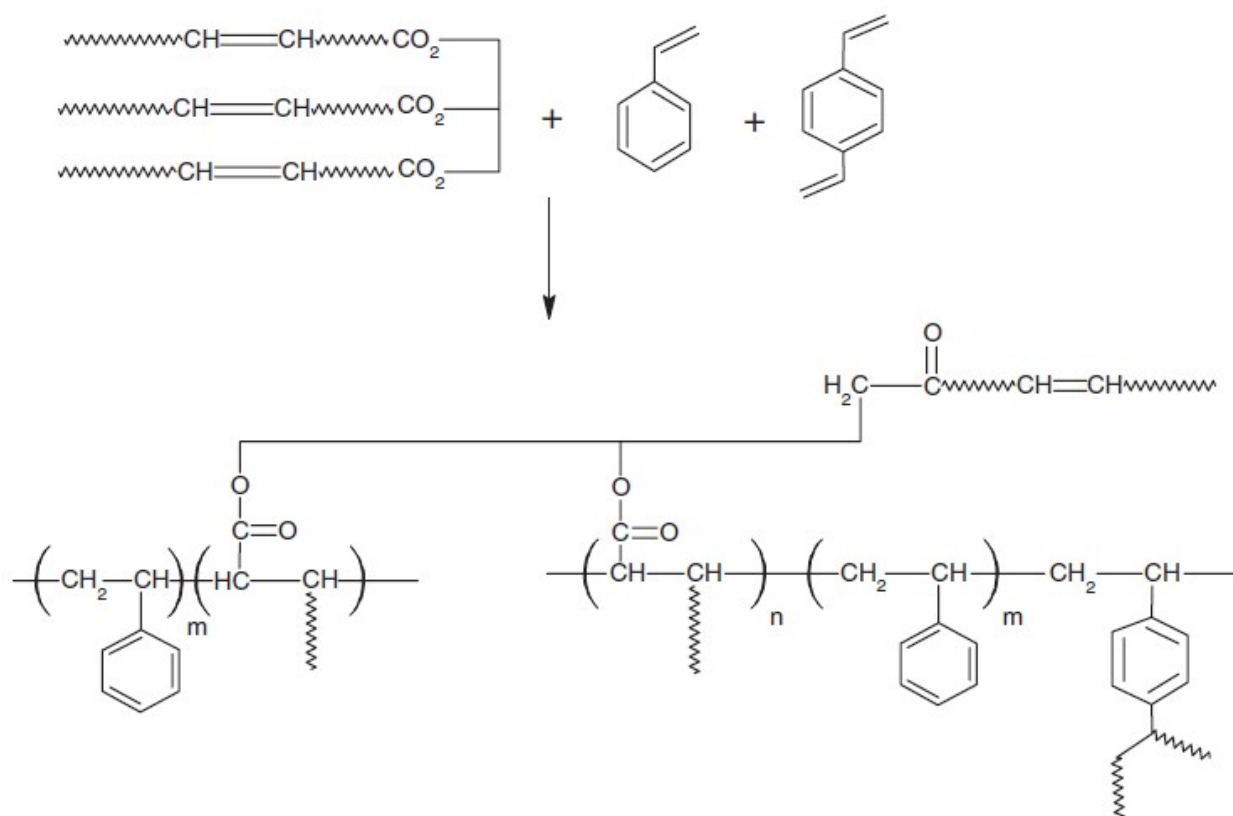


Figura 14 – Esquema da reação de copolimerização catiônica de triglicerídeo com estireno e divinilbenzeno.⁵⁰

Larock e colaboradores⁵¹ sintetizaram polímeros termoplásticos pela copolimerização catiônica de diferentes óleos: oliva, amendoim, gergelim, canola, milho, soja, semente de uva, girasol, cártamo, noqueira e linhaça. As reações foram conduzidas com divinilbenzeno e uma combinação de estireno com divinilbenzeno, como iniciador eterato dietil boro trifluor modificado com éster-etílico do óleo de peixe. Os autores estudaram as propriedades químicas, físicas, térmicas e mecânicas como uma função dos diferentes óleos vegetais. De acordo com a análise termogravimétrica, os copolímeros sintetizados são termicamente estáveis até 200°C. Como esperado, foi observado que os copolímeros preparados a partir de óleos vegetais mais insaturados apresentaram maior densidade de reticulação.

Compósitos são materiais multifásicos que exibem uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, de tal modo que é obtida uma melhor combinação de propriedades. Compósitos poliméricos possuem uma ampla faixa de aplicações e nos últimos anos tem-se estudado a síntese de compósitos poliméricos a partir de óleos vegetais.⁵²⁻⁵⁴ Compósitos termorrígidos foram produzidos por meio da polimerização do óleo de soja com insaturações conjugadas, reforçado com casca de soja.⁵⁵ Os autores avaliaram a influência nas propriedades causada pela adição de casca de soja. Os resultados mostraram que a utilização de altas concentrações de casca de soja tem um efeito negativo nas propriedades mecânicas dos materiais.

3.3.1 Reações de epoxidação

Como pode ser observado para a polimerização utilizando os óleos vegetais como material de partida há, muitas vezes, a necessidade de inserção de novos grupos funcionais nas moléculas de triglicerídeos, buscando o aumento de sua reatividade.

A epoxidação das ligações duplas é muito utilizada para a funcionalização de ácidos graxos. Os anéis epóxi são anéis de três membros constituídos por um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de carbono, ligados entre si. Este anel possui ligações bastante tensionadas, o que lhe confere alta instabilidade e reatividade.⁵⁶

Epóxidos são formados pela reação de alcenos com fontes de oxigênio eletrofílico. Reagentes epoxidantes são as substâncias químicas responsáveis pela inserção do oxigênio em uma ligação dupla carbono-carbono formando um epóxido⁵⁶. O peróxido de hidrogênio tem sido o reagente epoxidante mais utilizado, porém, devido a sua baixa eletrofilicidade, necessita ser ativado para reagir com uma olefina. Esta ativação, usualmente, é feita pela conjugação do grupo hidroperóxido com ligações múltiplas ou pela ação de um catalisador metálico.⁵⁷

Epóxidos são facilmente preparados via reação de um alceno com um peroxiácido, conforme a Figura 15. Este processo é conhecido como epoxidação desde 1908 e denominada “Reação de Prilaschajew”.^{58,59} Perácidos alifáticos, como os ácidos perfórmico, peracético, trifluorperacético, monopermaleico, persuccínico e outros, são preparados em solução, por intermédio da reação do ácido ou anidrido correspondente com peróxido de hidrogênio.

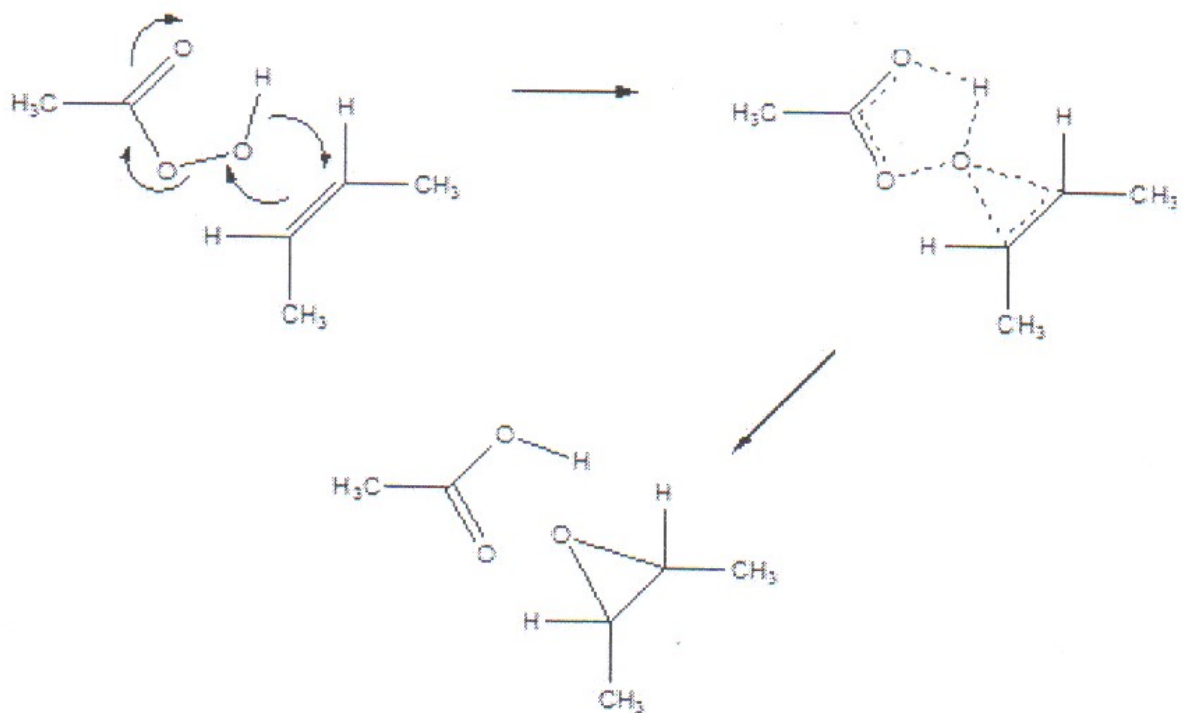


Figura 15 – Mecanismo de reações de epoxidação utilizando peróxiácidos.

As resinas epóxi são caracterizadas pela presença de um ou mais anéis epóxi. São utilizadas nas indústrias aeroespacial, eletrônica, de adesivos.⁶⁰⁻⁶² A versatilidade destas resinas é devido ao processo de reticulação (cura), que ocorre de reações de abertura do anel quando submetidas ao calor na presença de um agente reticulante, como diaminas, ácidos dicarboxílicos, anidridos, dióis e alcóxidos.⁶³⁻⁶⁴

4. METODOLOGIA

4.1. MATERIAIS UTILIZADOS

a) Óleo de soja

O óleo de soja utilizado foi fornecido pela empresa BS BIOS (Passo Fundo/RS). Este óleo é bruto, não-degomado, isto é, não apresenta conservantes tampouco aditivos.

b) Ácido oleico

O ácido oleico é um ácido graxo de cadeia longa, possuindo dezoito carbonos e uma insaturação cis entre os carbonos 9 e 10 (Figura 16). Apresenta-se como um líquido viscoso de cor amarelada. Neste trabalho, foi utilizado o ácido oleico PA da marca Synth. Abaixo estão descritas algumas propriedades físico-químicas.⁴²

- Massa molar: 282,46 g/mol
- Densidade: 0,895 g/cm³
- Ponto de fusão: 13-14°C
- Ponto de ebulição: 360°C

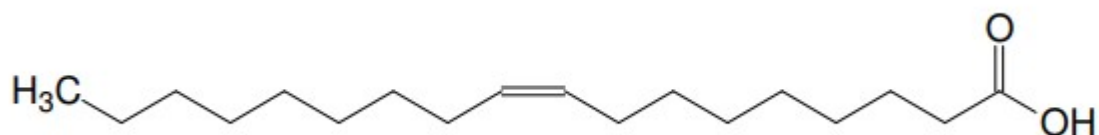


Figura 16 – Estrutura química do ácido oleico.

c) Ácido oleico epoxidado

O ácido oleico epoxidado utilizado neste trabalho foi sintetizado utilizando o procedimento descrito no tópico 4.3. Apresenta-se como um sólido pastoso branco/amarelado. Possui dezoito carbonos e um anel epóxi entre os carbonos 9 e 10 (Figura 17).

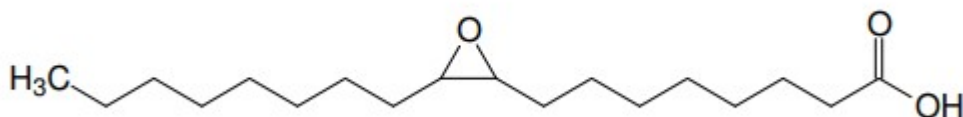


Figura 17 – Estrutura química do ácido oleico epoxidado.

d) Anidrido maleico

A estrutura química do anidrido maleico é apresentada na Figura 18. Apresenta-se como um sólido branco com odor acre. Abaixo estão listadas algumas características:

- Massa molar: 98,06 g/mol
- Densidade: 1,48 g/cm³
- Ponto de fusão: 52,6°C
- Ponto de ebulição: 202°C

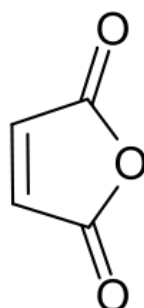


Figura 18 – Estrutura química do anidrido maleico.

e) *Di-Anidrido piromelítico*:

A estrutura química do di-anidrido piromelítico (anidrido benzeno 1,2,4,5 tetracarboxílico) é representada na Figura 19. Este anidrido é utilizado como agente reticulante em reações de polimerização, inclusive na síntese de resinas epóxi. Possui ponto de fusão entre 283-287°C e se apresenta como um pó branco a temperatura ambiente.⁶⁵

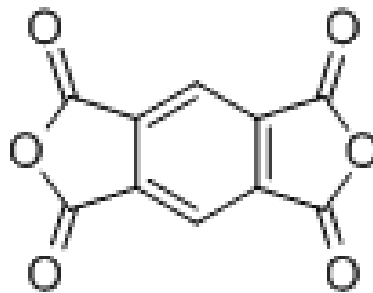


Figura 19 – Estrutura molecular do di-anidrido piromelítico (AP).

O di-anidrido piromelítico é utilizado principalmente como um intermediário para síntese de filmes de poliimidas, bem como materiais compósitos baseados em poliimidas em placas flexíveis de circuito impresso, isolamento de fio magnético, dentre outras aplicações de alto desempenho. As resinas de poliimida à base de PMDA são usadas para produzir anéis de vedação, arruelas de pressão, juntas especiais, térmicas ou elétricas.⁶⁵

Inicialmente, neste trabalho foram testadas algumas reações utilizando apenas AP com os epóxidos envolvidos, além do iniciador (uma amina terciária). Nestas reações, foi observado que o anidrido apresenta pouca solubilidade com os epóxidos utilizados. Contudo, sua solubilidade aumenta em presença de anidrido maleico.⁶⁵

f) *Trietilamina:*

A estrutura química da trietilamina, que atua como iniciador nas reações de polimerização, está apresentada na Figura 20. A marca utilizada para este trabalho foi Sigma-Aldrich. Algumas das suas propriedades físico-químicas são apresentadas abaixo.

- Massa molar: 101,1 g/mol
- Densidade: 0,726 g/cm³
- Ponto de fusão: -115°C
- Ponto de ebulição: 88,8°C

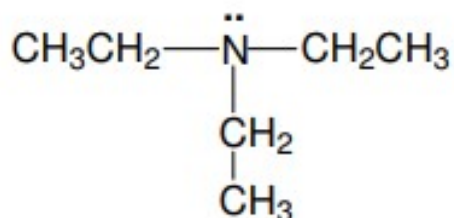


Figura 20– Estrutura química da trietilamina.

Os demais reagentes utilizados neste trabalho estão listados abaixo:

- ✓ Tolueno (99,5%) – F.Maia;
- ✓ H₂O₂ (29,0%) – Synth;
- ✓ Ácido Fórmico (85%) – Synth;
- ✓ Bissulfito de sódio – Nuclear;
- ✓ Sulfato de sódio anidro – Nuclear;
- ✓ Peróxido de hidrogênio 30% – Nuclear

4.2. DEGOMAGEM DE ÓLEOS VEGETAIS

A degomagem de óleos é um processo que consiste na remoção dos fosfolipídeos e substâncias afins. Este processo é amplamente utilizado e consiste na hidratação dos fosfatídeos hidratáveis. Os fosfolipídeos são substâncias de composição química similar aos ácidos graxos, porém contendo nitrogênio e fósforo em sua estrutura, os quais conferem a essas moléculas seu caráter anfifílico. A presença destes componentes pode interferir nas etapas posteriores do processamento, bem como na devida análise dos sistemas em estudo e dos produtos deste trabalho.⁶⁶

O processo de degomagem consiste na adição de 3% de água ao óleo aquecido entre $65\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5$, sob agitação constante, durante 30 minutos. O produto obtido é separado por centrifugação e ao óleo é adicionado sulfato de sódio anidro para retirar traços de água residual durante 6 h. Posteriormente, é efetuada uma filtração a vácuo para remoção do sal hidratado.⁶⁶

4.3. REAÇÕES DE EPOXIDAÇÃO

O ácido oleico (AO) foi epoxidado com ácido perfórmico gerado *in situ*, na presença de tolueno. O tolueno foi utilizado com a finalidade de minimizar a abertura do anel epóxi e para solubilizar o epóxido sintetizado na fase orgânica, pois o ácido oleico epoxidado (AOE) apresenta-se sólido a temperatura ambiente. Para cada 15 mL de material de partida, foram adicionados 90 mL de tolueno.

O óleo de soja (OS) foi epoxidado com ácido perfórmico, gerado *in situ*, em meio aquoso⁹. A razão molar de peróxido de hidrogênio/ácido fórmico/insaturações (ligações duplas) foi de 20/2/1 para ambos os sistemas.

Em um balão bitubulado foram colocados o AO ou OS, ácido fórmico 85% p.a. sob agitação magnética e com condensador de refluxo acoplado (tolueno foi adicionado na reação com AO) em temperatura ambiente. Com um funil de adição, o peróxido de hidrogênio 30% foi gotejado lentamente durante aproximadamente 90 minutos. Para epoxidação do OS, procede-se da mesma maneira, porém sem a adição de tolueno. Após a adição de peróxido, a temperatura foi elevada a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, o sistema permaneceu em refluxo durante 3 horas, conforme mostrado na Figura 21.⁴²

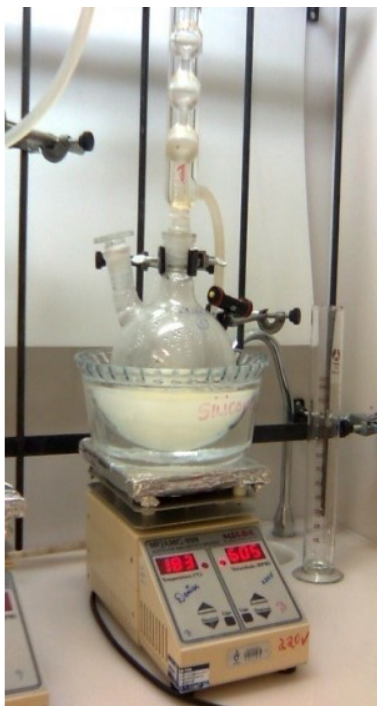


Figura 21 – Sistema utilizado para realização da reação de epoxidação.

Após o término da reação, foi realizada a separação de fases em um funil de separação. A fase aquosa (inferior) foi rejeitada e, com auxílio de uma fita de peróxido, verificou-se que na fase orgânica não havia resíduo de peróxido de hidrogênio.

A seguir, a fase aquosa é descartada e novamente verifica-se a existência de peróxido de hidrogênio com auxílio da fita de peróxido.

A fase orgânica é neutralizada com solução aquosa de carbonato de sódio 10%. Em seguida a solução foi lavada com duas porções de água destilada, sendo que a fase aquosa foi descartada.

Para retirar o excesso de água, foi adicionado sulfato de sódio anidro à fase orgânica, a qual foi deixada em repouso por 14 horas. Após filtragem, o tolueno foi removido à vácuo (na síntese de AOE) e os produtos finais foram submetidos a análise.

4.4. SÍNTESE DOS POLÍMEROS AOE e OSE

Os polímeros de AOE e OSE foram sintetizados utilizando as frações molares descritas na Tabela 4. Estas composições foram determinadas como estequiométrica através da técnica de DSC (Seção 5.3.2.).

A partir deste resultado, foram sintetizados polímeros utilizando anidrido dipiromelítico (AP) para aumentar a reticulação entre as cadeias. O AP foi adicionado em uma razão inicial de 3 g de AM para cada 2 g de AP, conforme descrito na literatura.

Tabela 4 – Frações molares de AOE, OSE, AM e TEA utilizadas na síntese dos polímeros.

Polímero	X _{AOE}	X _{OSE}	X _{AM}	X _{AP}	X _{TEA}
AOE/AM	0,5	-	0,5	-	4.10 ⁻³
AOE/AM/AP	0,435	-	0,435	0,13	4.10 ⁻³
OSE/AM	-	0,18	0,82	-	4.10 ⁻³
OSE/AM/AP	-	0,146	0,657	0,197	4.10 ⁻³

As reações foram realizadas em balões monotubulados com condensador de refluxo acoplado, sob aquecimento e agitação magnética durante 30 minutos para polímeros do AOE e 5 minutos para OSE e para ambas as reações a temperatura de 180°C. A Figura 22 ilustra o sistema de polimerização montado.

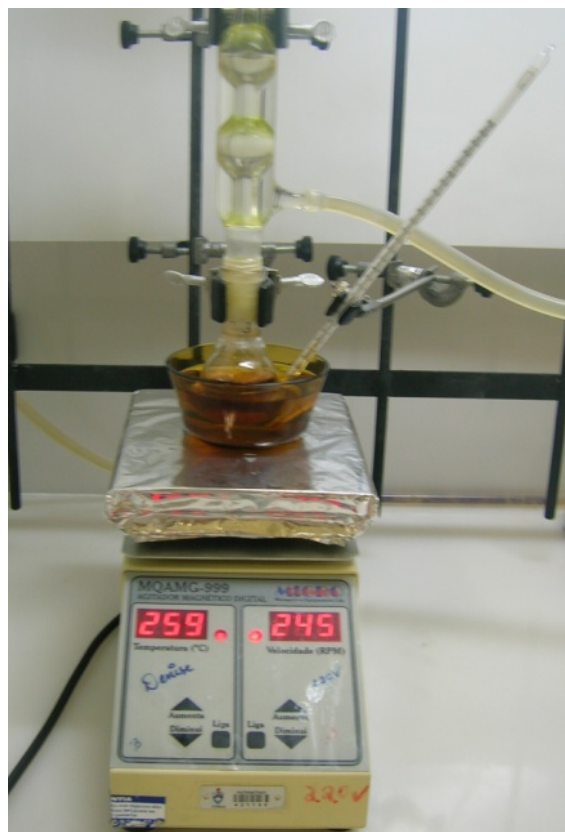


Figura 22 – Sistema utilizado para realização da reação de polimerização.

4.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.5.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (RMN ^1H)

A caracterização da estrutura química dos produtos obtidos na reação de epoxidação foi realizada utilizando Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (RMN ^1H).

As análises de RMN ^1H foram realizadas em um equipamento Varian Modelo Inova - 300 MHz. Amostras foram preparadas em CDCl_3 , utilizando o tetrametilsilano como referência. Através da análise quantitativa dos sinais de hidrogênio, foram determinados a massa molar média do óleo de soja e o número de insaturações, segundo Miyake, Y. *et al.*⁶⁷

4.5.2. Calorimetria exploratória diferencial

As amostras foram analisadas em um calorímetro diferencial de varredura DSC Q-2000-TA Instruments. A técnica de DSC foi utilizada com duas finalidades. Primeira, para avaliar o processo de polimerização envolvendo os epóxidos, anidrido maleico e trietilamina, buscando determinar a condição estequiométrica do sistema. Para isso, cerca de 5 mg das misturas citadas nas Tabelas 5 e 6 (seção 5.3.2) foram colocados em cápsulas de alumínio apropriadas e as reações foram conduzidas dentro do calorímetro entre 40-300°C a 10°/min.

Posteriormente a técnica de DSC foi utilizada para estudar o comportamento térmico das amostras sintetizadas, para isso aproximadamente 5 mg de amostra foram pesados em uma cápsula de alumínio apropriada. As análises foram realizadas em atmosfera inerte de N₂ partindo de -40°C até 40°C a uma taxa de 20°C/min.

4.5.3. Análise termogravimétrica

Os experimentos de termogravimetria (TGA) foram realizados com equipamento marca TA-Instruments, modelo Q50-TA Instruments, no intervalo de temperatura de 25°C a 500°C sob atmosfera de N₂. A taxa de aquecimento usada foi de 10°C/min para todas as amostras.

4.5.4. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

As análises de espectroscopia na região do Infravermelho foram conduzidas no equipamento Spectrum 400 – Perkin-Elmer. Os espectros foram obtidos por medidas de transmitância, na faixa entre 4000 e 600 cm⁻¹, com 32 varreduras.

4.5.5. Ensaio de tensão-deformação

A curva tensão vs. deformação mostrada na Figura 23 representa uma curva característica do ensaio de compressão de polietileno tereftalato (PET) semicristalino.⁶⁸ Ensaio de compressão permite obter grande quantidade de informações, tais como módulo de elasticidade ou de Young, tensão de escoamento, ductilidade, tenacidade, tensão de ruptura, entre outros.⁶⁹

O módulo de elasticidade é calculado pela inclinação da região linear do gráfico (região 1 da Figura 23). Esta propriedade é independente da microestrutura e está relacionada diretamente à rigidez, e caracteriza a região de deformação elástica (reversível).⁶⁹

Na região de transição 1, mostrada na Figura 23, é encontrada a tensão de escoamento do material, caracterizada pela mudança de inclinação da reta e determina a tensão na qual ocorre o início da deformação plástica (irreversível). Do ponto de vista microscópico, a tensão de escoamento corresponde à quebra de ligações secundárias entre as cadeias poliméricas e maior mobilidade no novo polimérico.⁶⁹

A região 2 corresponde ao aumento da deformação com uma elevação muito baixa da tensão, característico da região de deformação plástica. Nesta região ocorre a quebra de ligações entre as cadeias, ocasionando o escoamento das mesmas.⁷⁰

A região de transição 2 é chamada de enrijecimento por deformação (*strain-hardening* ou *work hardening*) e é caracterizada por um aumento rápido da tensão com o aumento da deformação.⁷⁰

A terceira região é caracterizada por um aumento brusco e linear da curva tensão-deformação. A inclinação da reta tende ao infinito.⁷⁰

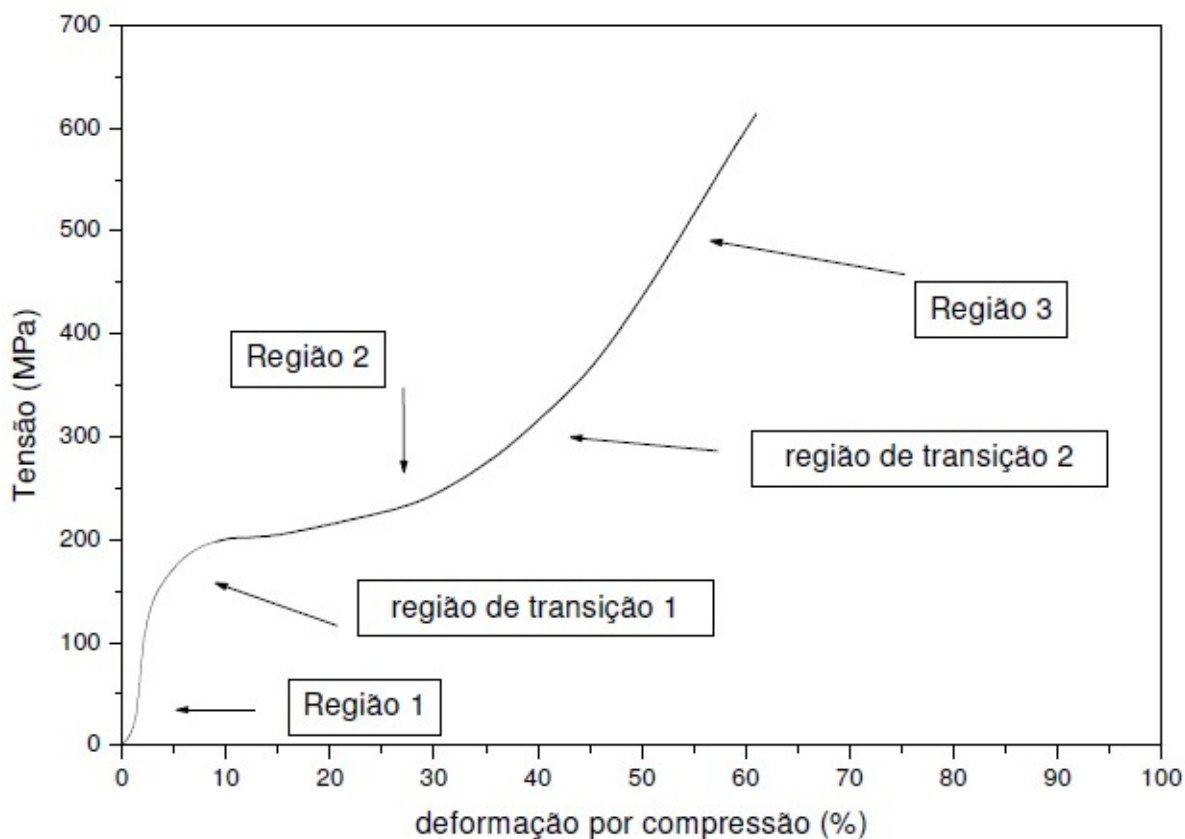


Figura 23 – Curva de tensão-deformação por compressão plana de PET.⁷⁰

Os ensaios de tensão-deformação das amostras foram realizados em uma Máquina Universal de Ensaio (EMIC) modelo DL 5000/10000 a uma taxa de deformação de 1mm/min, equipada com uma célula de carga apropriada. Os corpos de prova são cortados de acordo com a Figura 24-a, e ficam exatamente com 6,4 mm de largura, eixo Y da Figura 24-a (TD – direção transversal). A força é aplicada no eixo Z (CD – direção da compressão) e o escoamento ocorre no sentido do eixo X (FD – direção do fluxo), ou seja é mantido constante a largura de cada corpo de prova (direção transversal). As amostras foram colocadas no molde mostrado na Figura 24-b.⁷¹

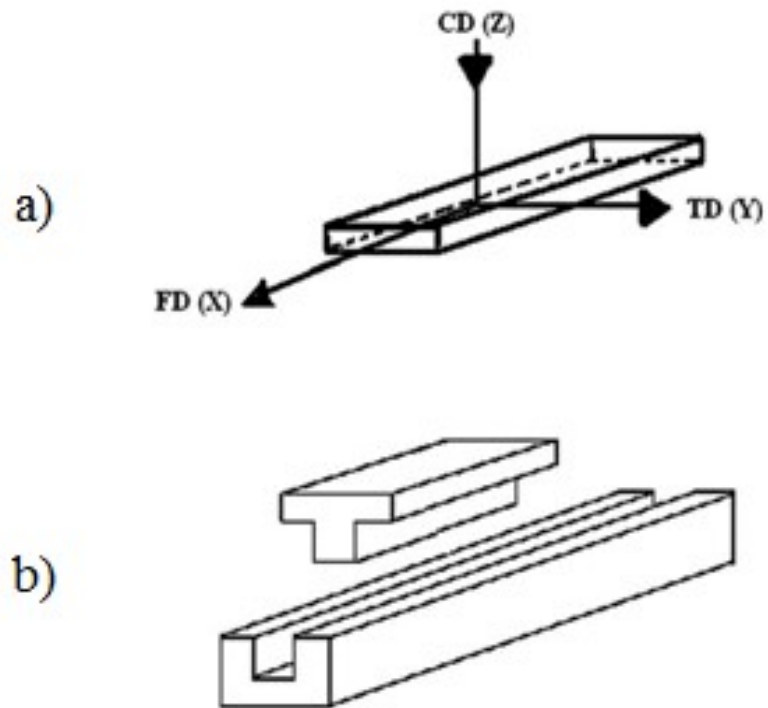


Figura 24 – a) Corpo de prova com as coordenadas de deformação: X – Direção de Fluxo (FD), Y – Direção Transversal (TD) e Z – Direção de Compressão (CD); b) Porta-amostra utilizado nos ensaios de compressão.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. ANÁLISE DA ESTRUTURA QUÍMICA DO ACIDO OLEICO EPOXIDADO

Na Figura 25 (a e b), estão mostrados os espectros de RMN ^1H do ácido oleico e do ácido oleico epoxidado, respectivamente. Estão indicados, juntamente aos espectros, os deslocamentos químicos dos picos e relacionando-os com os hidrogênios correspondentes.⁴²

A epoxidação do ácido oleico foi confirmada pelo desaparecimento dos sinais de ressonância de prótons olefínicos em $\delta=5,33$ ppm na Figura 25-a e o aparecimento de um novo sinal entre $\delta=2,9$ e $\delta=3,1$ ppm característico dos hidrogênios dos anéis epóxi na

Figura 25b. No espectro do AOE (Figura 25-b), é observado o desaparecimento dos sinais de ressonância de prótons vicinais às insaturações em $\delta=2,02$ ppm e o surgimento de novos sinais de ressonância referentes aos prótons vicinais aos grupos oxirânicos em $\delta=1,50$ ppm.⁴²

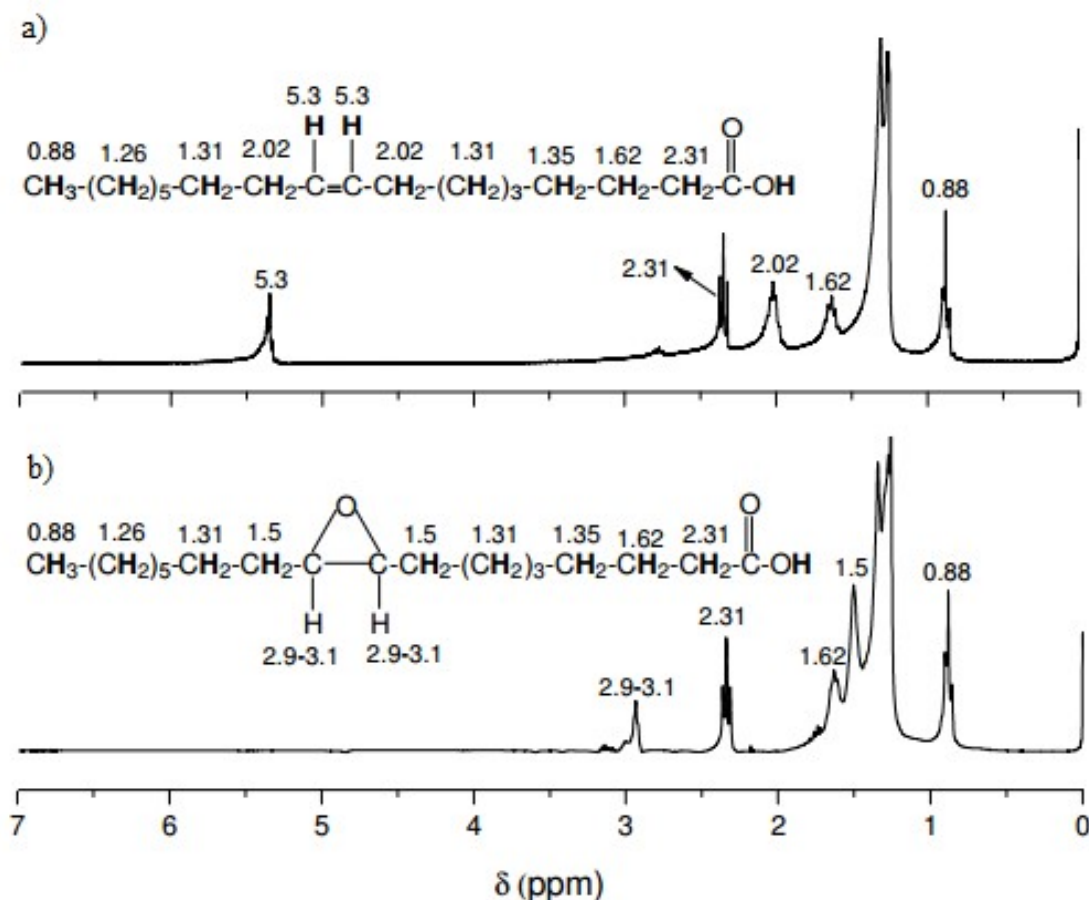


Figura 25 – Espectro de RMN ^1H : a) ácido oleico e b) ácido oleico epoxidado.

5.2. ANÁLISE DA ESTRUTURA QUÍMICA DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO

Nas moléculas de triglicerídeos do óleo de soja, há predominância de alguns ácidos graxos, os quais estão listados na Tabela 3. Na Figura 26 é mostrado o espectro de RMN ^1H do óleo de soja, indicando os deslocamentos químicos dos picos e relacionando-os com os hidrogênios correspondentes.³

A estrutura de triglicerídeo mostrada na Figura 26 contém os ácidos graxos presentes em maior percentagem no óleo de soja (conforme a Tabela 3), e é utilizada apenas para demonstrar os prótons correspondentes a cada sinal no espectro de RMN ^1H .

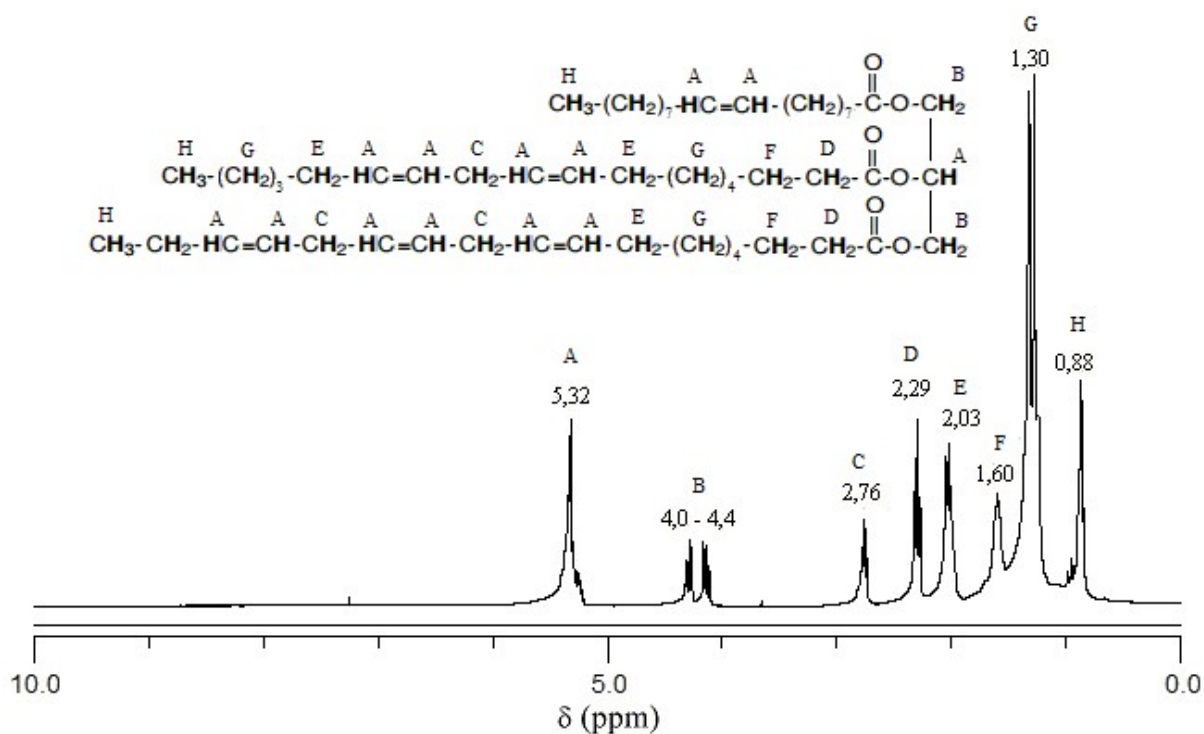


Figura 26 – Espectro de RMN ^1H do óleo de soja, com identificação dos deslocamentos químicos e seus hidrogênios correspondentes.

5.2.1. Cálculo da massa molar média do óleo de soja

A massa molar média do óleo de soja (MM) foi determinada através da equação 1:⁶⁷

$$MM = 15,034 \times \frac{H}{3 \times FN} + 14,026 \times \frac{C + D + E + F + G}{2 \times FN} + 26,016 \times \frac{A - FN}{2 \times FN} + 173,100$$

Equação 1

na qual, **FN** é o fator de normalização calculado a partir da área dos quatro hidrogênios dos grupos metilenos do glicerol (pico B), como demonstrado na equação 2:

$$FN = \frac{B}{4}$$

Equação 2

H é a área do sinal dos hidrogênios do grupo metila (de massa igual a 15,034g.mol⁻¹) do triglicerídeo;

C, D, E, F e G são áreas dos sinais dos hidrogênios dos grupos metilenos (de massa igual a 14,026 g.mol⁻¹) do triglicerídeo;

A é a área do sinal dos hidrogênios olefínicos, sendo descontado o valor da área referente ao hidrogênio do glicerol (H^a da Figura 27), que aparece na mesma região. Este fragmento possui massa de 26,02g;

173,100 é o valor da massa molar, em g.mol⁻¹, do fragmento da Figura 27.

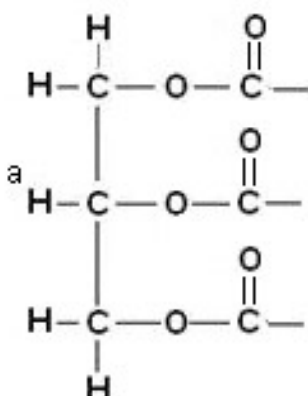


Figura 27 – Fragmento do triglicerídeo.

De acordo com a equação 1, a massa molar média do óleo de soja utilizado no presente trabalho é $909,6 \text{ g.mol}^{-1}$.

5.2.2. Cálculo do número de ligações duplas do óleo de soja^{2-3,67}

Nas reações de epoxidação, foi utilizada uma razão molar de peróxido de hidrogênio/ácido fórmico/duplas ligações de óleo de soja de 20/2/1. Portanto, para determinar as quantidades de peróxido de hidrogênio e ácido fórmico a serem utilizadas nas reações de epoxidação, foi necessário determinar o número de ligações duplas do óleo de soja utilizado.²

A partir da área dos picos referentes aos prótons dos grupos metila terminais das cadeias (pico H da Figura 26), foi obtido o fator de normalização (FN), o qual é demonstrado na equação 3:

$$FN = \frac{H}{3}$$

Equação 3

O número de ligações duplas do óleo de soja utilizado é dado pela equação 4:

$$NDi = \frac{A/2}{FN}$$

Equação 4

na qual, **NDi** é o número médio de ligações duplas presente no óleo de soja e **A** é a área dos sinais dos hidrogênios das ligações duplas (pico A da Figura 26). O óleo de soja utilizado neste trabalho o **NDi** calculado é igual a 4,5 por molécula.

O espectro de RMN ¹H do óleo de soja epoxidado produzido está apresentado na Figura 28. Nessa figura, é mostrada a estrutura química de um triglicerídeo contendo os ácidos graxos mais abundantes no óleo de soja, porém com a inserção do anel epóxi no lugar das insaturações. Comparando com o espectro de RMN ¹H

do óleo de soja de partida (Figura 26), é observado a evidente diminuição na área dos sinais de ressonância dos hidrogênios olefínicos (pico A). Na Figura 28 este sinal, em aproximadamente 5,32 ppm, é referente somente ao hidrogênio do glicerol (Ha da Figura 27). A epoxidação é confirmada pelo surgimento de sinais em torno de $\delta=2,9$ e $\delta=3,1$ ppm (picos J e K da Figura 28) característico dos átomos de hidrogênio dos anéis epóxi. Ainda nesse espectro, é observado o desaparecimento dos sinais de ressonância dos hidrogênios vizinhos às insaturações em $\delta=2,03$ ppm (pico E da Figura 26) e $\delta=2,77$ ppm (pico C da Figura 26) e o surgimento de novos sinais de ressonância referentes aos prótons hidrogênios vizinhos aos grupos epóxi em $\delta=1,70$ e $\delta=1,45$ ppm (picos L e M da Figura 28). Essas observações evidenciam a epoxidação do referido substrato.⁷²

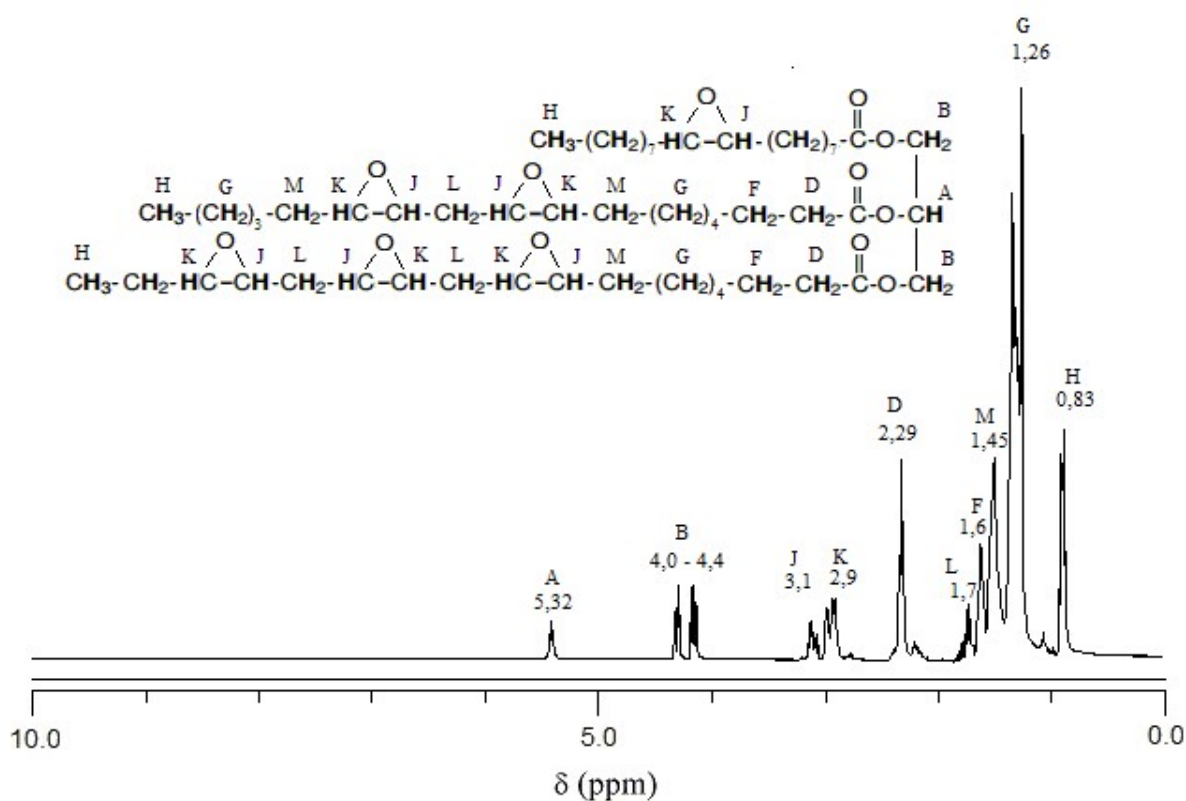


Figura 28 – Espectro de RMN ¹H do óleo de soja epoxidado, com identificação dos deslocamentos químicos e seus hidrogênios correspondentes.

5.2.3. Cálculo da percentagem de epoxidação e seletividade

Na reação de epoxidação, pode ocorrer a formação de subprodutos provenientes da abertura prematura dos anéis, por isso é importante calcular a percentagem dos grupos epóxidos formados pela equação 5.⁴

$$\text{Epóxido(\%)} = 100x \frac{[(K+J)/2]}{FNxND_i} \quad \text{Equação 5}$$

na qual, K e J são as áreas dos hidrogênios dos grupos epóxidos (picos K e J da Figura 28). O cálculo da seletividade é dado pela equação 6:

$$\text{Seletividade (\%)} = 100x \frac{\text{Epóxido (\%)}}{\text{Conversão (\%)}} \quad \text{Equação 6}$$

Para os OSE sintetizados, a seletividade foi de 96,9%.

5.3. AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE CURA DOS SISTEMAS

5.3.1 Determinação da região de gelificação e pré-gelificação através da teoria de Flory

No início da reação de polimerização, a viscosidade do sistema é relativamente baixa e não existem restrições aos movimentos moleculares. À medida que a reação prossegue, inicia a formação de cadeias altamente ramificadas, com conseqüente aumento da viscosidade, conduzindo à gelificação, na qual ocorre a transformação do estado líquido ao estado elastomérico. A gelificação é seguida pela vitrificação, que envolve a formação de uma rede reticulada infinita, induzindo à transformação do estado elastomérico para o estado

vítreo. A Figura 29 apresenta uma representação esquemática de uma reação de cura.⁷³

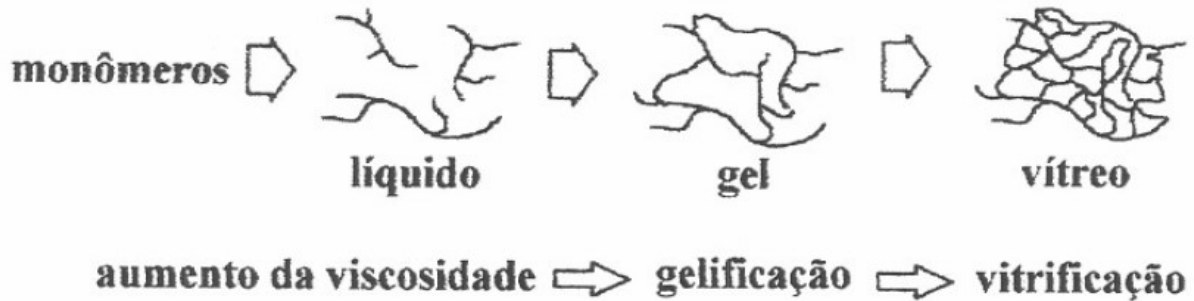


Figura 29 – Representação esquemática das etapas de uma reação de cura.⁷³

De acordo com a teoria de Flory,^{62,73-74} a condição crítica para a formação de uma rede infinita é dada pelo coeficiente crítico de ramificação (β_c):

$$\beta_c = \frac{1}{f - 1}$$

Equação 7

na qual, f é a funcionalidade da resina epóxi, isto é, o número de ligações que a molécula do epóxido pode realizar. Em geral, o coeficiente de ramificação β é dado pela seguinte relação:

$$\beta_c = P_{AN}P_{EP} = rP_{AN}^2 = P_{EP}^2/r$$

Equação 8

na qual, P_{AN} e P_{EP} são as frações teóricas de grupo anidrido e de grupos epóxi necessárias para a formação de um reticulado, e r representa a razão de grupos funcionais m_{AN} e m_{EP} inicialmente presentes na mistura, dada por:

$$r = m_{AN}/m_{EP} = gM_{AN}/fM_{EP}$$

Equação 9

na qual, g é a funcionalidade do anidrido, isto é, o número de ligações que a molécula de anidrido pode fazer, enquanto M_{AN} e M_{EP} são os respectivos números de moles da mistura da reação.

De acordo com a equação 8 e 9:

$$\beta_c r = P_{EP}^2 \quad \text{Equação 10}$$

$$P_{EP}^c = (\beta_c r)^{1/2} = \sqrt{\frac{1}{f-1} \left(\frac{g M_{AN}}{f M_{EP}} \right)} \quad \text{Equação 11}$$

na qual, P_{EP}^c é a fração molar teórica crítica de grupos epóxi para a formação de uma rede reticulada.

Novamente, segundo a equação 8:

$$P_{AN}^c = \left(\frac{\beta_c}{r} \right)^{1/2} = \sqrt{\frac{1}{f-1} \left(\frac{f M_{EP}}{g M_{AN}} \right)} \quad \text{Equação 12}$$

onde P_{AN}^c é a fração molar teórica crítica de grupos anidrido para a formação de uma rede reticulada. Sendo assim, é possível isolar as frações P_{AN}^c e P_{EP}^c , ou seja, para a formação de uma rede infinita, a condição crítica pode ser dada em termos de P_{AN}^c e P_{EP}^c , que são calculadas pelas equações:

$$P_{EP}^c = \left(\frac{r}{f-1} \right)^{1/2} = \sqrt{\frac{g M_{AN}}{f M_{EP} (f-1)}} \quad \text{Equação 13}$$

$$P_{AN}^{pc} = \left(\frac{1}{r(f-1)} \right)^{1/2} = \sqrt{\frac{fM_{EP}}{gM_{AN}(f-1)}}$$

Equação 14

Considerando $X = \frac{M_{AN}}{M_{EP}}$, tem-se:

$$P_{EP}^c = \sqrt{\frac{gX}{f(f-1)}}$$

Equação 15

$$P_{AN}^c = \sqrt{\frac{f}{gX(f-1)}}$$

Equação 16

A fração molar de grupos epóxi é expressa por:

$$x_{EP} = \frac{M_{EP}}{M_{EP} + M_{AP}}$$

Equação 17

Dividindo-se a equação (17) por M_{EP} , obtém-se:

$$x_{EP} = \frac{M_{EP}/M_{EP}}{(M_{EP} + M_{AP})/M_{EP}} = \frac{1}{1+X}$$

Equação 18

Portanto, $X = \frac{1}{x_{EP}} - 1$, que pode ser substituído nas equações 15 e 16:

$$P_{EP}^C = \sqrt{\frac{g(1-x_{EP})}{fx_{EP}(f-1)}}$$

Equação 19

$$P_{AN}^C = \sqrt{\frac{fx_{EP}}{g(f-1)(1-x_{EP})}}$$

Equação 20

5.3.1.1. Sistema AOE/AM

Para o estudo dos sistemas AOE/AM, foram calculados P_{AN}^C e P_{EP}^C para valores de X_{AOE} na faixa de 0,00 a 1,00. A partir dos dados obtidos, o gráfico da Figura 30 foi construído.

O epóxido utilizado nesta etapa do trabalho possui apenas uma ligação dupla, então $f=2$ e $g=2$. Em P_{AN} e P_{EP} igual a 1,00, são encontradas as regiões de gelificação e pré-gelificação.

Para o sistema AOE/AM, foi observado que ao se traçar a reta em $P_{AN}=P_{EP}=1$, tal reta encontra as curvas apenas uma vez em $X_{EP}=0,5$. Este resultado indica que o sistema possui pré-gelificação para todos os valores de X_{EP} , exceto para $X_{EP}=0,5$ (ponto de gelificação). Nesta fração molar, há a maior probabilidade de geração de uma estrutura gelificada. Logo, a condição teórica mais próxima da estequiométrica para o sistema AOE/AM é em $X_{AOE}=0,5$.

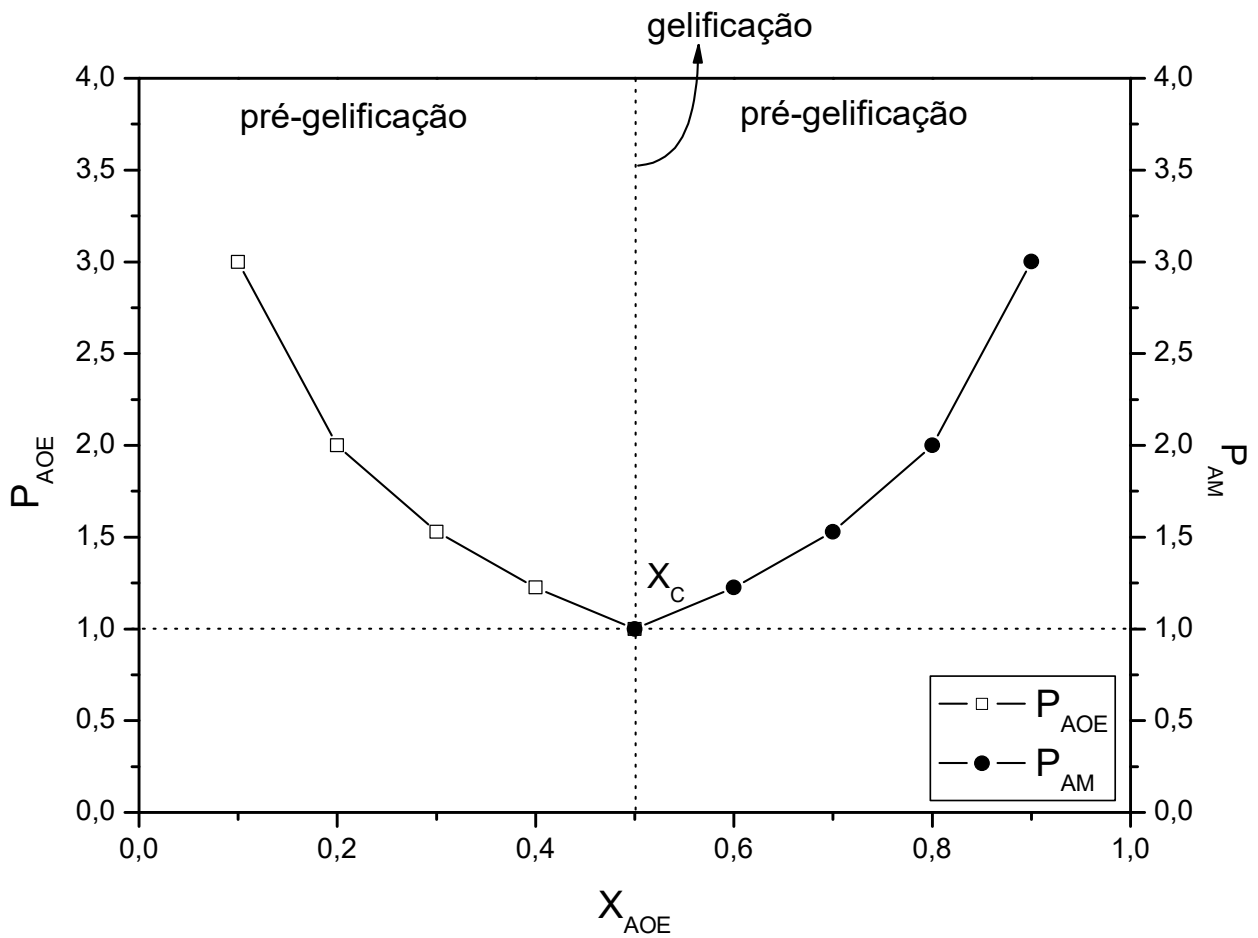


Figura 30 - Comportamento teórico da gelificação em função da fração molar de grupos epóxi com identificação das regiões da gelificação e pré-gelificação para um polímero com $f=2$ e $g=2$.

5.3.1.2. Sistema OSE/AM

Para o estudo do sistema OSE/AM, foram calculados P_{AN}^c e P_{EP}^c para valores de x_{OSE} na faixa de 0,00 a 1,00, de forma análoga ao sistema anterior. A partir dos dados obtidos, o gráfico da Figura 31 foi construído, com $f=9$ (4,5 ligações duplas do óleo de soja) e $g=2$ (funcionalidade do anidrido maleico).

Como pode ser observado, $X_{c1}=0,028$ e $X_{c2}=0,64$. Portanto, de acordo com a teoria de Flory, não ocorre gelificação para valores de X_{EP} entre 0,00 a 0,028 e entre 0,64 a 1,00 para um polímero com $g=2$ e $f=9$, que é o caso do sistema em estudo neste capítulo. A partir do gráfico da Figura 31 é observado também que a região de

gelificação se encontra entre 0,028 e 0,64 de X_{EP} . Para o sistema OSE/AM/TEA a condição teórica mais próxima da estequiométrica é em $X_{OSE}=0,18$.

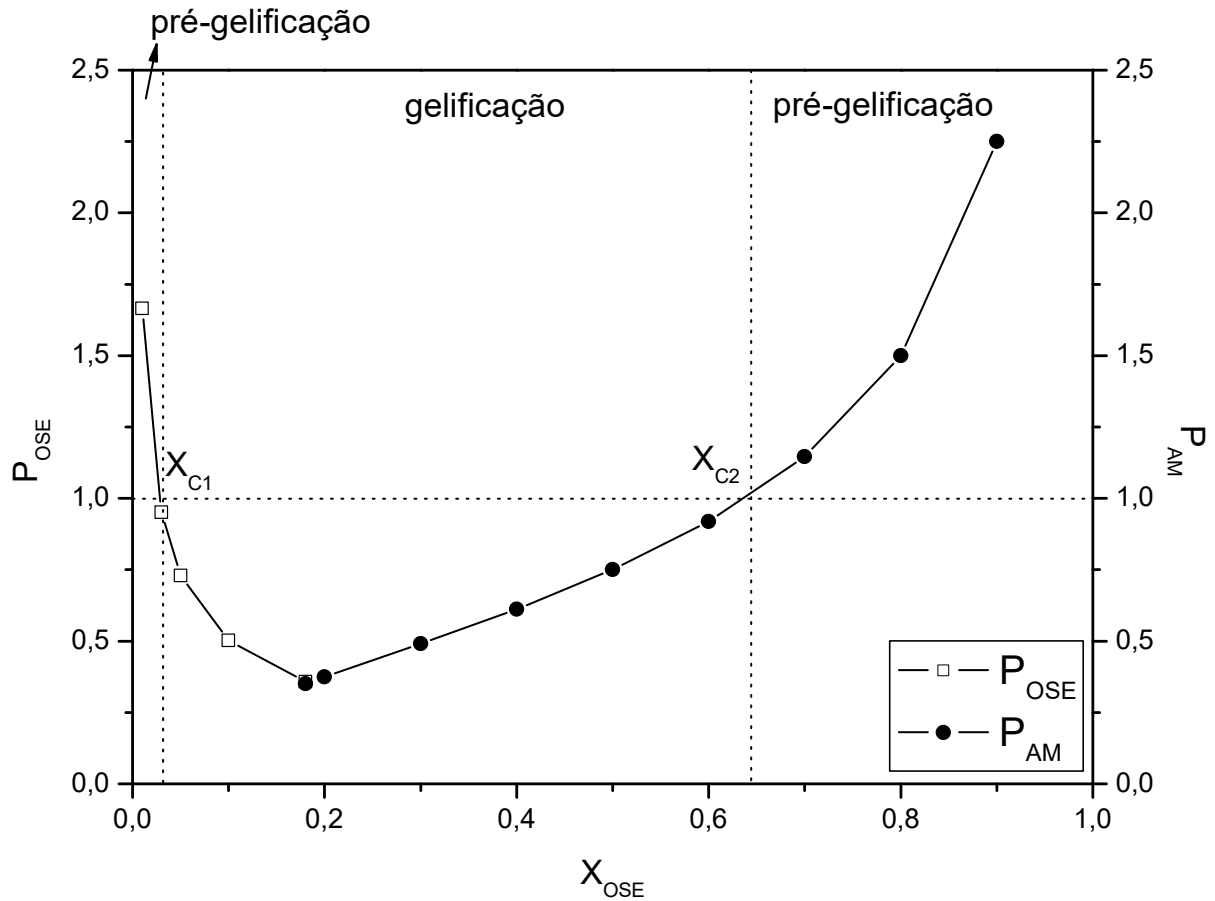


Figura 31 – Comportamento teórico da gelificação em função da fração molar de grupos epóxi com identificação das regiões da gelificação e pré-gelificação para um polímero com $f=9$ e $g=2$.

5.3.2. Determinação da condição estequiométrica experimental utilizando a técnica de DSC

O objetivo desta etapa do trabalho foi determinar a composição experimental mais próxima da estequiométrica para os sistemas em estudo, utilizando a técnica de DSC. O processo de cura de diferentes misturas reacionais foi avaliado com o uso esta técnica. Essas amostras foram curadas em um equipamento DSC a uma taxa de aquecimento de 10°C/minuto, com temperatura variando entre 40°C a 300°C.

5.3.2.1. Avaliação do processo de cura do sistema AOE/AM

De forma análoga ao exposto no subitem anterior, a Tabela 5 resume a composição das amostras em termos de frações molares dos reagentes (X_{AOE} e X_{AM}). A composição do iniciador TEA foi mantida constante e igual a 4×10^{-3} .

Tabela 5 – Frações molares em termos de X_{AOE} e X_{AM} das amostras.

Amostra	1	2	3	4	5	6	7
X_{AOE}	0,1	0,25	0,33	0,50	0,67	0,75	0,9
X_{AM}	0,9	0,75	0,66	0,50	0,33	0,25	0,1

Para cada uma dessas amostras foi obtido um gráfico do fluxo de calor em função da temperatura conforme apresentado na Figura 32. A polimerização epóxido/anidrido é observada pela presença do pico exotérmico observado após a fusão do anidrido (pico endotérmico em aproximadamente 50 °C). A integração deste pico exotérmico permite a determinação da entalpia de polimerização em J/g de amostra.

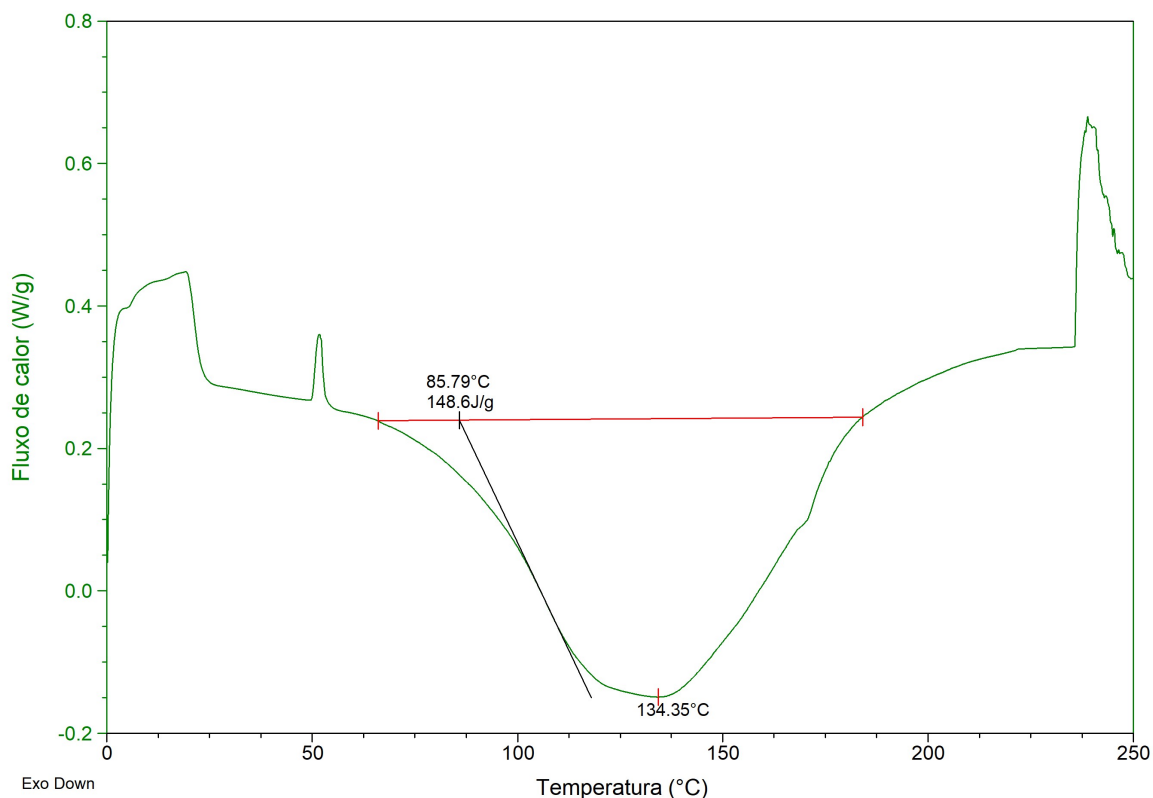


Figura 32 – Fluxo de calor durante a reação (W/g) em função da temperatura (°C) para a amostra 4 (conforme Tabela 5).

A Figura 33 mostra as entalpias de polimerização (ΔH) obtidas para cada amostra (conforme a Tabela 5) em função da fração molar de AOE. De acordo com esse gráfico, os valores experimentais de ΔH (mostrados na figura 33) iniciam com valores baixos de X_{AOE} , têm uma máximo em $X_{AOE}=0,5$ e depois mantêm-se praticamente constantes, sugerindo que em grandes frações molares de AOE pode estar ocorrendo homopolimerização.

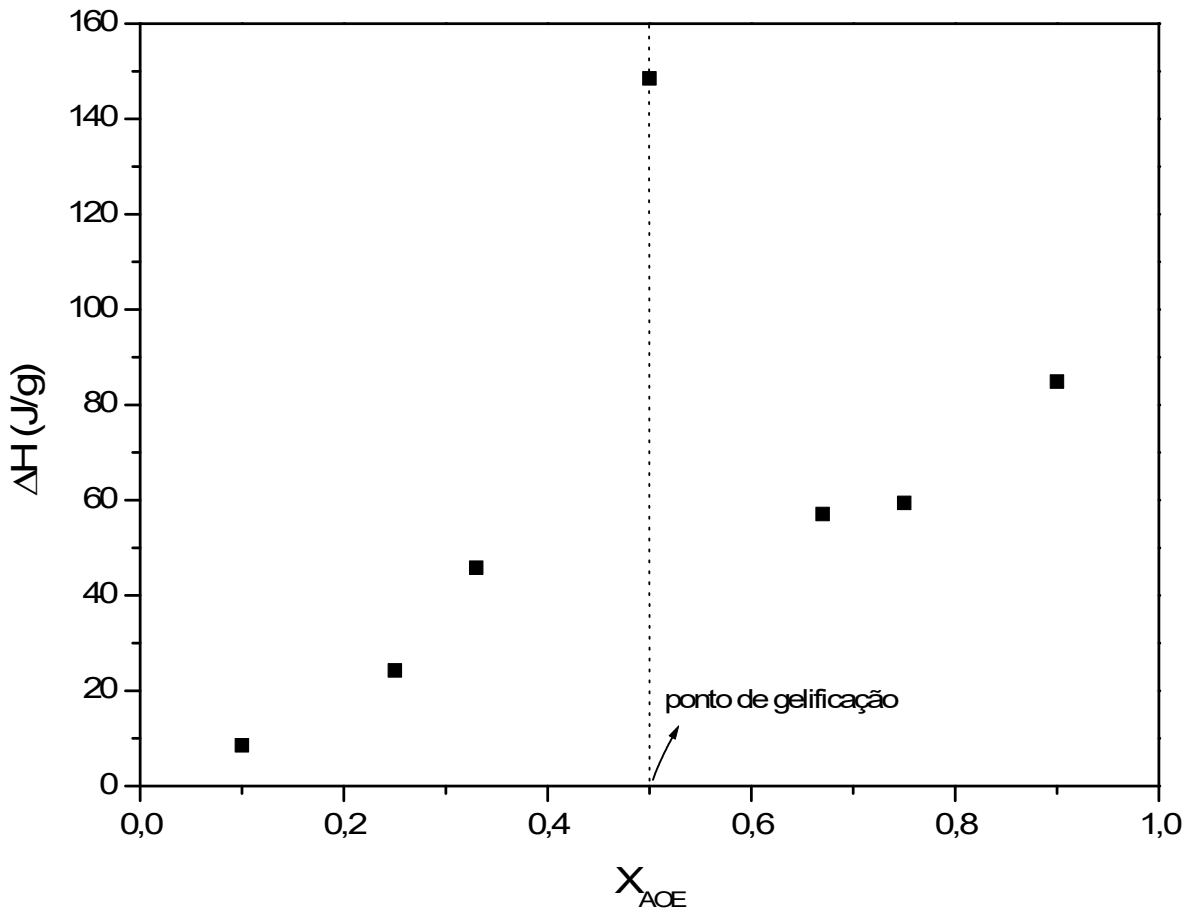


Figura 33 – Entalpias de polimerização (ΔH) em função da fração molar de X_{AOE} .

Estes resultados indicam que a composição experimental mais próxima da estequiométrica para o sistema estudado (ácido oleico epoxidado e anidrido maleico) está próxima de $X_{AOE}=0,5$, isto é, a razão molar entre AOE e AM é, aproximadamente, igual a 1.

A entalpia obtida pela integração da região exotérmica da curva é igual a -148,6 J/g (J por grama de amostra) e convertendo para equivalente em epóxido (ee)⁶ (conforme a Equação 21, na qual $w_{epóxido}$ é a fração mássica de epóxido na amostra) obtém-se o valor de -33,4 kJ/ee.

$$\Delta H_{EE} = \Delta H_{amostra} w_{epóxido} \frac{\text{massa molar do epóxido}}{n^{\circ} \text{ de anéis no epóxido}}$$

Equação 21

Nesta figura, também foi traçada uma linha vertical referente à fração crítica de gelificação, X_c , de acordo com a teoria de Flory. A fração crítica de gelificação dada pela teoria de Flory coincide com a fração molar experimental mais próxima da estequiométrica.

A velocidade da reação pode ser medida pela diminuição da concentração dos reagentes ou pelo aumento da concentração dos produtos. O coeficiente de velocidade, k , é uma função da temperatura, dado pela equação de Arrhenius⁷⁵:

$$k(T) = Ae^{-E_a/RT} \quad \text{Equação 22}$$

Na qual E_a é a energia de ativação (J/mol), R é a constante universal dos gases (8,314 J/K.mol), T é a temperatura absoluta (em Kelvin), A é o fator pré-exponencial ou fator de frequência (s^{-1}) e está relacionado com a frequência total das colisões entre as moléculas reagentes, ou a frequência de tentativas para superar uma barreira de energia do processo, e o termo $(-E_a/RT)$ descreve a probabilidade destas tentativas.

O método de Barrett⁷⁶ foi utilizado para calcular a E_a e o fator pré-exponencial (A) para cada uma das reações de polimerização. Este método assume que a reação obedece à cinética de primeira ordem ($n=1$). A Equação 23 é a equação geral da velocidade:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad \text{Equação 23}$$

Nessa equação $k(T)$ é dada pela equação de Arrhenius (Equação 22). $f(\alpha)$ é uma função do grau de conversão e é dado pela Equação 24, na qual n é a ordem da reação ($n=1$, para Método de Barrett), e o grau de conversão α é dado pela Equação 25, na qual H_T é a entalpia de reação total e H é a entalpia de reação em um dado tempo.

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad \text{Equação 24}$$

$$\alpha = \frac{H}{H_T} \quad \text{Equação 25}$$

Utilizando as Equações 23, 24 e 25, a Equação 22 pode ser transformada na Equação 26:

$$k = \frac{dH/dT}{H_T - H} = A e^{-E_a/RT} \quad \text{Equação 26}$$

Ou na forma logarítmica (Equação 27)

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad \text{Equação 27}$$

A representação de $\ln K$ em função de $1/T$ permite determinar a energia de ativação (E_a), a partir do coeficiente angular, e o fator pré-exponencial A , pelo coeficiente linear da reta. A Figura 34 mostra um gráfico de $\ln k$ em função de $1/T$ da amostra que possui fração molar de AOE de 0,5. As extremidades da curva estão relacionadas com o início e o fim da polimerização. A parte central da curva foi utilizada para estimar os parâmetros cinéticos das reações.

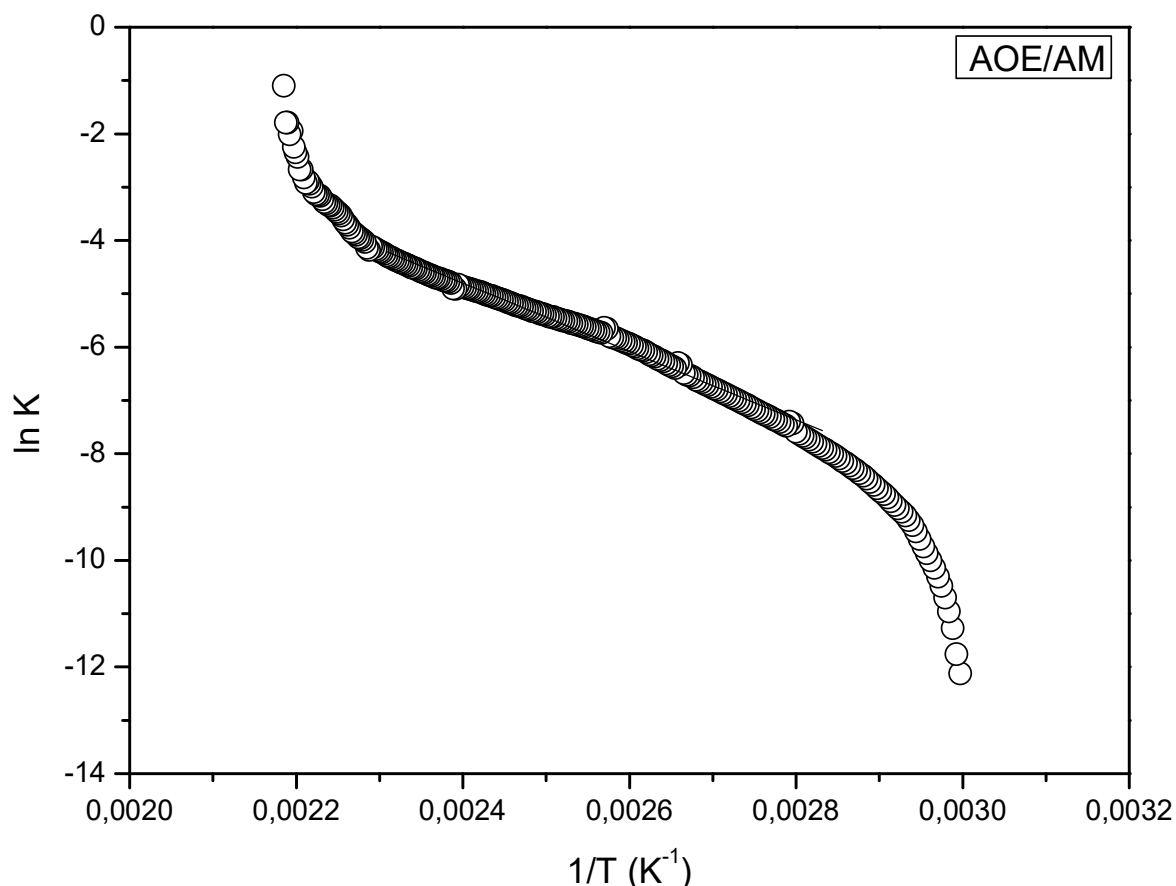


Figura 34 – lnK versus 1/T para a amostra com $X_{AOE}=0,5$.

O coeficiente angular, obtido a partir da regressão linear feita da região linear do gráfico, multiplicado pela constante universal dos gases, fornece a energia de ativação para abertura do anel epóxido. O coeficiente linear dado pela regressão linear nos fornece o logaritmo natural do fator pré-exponencial de Arrhenius.

O sistema com AOE (amostra com $X_{AOE}=0,5$) possui energia de ativação de aproximadamente 53,3 kJ/mol e lnA igual a 10,59.

5.3.2.2. Avaliação do processo de cura do sistema OSE/AM

A Tabela 6 resume a composição das amostras em termos de frações molares dos reagentes (X_{OSE} e X_{AM}). A composição do iniciador TEA foi mantida constante e igual a 4×10^{-3} .

Tabela 6 – Frações molares em termos de X_{OSE} e X_{AM} das amostras.

Amostra	1	2	3	4	5	6	7	8
X_{OSE}	0,1	0,18	0,25	0,33	0,50	0,67	0,75	0,9
X_{AM}	0,9	0,82	0,75	0,66	0,50	0,33	0,25	0,1

Para cada uma dessas amostras, foi obtido um gráfico do fluxo de calor em função da temperatura conforme apresentado na Figura 35. A polimerização epóxido/anidrido é observada pela presença do pico exotérmico, com mínimo próximo a 160 °C. A integração deste pico permite a determinação da entalpia de polimerização em J/g de amostra.

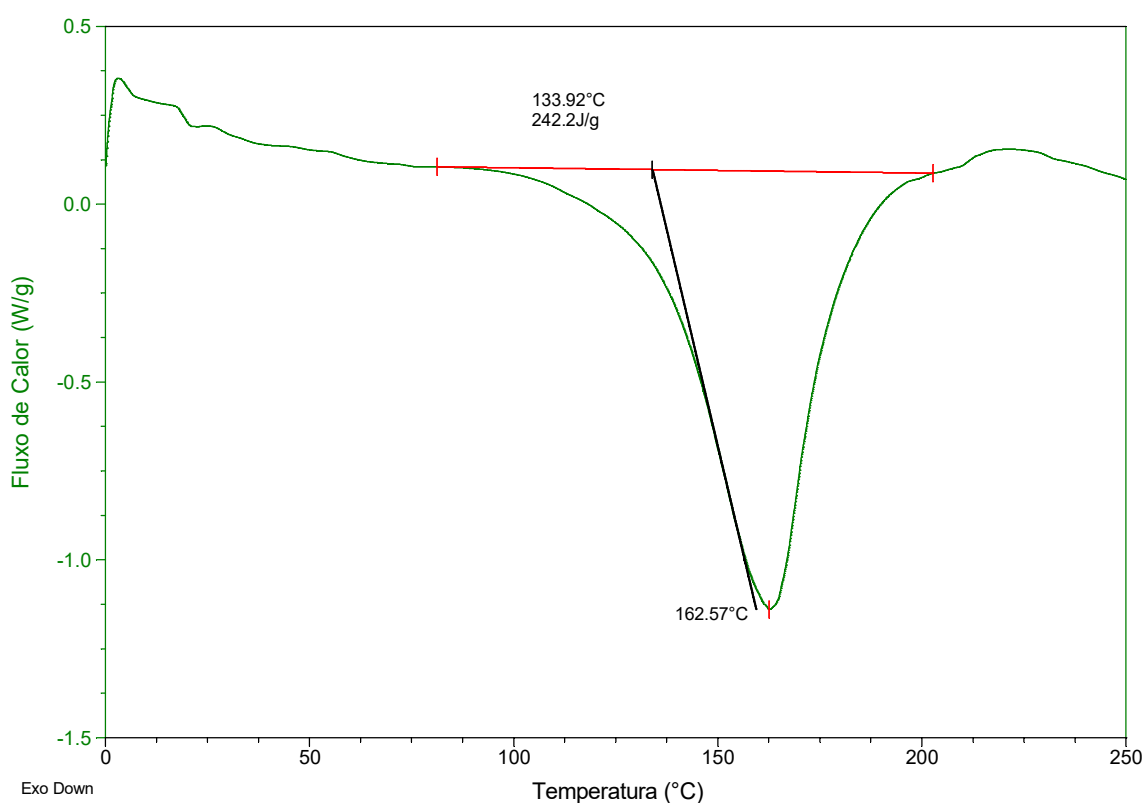


Figura 35 - Fluxo de calor durante a reação (W/g) em função da temperatura (°C) para a reação da Amostra 2 (Tabela 6).

A Figura 36 mostra as entalpias de polimerização (ΔH) obtidas para cada amostra (conforme Tabela 6) em função da fração molar de OSE. De acordo com esse gráfico, os valores experimentais de ΔH iniciam com valores baixos para pequenos valores de X_{OSE} , apresentam um máximo em $X_{OSE}=0,18$ e depois diminuem. Isto sugere que a composição estequiométrica experimental para o sistema estudado (OSE/AM) está próxima de $X_{OSE}=0,18$, a razão molar entre OSE e AM é, aproximadamente, igual a 0,22.

A entalpia máxima obtida para a amostra de fração molar 0,18 tem o valor de 242 J/g de amostra, e quando convertida para equivalente em epóxido fornece o valor de 32,4 kJ/ee. Este valor é semelhante ao obtido para o sistema AOE/AM (33,4 kJ/ee), isto é, o calor liberado em kJ para cada anel epóxido que reage é aproximadamente o mesmo em ambos os sistemas estudados.

Na Figura 36, foram traçadas linhas verticais, as quais correspondem as frações críticas de gelificação, X_{c1} e X_{c2} , de acordo com a teoria de Flory. A fração crítica de gelificação dada pela teoria de Flory coincide com a fração molar experimental mais próxima da estequiométrica.

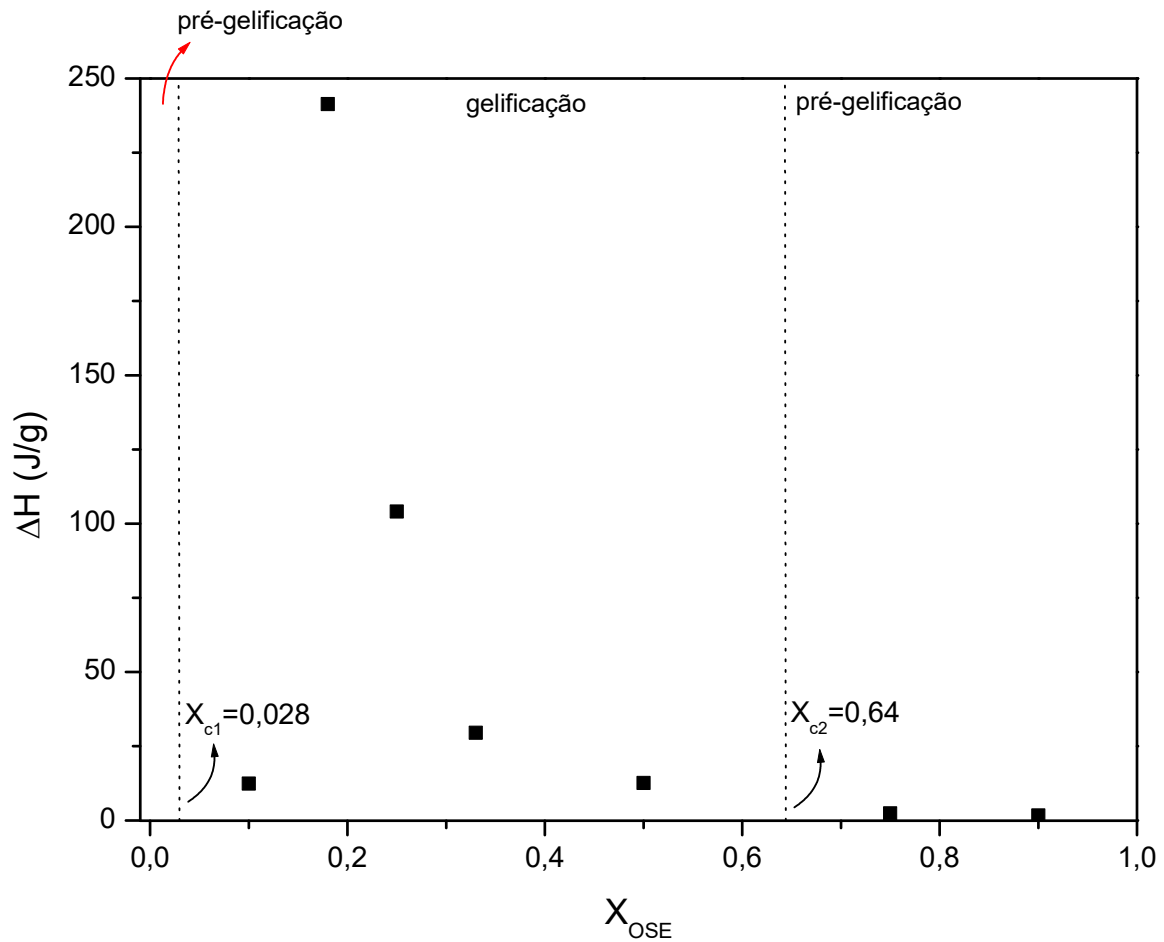


Figura 36 – Entalpias de polimerização (ΔH) em função da fração molar de X_{OSE} .

De acordo com o método de Barrett⁷⁶, descrito na seção anterior, foi traçado um gráfico que relaciona $\ln k$ versus o inverso da temperatura da amostra $X_{OSE}=0,18$, demonstrado na Figura 37. De forma análoga, foi traçada uma regressão linear da região central da curva.

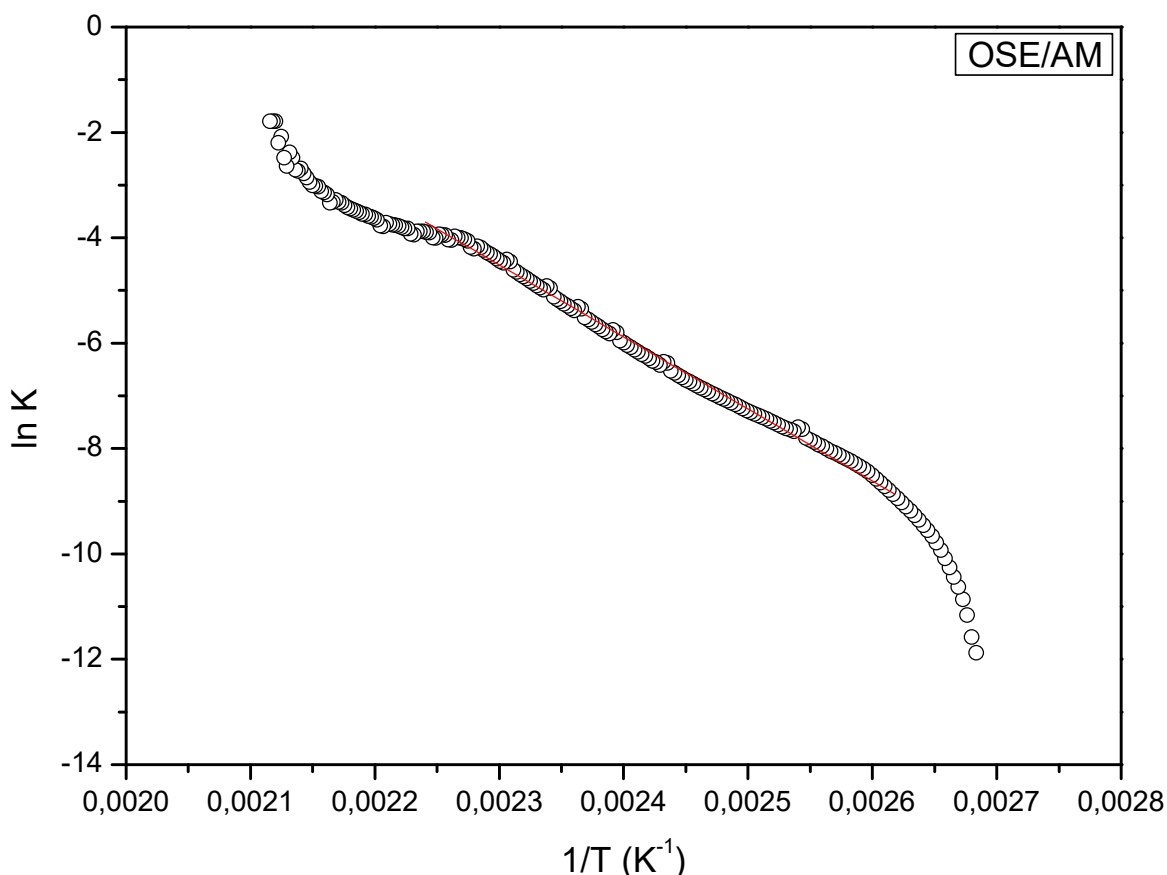


Figura 37 – $\ln k$ versus $1/T$ para a amostra com $X_{OSE}=0,18$.

A regressão linear apresenta um coeficiente angular igual a 13668,37, que quando multiplicado pela constante universal dos gases fornece a E_a da reação no valor de 113,6 kJ/mol. O coeficiente linear obtido é igual a 26,92 e é referente ao logaritmo natural do fator pré-exponencial de Arrhenius.

5.3.2.3. Comparação dos valores de E_a e $\ln A$ para os sistemas em estudo

Pelo método de Barrett foram calculados os valores de E_a e $\ln A$ para os sistemas AOE/AM e OSE/AM e os respectivos parâmetros cinéticos obtidos são:

$E_a=53,3$ kJ/mol e $\ln A=10,59$ para AOE/AM (amostra $X_{AOE}=0,5$)

$E_a=113,6$ kJ/mol e $\ln A= 26,92$ para OSE/AM (amostra $X_{OSE}=0,18$)

Comparando-se os valores de energia de ativação obtidos para os dois sistemas em estudo (AOE/AM e OSE/AM), observa-se que a energia de ativação

para o sistema OSE/AM é maior. OSE requer uma energia maior para ocorrer, isto é, OSE é menos reativo que AOE sob as mesmas condições de reação. Na molécula de OSE anéis epóxido estão menos disponíveis, espacialmente, devido ao tamanho e arranjo tridimensional da molécula do óleo de soja epoxidado (impedimento estérico). A temperatura de vale para o sistema OSE/AM é mais alta (162,57°C) do que a temperatura do vale do sistema AOE/AM (134,09°C) e isto é diretamente ligado ao maior valor de energia de ativação.

O fator pré-exponencial para o sistema OSE/AM é maior que valor obtido para o sistema AOE/AM. O fator pré-exponencial de Arrhenius está ligado à frequência de colisões durante a reação, o que, corroborado a maior energia de ativação apresentada pelo sistema OSE/AM, demonstra que as moléculas necessitam maior frequência de colisões no sistema OSE/AM para que a reação ocorra (sendo esta a reação mais dificultada).

5.3.3. Estudo da relação entre E_a e $\ln A$ de sistemas com variação do número de insaturações

Os ácidos graxos presentes nos óleos vegetais diferem no número e posição de suas ligações duplas ou, dependendo do ácido graxo presente, no tipo de grupos funcionais. As propriedades químicas, físicas, térmicas e mecânicas dos polímeros vêm sendo investigadas como uma função da composição dos óleos vegetais.

Em estudos realizados anteriormente em nosso laboratório, foram feitas correlações entre as E_a e $\ln A$ das reações de polimerização, utilizando diferentes ésteres metílicos de óleos vegetais.⁷⁷ Foram estudadas as reações de polimerização a partir do oleato de metila epoxidado (OME – obtido a partir da reação de esterificação do ácido oleico e posterior epoxidação do oleato obtido), do metil-éster do óleo de girassol epoxidado (MEOGE – obtido pela reação de transesterificação do óleo de girassol e posterior epoxidação) e do metil-éster do óleo de linhaça epoxidado (MEOLE – obtido através da reação de transesterificação do óleo de linhaça e posterior epoxidação). O OME possui apenas uma insaturação, enquanto que o MEOGE possui em abundância o metil-éster derivado do ácido linoleico, o qual possui 2 insaturações, já o MEOLE é majoritariamente o metil-éster derivado do ácido linolênico (3 insaturações).

As E_a e $\ln A$ foram determinadas de forma análoga a citada anteriormente neste capítulo e constam na Tabela 7. Nesta tabela estão inseridos também os valores obtidos para o sistema em estudo neste trabalho, com sistema óleo de soja epoxidado (4,5 insaturações em média) e ácido oléico epoxidado (1 insaturação).

Tabela 7 – Comparação das E_a e $\ln A$ dos sistemas presentes no artigo citado (polimerização com OME, MEOGE, MEOLE) e os sistemas desta tese.⁷⁷

<i>Sistema do artigo citado</i>	<i>E_a (kJ/mol)</i>	<i>$\ln A$</i>	<i>Número de insaturações</i>
OME/AN/TEA	298	74,5	1
MEOGE/AN/TEA	216	53,1	2
MEOLE/AN/TEA	136	31,9	3
Sistema desta tese	E_a (kJ/mol)	$\ln A$	Número de insaturações
AOE/AM	53,3	10,59	1
OSE/AM	113,6	26,92	4,5

Muitos autores têm demonstrado a dependência da Energia de Ativação com variáveis experimentais, tais como: tamanho e distribuição das partículas, presença de impurezas, razão de aquecimento; portanto é importante o estudo das relações entre observáveis experimentais com propriedades intrínsecas de cada material.⁷⁸ Por outro lado, foi experimentalmente observado que, para processos similares ou para uma dada reação sob condições experimentais variadas, o logaritmo do fator pré-exponencial e a energia de ativação tendem a ser relacionados em forma linear.⁷⁹ Esta relação é conhecida como “efeito da compensação cinética”, o qual diz que, para qualquer variação na energia de ativação, originária de alterações experimentais, uma correspondente variação no fator pré-exponencial também ocorre e pode ser matematicamente expressa por:⁷⁹⁻⁸²

$$\ln A = a + bE_a \quad \text{Equação 28}$$

na qual a e b são características do sistema em estudo. Esta relação linear pode ser associada à equação de Arrhenius pela equação 29:

$$\ln A = \ln K_{iso} + \frac{E_a}{RT_{iso}}$$

Equação 29

na qual K_{iso} é a constante de velocidade isocinética e T_{iso} a temperatura isocinética.⁷² Há controvérsias quanto ao significado da T_{iso} , a qual pode caracterizar a temperatura inicial da reação; ou ser a temperatura na qual as velocidades relativas a um grupo de reações relacionadas ou simultâneas sofrem uma inversão; ou a temperatura na qual a constante de velocidade, para toda série de reações apresentar o mesmo valor.⁸³⁻⁸⁴

Na Figura 38 é apresentado um gráfico com os valores de E_a e $\ln A$ apresentados na Tabela 7.

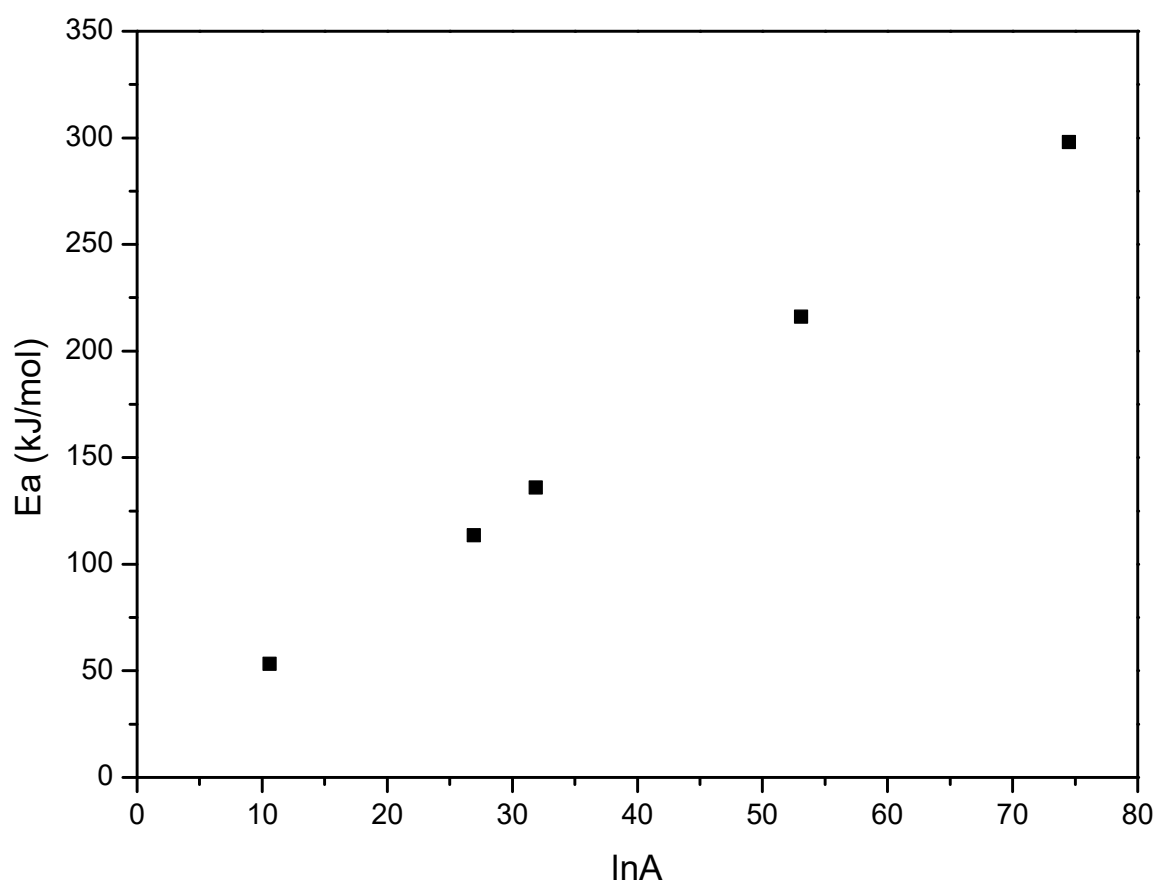


Figura 38 - Estudo da compensação entre $\ln A$ e E_a entre espécies oriundas de diferentes óleos vegetais e ácidos graxos (conforme Tabela 7).

Uma boa correlação linear é obtida entre estes parâmetros, sugerindo uma compensação da energia de ativação em relação às condições de frequência de interação entre as espécies ativas dos reagentes.

É observado que a menor E_a é apresentada pelo sistema AOE/AM e isto se deve ao fato de a insaturação estar bastante disponível. Comparando-se a E_a dos sistemas AOE/AM e OME/AN/TEA observa-se que a E_a é a menor para o sistema AOE/AM e a E_a é a maior para o sistema OME/AN/TEA, e isto se deve ao fato de que o AOE apresenta maior reatividade que o OME, este último mais estável, necessitando de maior E_a para que a reação ocorra.⁴²

O valor da E_a do sistema OSE/AM (a matéria-prima possui 4,5 insaturações) é bem próxima do valor para o sistema MEOLE (o qual possui em abundância ácidos graxos com três insaturações). Os sistemas apresentam altos valores para E_a , pois são moléculas grandes, com importante efeito estérico, o qual dificulta a reação, necessitando de mais energia para que ocorra.

5.4. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS POLÍMEROS

Neste capítulo serão abordados os resultados obtidos até o momento referente aos quatro polímeros sintetizados, são eles: AOE/AM, AOE/AM/AP, OSE/AM e OSE/AM/AP.

5.4.1. Estudo das propriedades térmicas – DSC

Na Figura 39 são apresentados as curvas de DSC para as amostras sintetizadas com AOE. Estas curvas são caracterizadas por uma transição vítrea. A amostra AOE/AM apresentou uma transição vítrea em aproximadamente $-47,45^{\circ}\text{C}$, enquanto que para a amostra AOE/AM/AP a transição vítrea ocorre em torno de $-48,06^{\circ}\text{C}$. A adição de AP a estrutura do polímero não afeta na temperatura de transição vítrea dos materiais.

Os polímeros, conforme esperado, não apresentam temperatura de fusão, sugerindo se tratar de polímeros completamente amorfos.⁴²

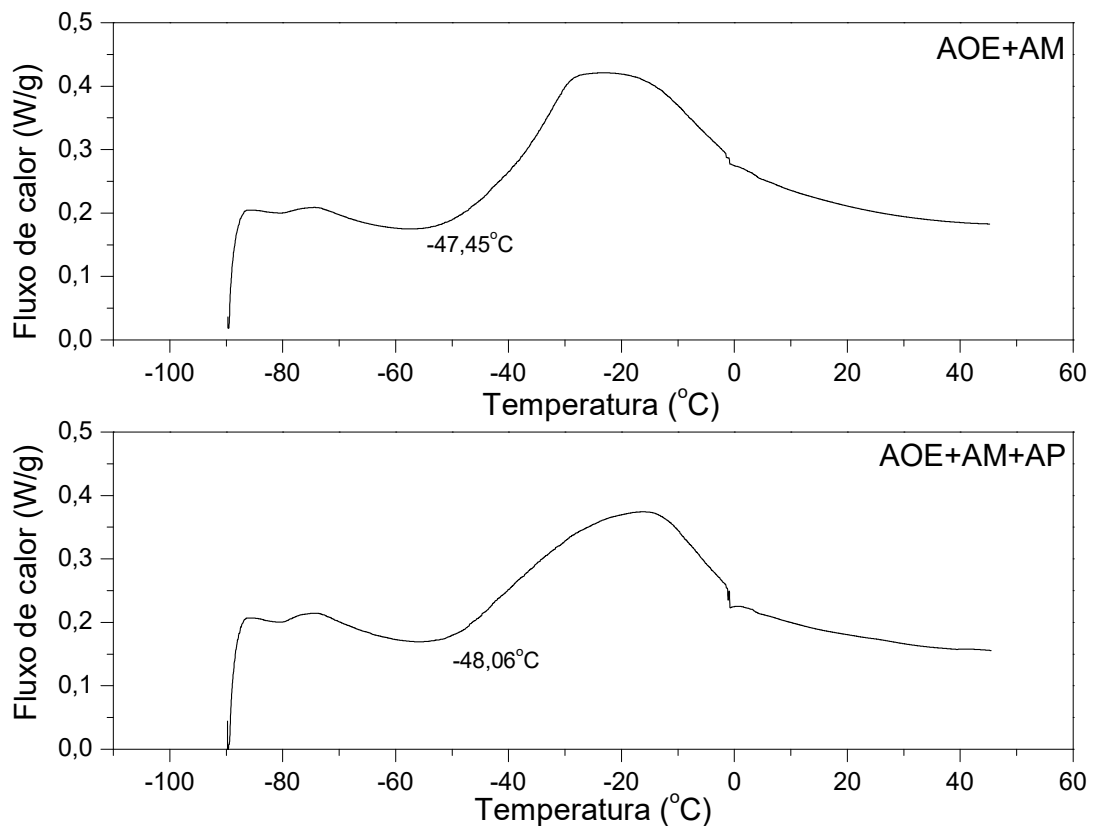


Figura 39 – Termogramas de DSC das amostras sintetizadas com AOE.

Na Figura 40 estão apresentados os termogramas de aquecimento em DSC para as amostras sintetizadas com OSE. Analogamente ao sistema anterior, os termogramas são caracterizados por uma transição vítrea. A amostra OSE/AM apresentou uma transição vítrea em aproximadamente $-48,47^{\circ}\text{C}$, enquanto que para a amostra OSE/AM/AP a transição vítrea ocorre em torno de $-50,41^{\circ}\text{C}$. Os resultados foram semelhantes aos já discutidos para o sistema contendo ácido oleico epoxidado, isto é, a adição de AP não afeta a significativamente a temperatura de transição vítrea.

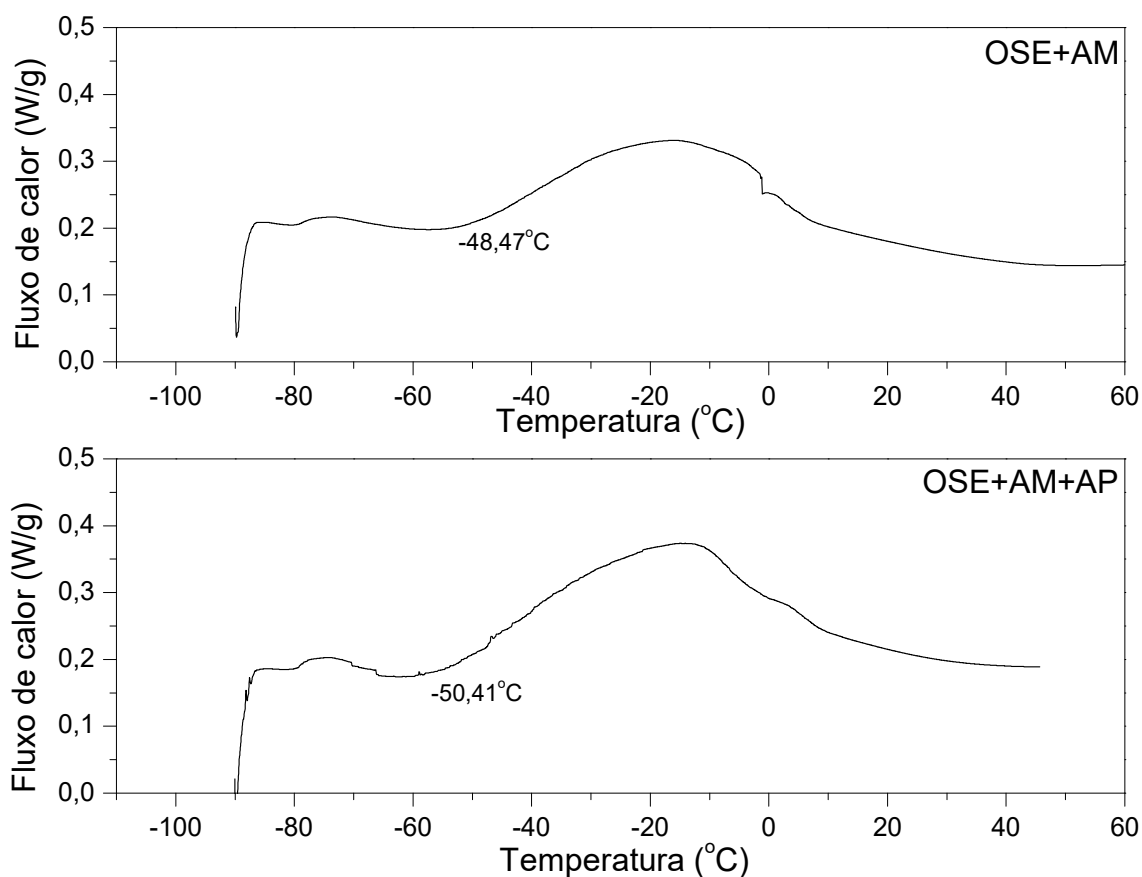


Figura 40 – Termogramas de DSC das amostras: a) OSE/AM e b) OSE/AM/AP.

Na Tabela 8 estão demonstradas as temperaturas de transição vítrea apresentada por cada uma das amostras citadas.

Tabela 8 – Temperatura de transição vítrea para as amostras sintetizadas.

<i>Amostra</i>	<i>T_g (°C)</i>
AOE/AM	-47,45
AOE/AM/AP	-48,06
OSE/AM	-48,47
OSE/AM/AP	-50,41

5.4.2. Estudo das propriedades térmicas – TGA

Nas Figuras 41 a 44 são apresentados as análises termogravimétricas do materiais de partida sob atmosfera inerte: anidrido maleico, anidrido piromelítico, ácido oleico epoxidado e óleo de soja epoxidado, respectivamente.

O anidrido maleico (Figura 41) apresenta dois processos de degradação principais, com taxa máxima de degradação em 101,25 e 152,72°C.

O anidrido piromelítico (Figura 42) apresenta duas degradações, uma delas antes de 100°C que é devido a perda de água adsorvida pelos cristais do anidrido, e a outra degradação em aproximadamente 304°C.

O ácido oleico epoxidado (Figura 43) e o óleo de soja epoxidado (Figura 44) possuem uma degradação importante, com taxa máxima de degradação em aproximadamente 397°C e 405°C, respectivamente. Estes dados estão resumidos na Tabela 9.

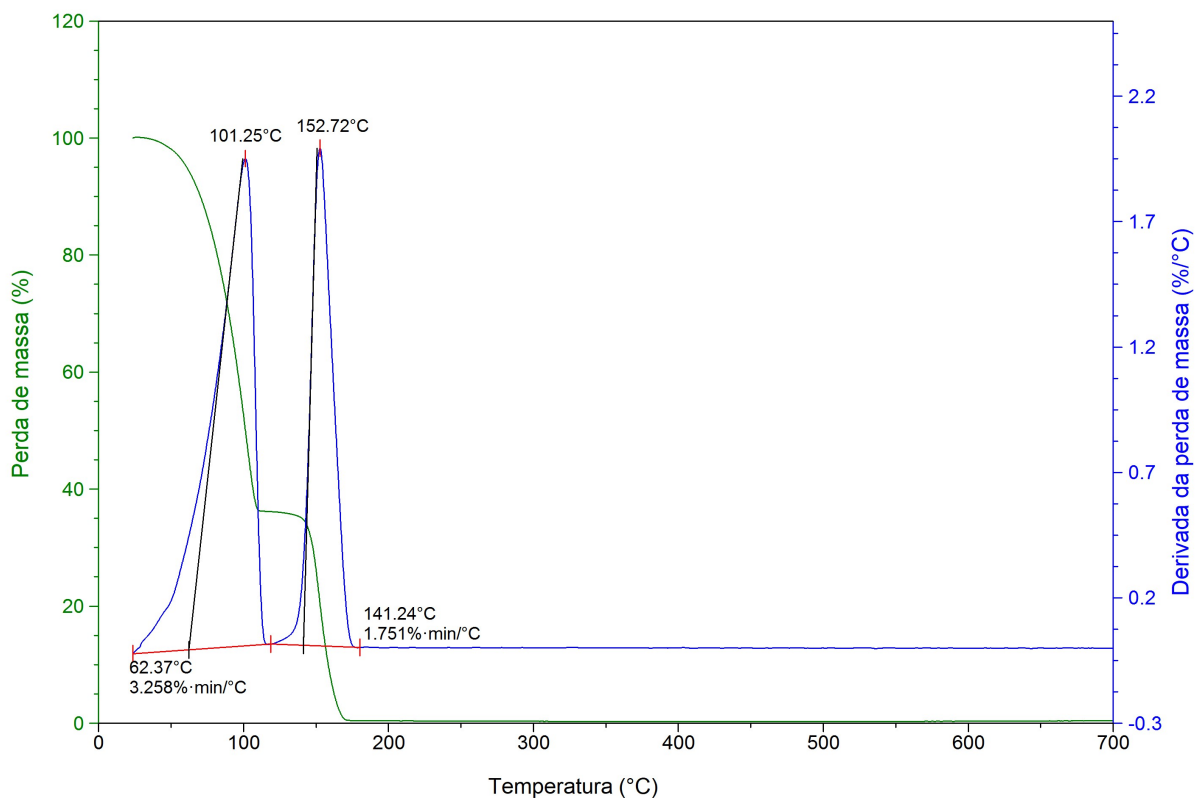


Figura 41– Termograma para o anidrido maleico sob N₂.

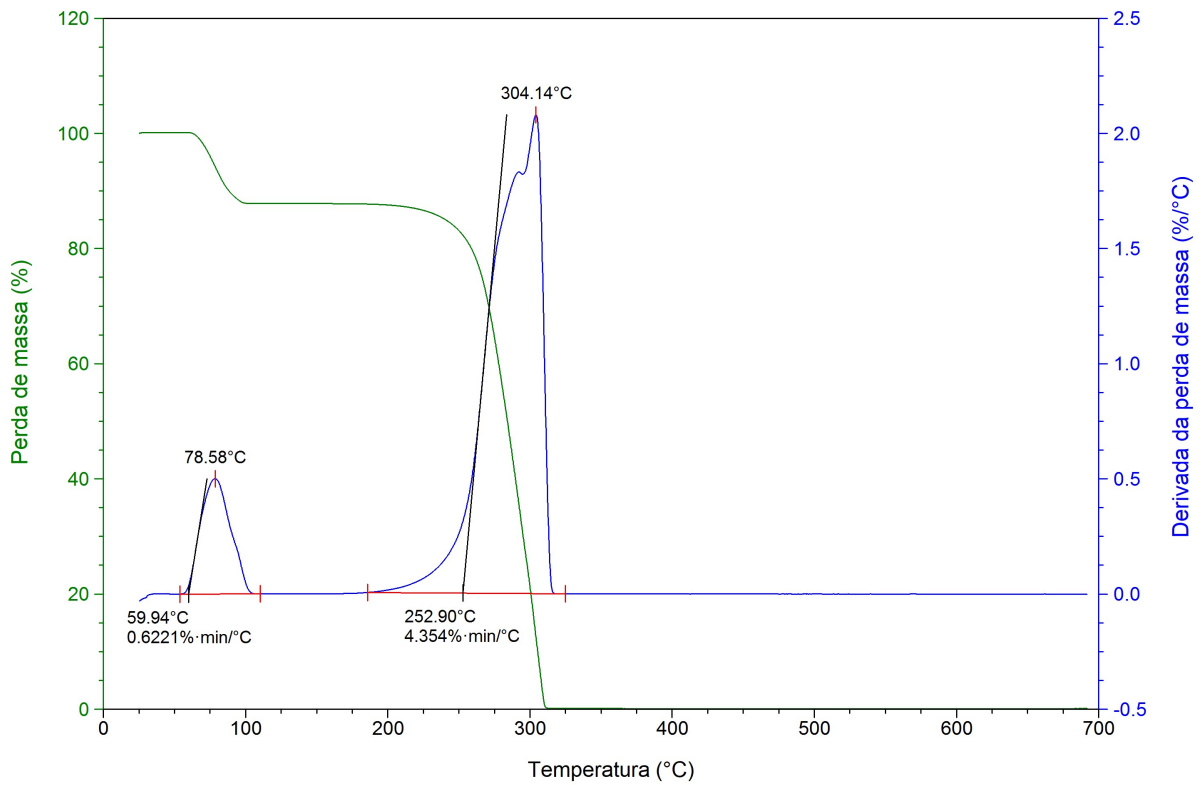


Figura 42 – Termograma para o anidrido piromelítico sob N₂.

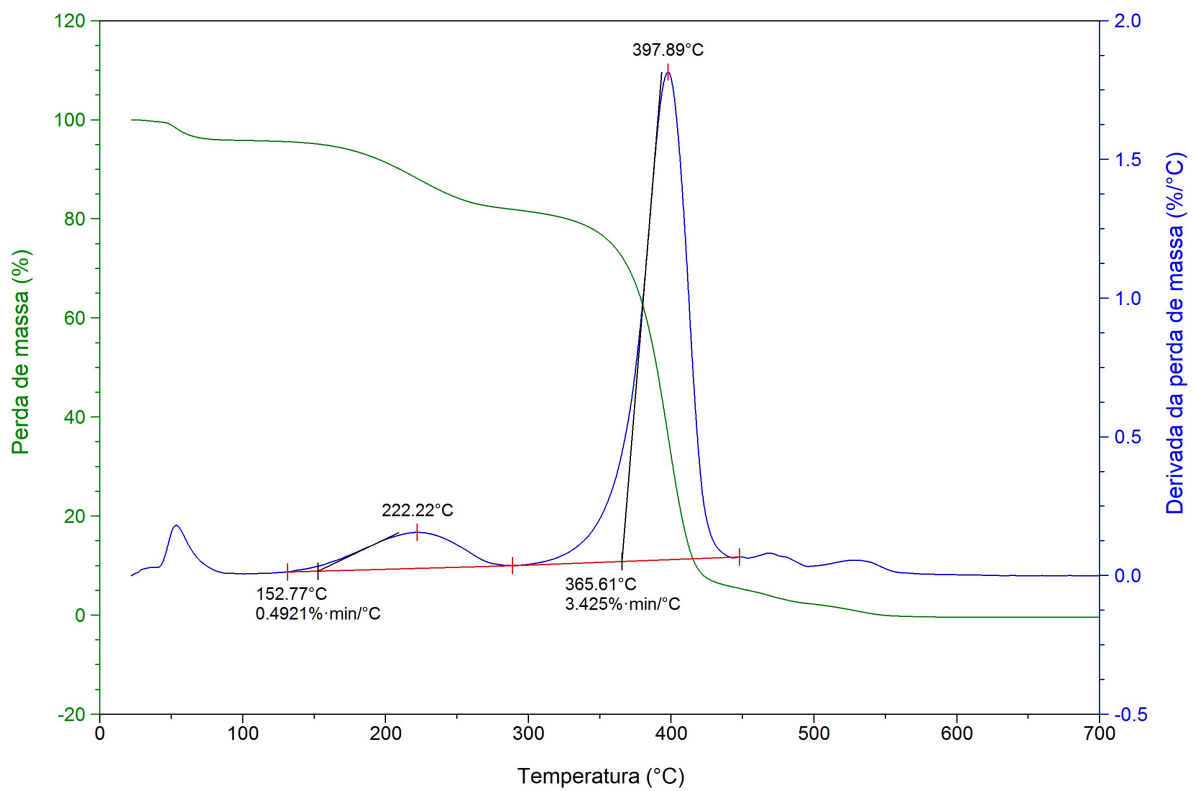


Figura 43 – Termograma do ácido oleico epoxidado sob N₂.

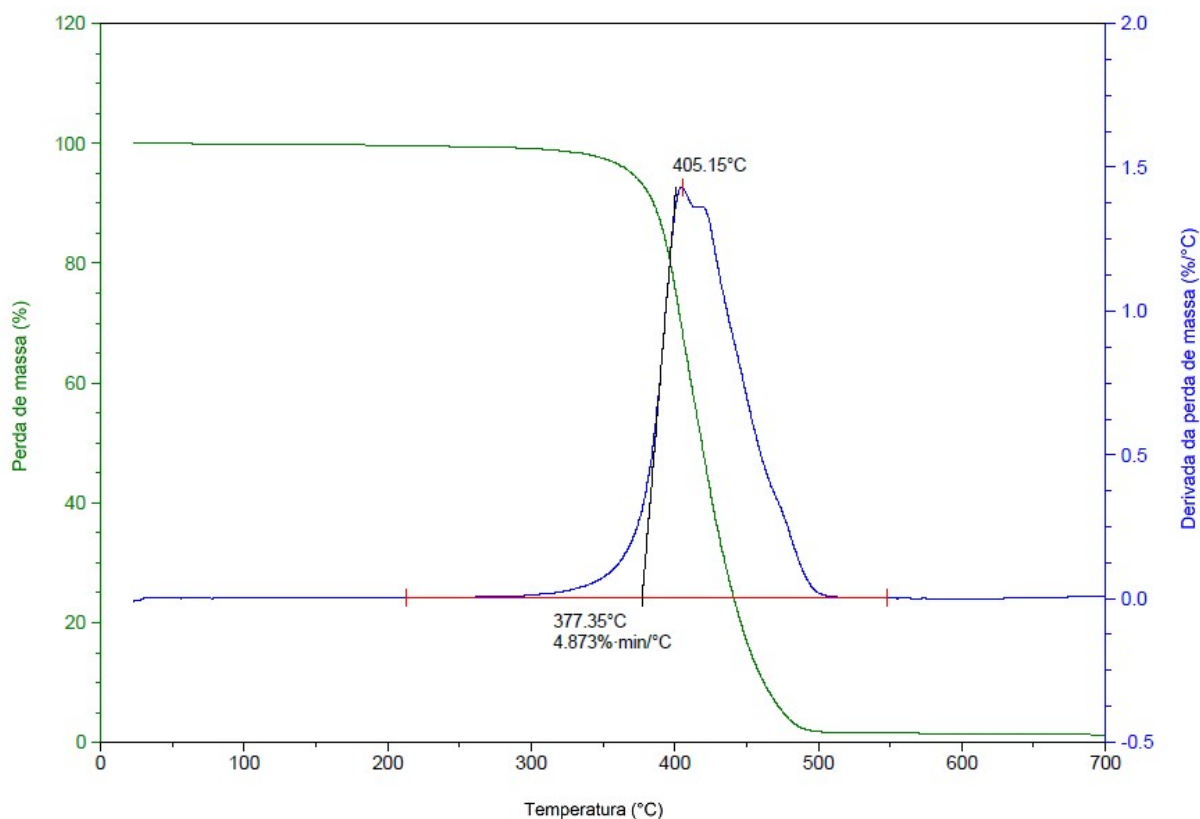


Figura 44 – Termograma do óleo de soja epoxidado sob N₂.

Tabela 9 – Temperatura de taxa máxima de degradação das matérias-primas utilizadas na síntese dos polímeros.

<i>Matéria-prima</i>	<i>T</i> _{1ª degradação} (°C)	<i>T</i> _{2ª degradação} (°C)
Anidrido maleico	101,2	152,7
Anidrido piromelítico	78,6	304,1
Ácido oleico epoxidado	222,2	397,9
Óleo de soja epoxidado	405,1	-

Na Figura 45 estão apresentadas as curvas termogravimétricas das amostras AOE/AM e AOE/AM/AP, com a primeira derivada das curvas em relação à temperatura. Nestes gráficos é observado que uma pequena porção de amostra é perdida em torno de 150°C, e para ambos os sistemas a taxa máxima de

degradação é obtida em aproximadamente 398°C. Em ambas as amostras não são observadas as degradações características dos anidridos isolados, o que sugere que não há anidrido em excesso, e ainda que todo anidrido utilizado está incorporado à cadeia polimérica.

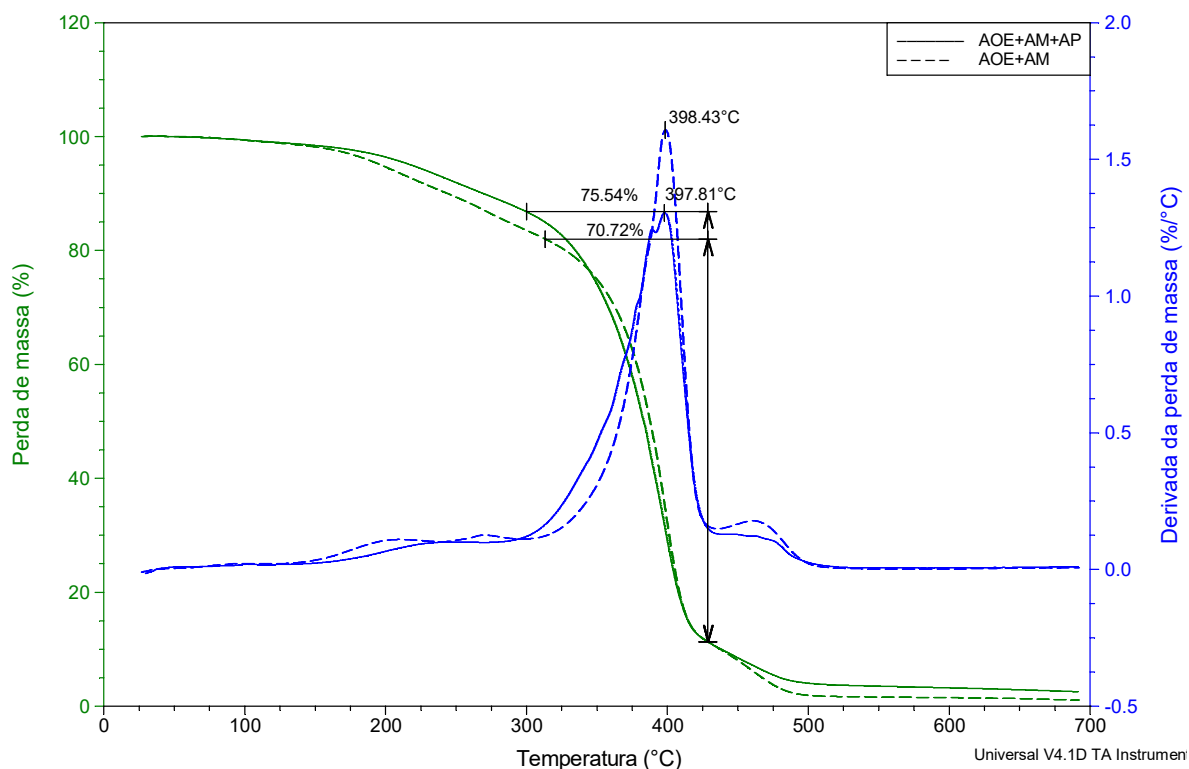


Figura 45 – Termograma e primeira derivada com relação à temperatura das amostras sintetizadas com AOE.

As análises termogravimétricas dos polímeros OSE/AM e OSE/AM/AP estão apresentadas na Figura 46. Em ambas as análises são observadas uma pequena degradação entre 200 e 210°C e uma degradação de maior importância em aproximadamente 420°C. Nestes termogramas, conforme esperado, não é observado a degradação característica dos anidridos utilizados, sugerindo a ocorrência da reação de polimerização e a devida inserção dos anidridos nas cadeias poliméricas.

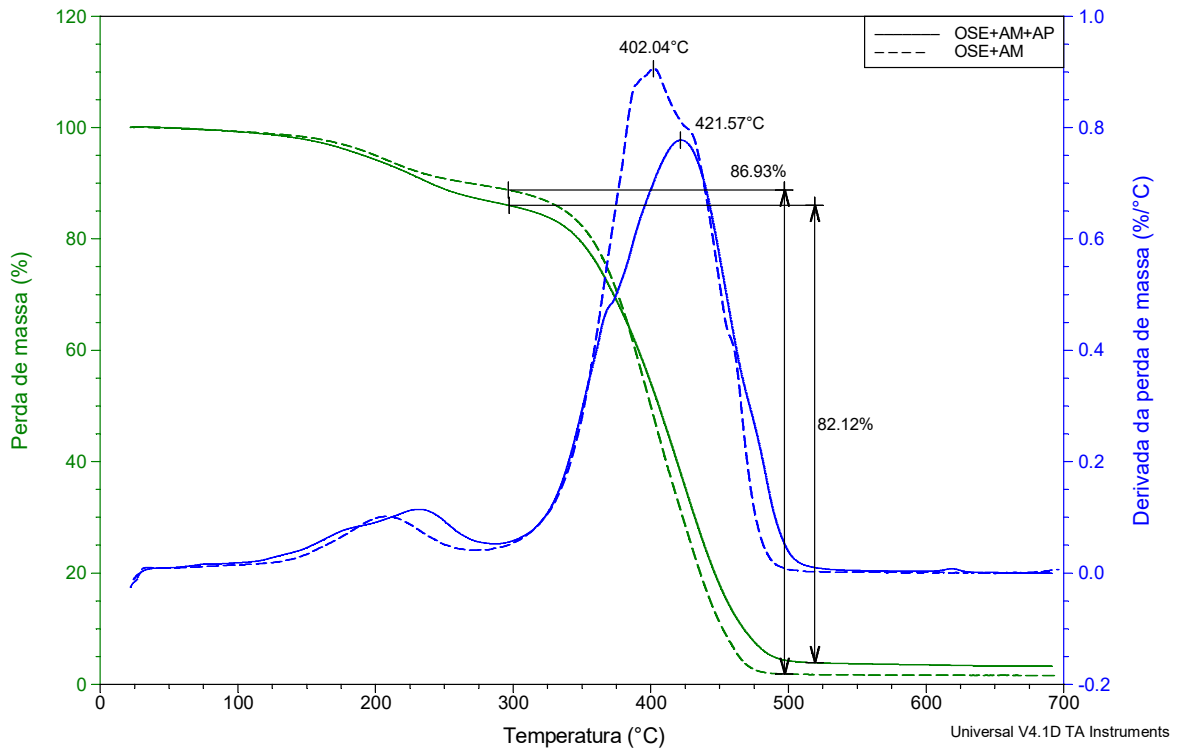


Figura 46 – Termograma e primeira derivada com relação a temperatura das amostras sintetizadas com OSE.

O estudo cinético da degradação térmica foi feito utilizando o método diferencial de Freeman-Carroll⁸⁵⁻⁸⁸, o qual não requer o conhecimento do mecanismo de decomposição. De acordo com este método, a cinética da reação de decomposição $A_{(sólido)} \rightarrow B_{(sólido)} + C_{(gás)}$ pode ser descrito pelas equações 30 e 31:

$$\ln \left(\beta \frac{d\alpha}{dT} \right) = \ln[Af(\alpha)] - \frac{E}{RT} = \ln k \quad \text{Equação 30}$$

$$\alpha = (\Delta w / \Delta w_f) = (w_o - w) / (w_o - w_f) \quad \text{Equação 31}$$

na qual, α é a perda de massa relativa, β é a taxa de aquecimento ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$), $f(\alpha)$ é uma função de α , E_a é a energia de ativação (kJ/mol), A é o fator pré-exponencial (s^{-1}) e R a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J}/\text{K}\cdot\text{mol}$) e w_0 é a massa inicial, w é a massa a uma temperatura T e w_f é a massa final.

Nas Figuras 47 e 48 estão traçados gráficos que relacionam $\ln K$ versus $1/T$ referentes às amostras contendo AOE e OSE, respectivamente. O coeficiente angular da parte linear destas curvas permite determinar a energia de ativação para cada processo de degradação em cada amostra, bem como o coeficiente linear permite determinar o fator pré-exponencial. Estes dados estão descritos na Tabela 10.

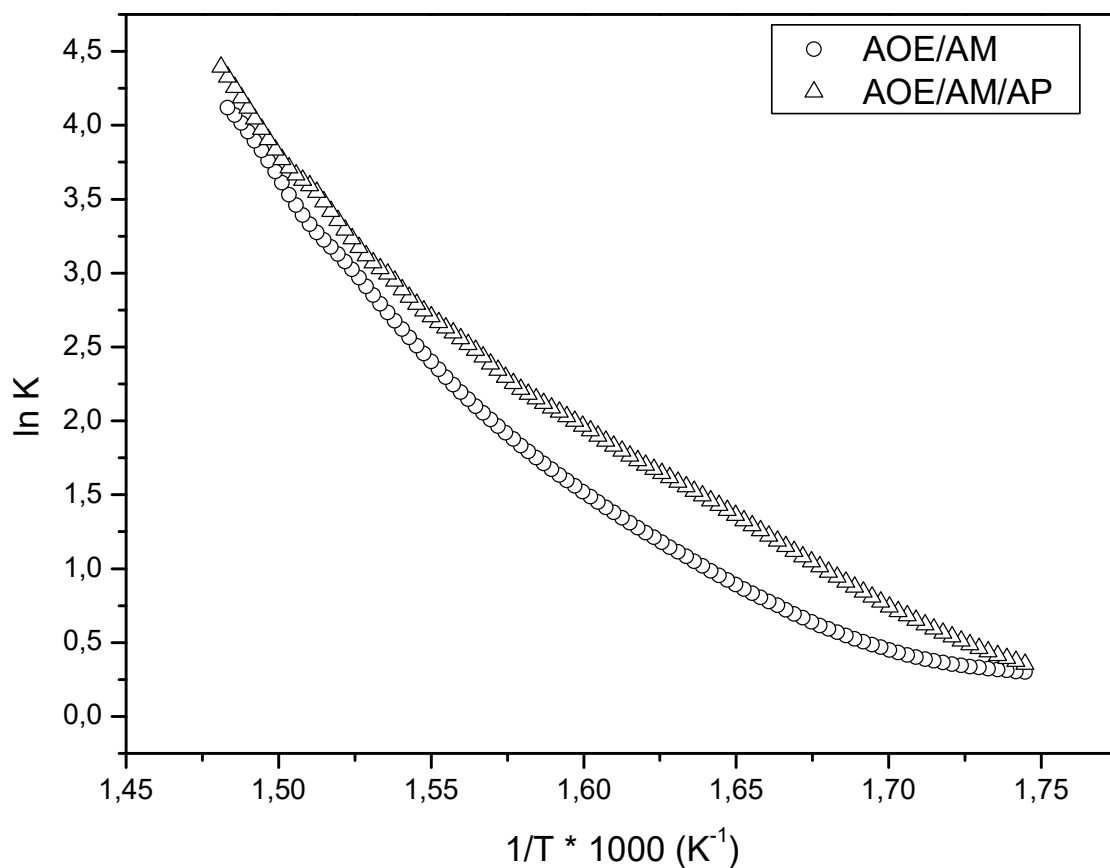


Figura 47 – $\ln K$ versus $1/T$ para o processo de degradação das amostras AOE/AM e AOE/AM/AP.

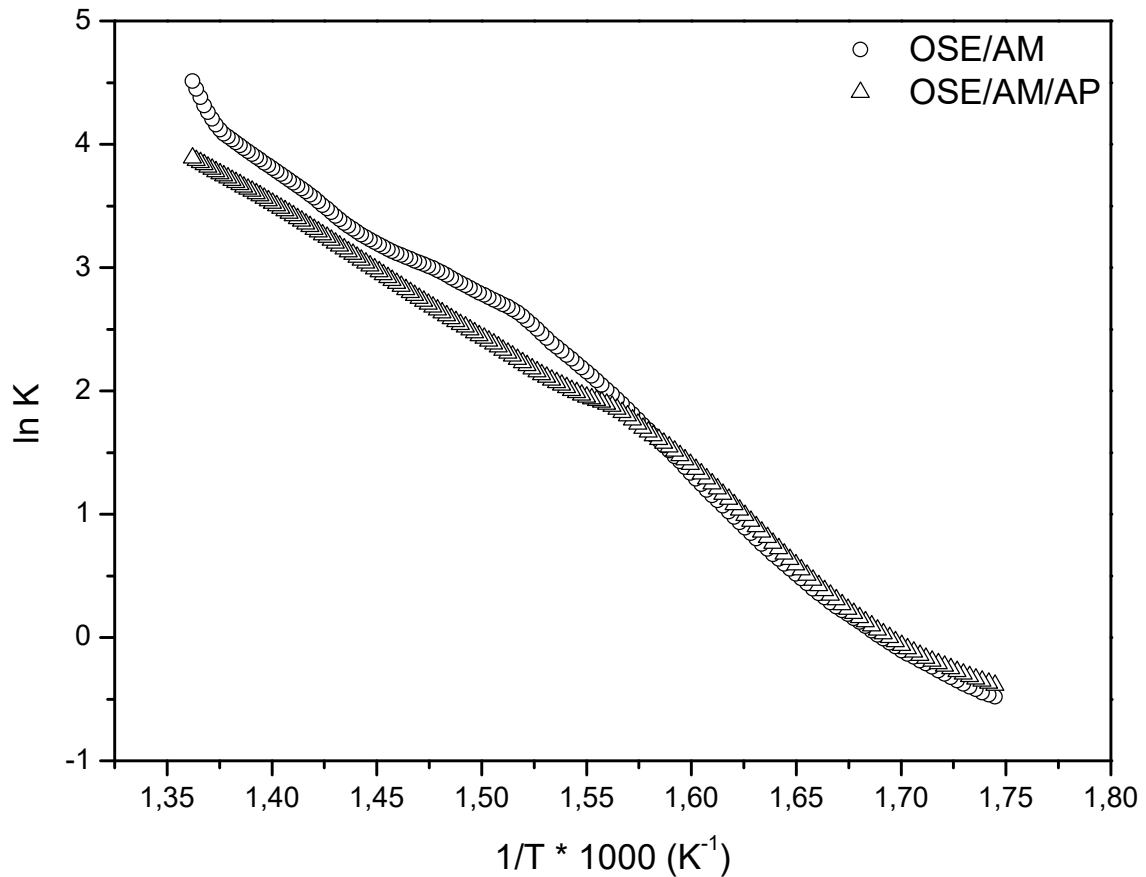


Figura 48 – ln K versus 1/T para o processo de degradação das amostras OSE/AM e OSE/AM/AP.

As curvas ln K versus 1/T para o processo de degradação dos sistemas utilizando AOE apresentam comportamento contínuo (Figura 47), enquanto que as curvas apresentadas pelo sistema OSE parecem ter 2 ou mais processos de degradação envolvidos, observado pela mudança na inclinação da curva durante cada processo (Figura 48). A presença de E_a diferentes em OSE se justifica pela existência de diferentes ácidos graxos neste sistema, enquanto que no sistema AOE há apenas um ácido graxo envolvido.

Tabela 10 – Energia de ativação para a degradação térmica das amostras

<i>Amostra</i>	Ea_1 (J/mol)	lnA_1 (u.a.)	Ea_2 (J/mol)	lnA_2 (u.a.)	Ea_3 (J/mol)	lnA_3 (u.a.)
AOE/AM	101,2	21,01	-	-	-	-
AOE/AM/AP	103,8	21,99	-	-	-	-
OSE/AM	121,0	24,66	69,0	15,24	103,8	21,28
OSE/AM/AP	124,5	25,33	89,4	18,56	-	-

Os resultados indicam que as amostras sintetizadas a partir de OSE apresentam, para a degradação térmica, Ea maiores quando comparadas as amostras sintetizadas com AOE. Este resultado sugere que as amostras sintetizadas com OSE apresentam maiores forças de atração intermolecular (devido ao arranjo tridimensional formado por essa molécula complexa), aumentando a energia necessária para a degradação. Uma boa relação linear é observada entre lnA e Ea (Figura 49), sugerindo que o processo degradativo das amostras apresenta um efeito de compensação.

As amostras sintetizadas utilizando AP em sua composição apresentaram valores discretamente maiores, quando comparadas as amostras sintetizadas sem este reagente, isto sugere que a inserção de AP aumenta a reticulação entre as cadeias poliméricas formadas, agindo assim como um agente reticulante na reação de polimerização.

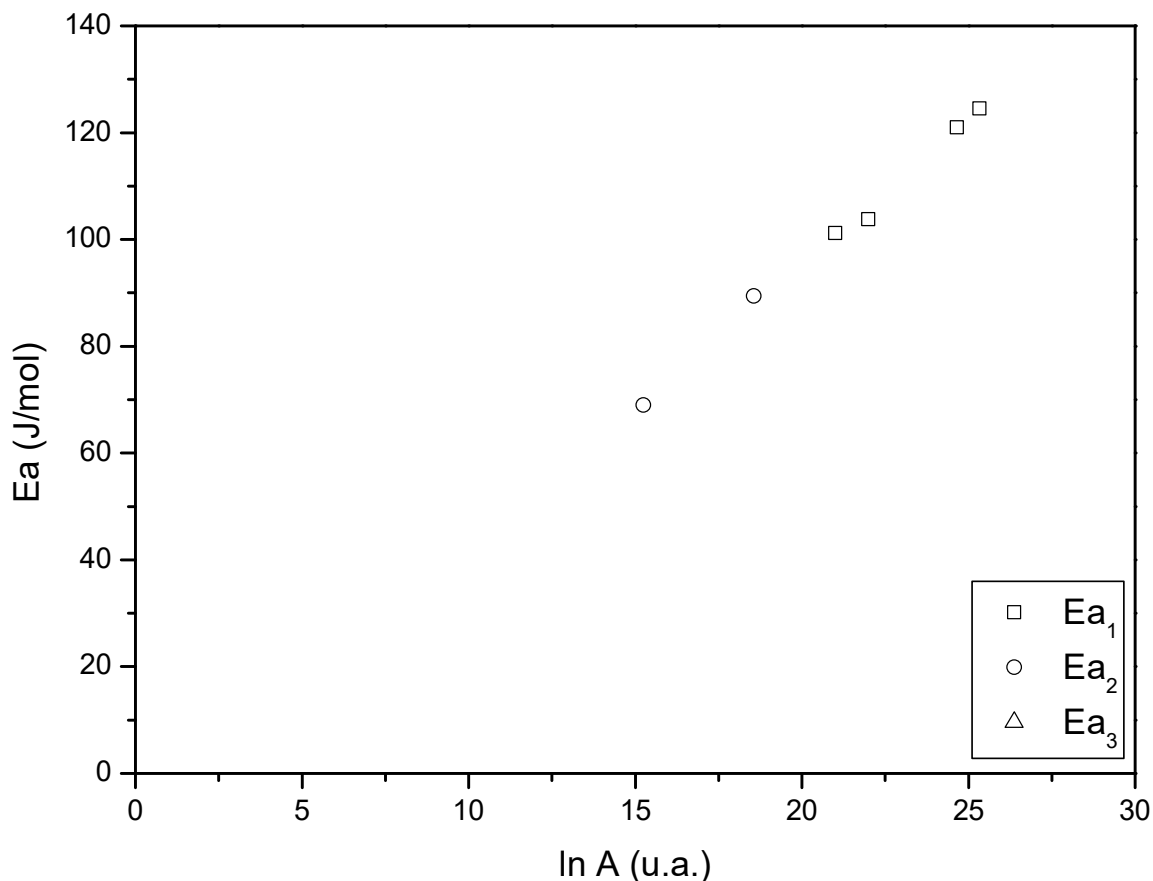


Figura 49 - Estudo da compensação entre $\ln A$ e E_a , no estudo do processo de degradação das amostras.

5.4.3. Estudo das propriedades químicas dos polímeros

Nas Figuras 50 e 51 estão apresentados os espectros de infravermelho com Transformada de Fourier dos polímeros sintetizados. Em ambos os espectros, foram observadas absorções características de deformação C-H entre 3000 e 2850 cm^{-1} . Uma pequena absorção acima de 3400 cm^{-1} , característica da ligação -OH indica a presença desses grupamentos após término da reação. Este fato pode ser explicado como o início/fim de cadeia polimérica, na qual ficam grupos OH não reagidos.⁴²

Para anidridos são esperadas duas bandas de estiramento referente às carbonilas em 1820 e 1760 cm^{-1} , aproximadamente.⁴² Estas duas bandas não são observadas nos espectros obtidos para os polímeros, evidenciando a incorporação dos anidridos na cadeia polimérica. Uma banda de absorção intensa em 1750 cm^{-1} é característica de deformação axial da ligação C=O de ésteres alifáticos.³ Bandas características da ligação C-O são observadas entre 1300 e 1100 cm^{-1} . A ligação

C=C, característica de anéis aromáticos (presentes em AP), é observada pela presença de uma pequena banda entre 1500 e 1600cm^{-1} . As bandas de deformação angular C-H fora do plano do anel aromático presente em AP é observado entre 670 e 900cm^{-1} . Estas observações demonstram a inserção de AP ao sistema polimérico.

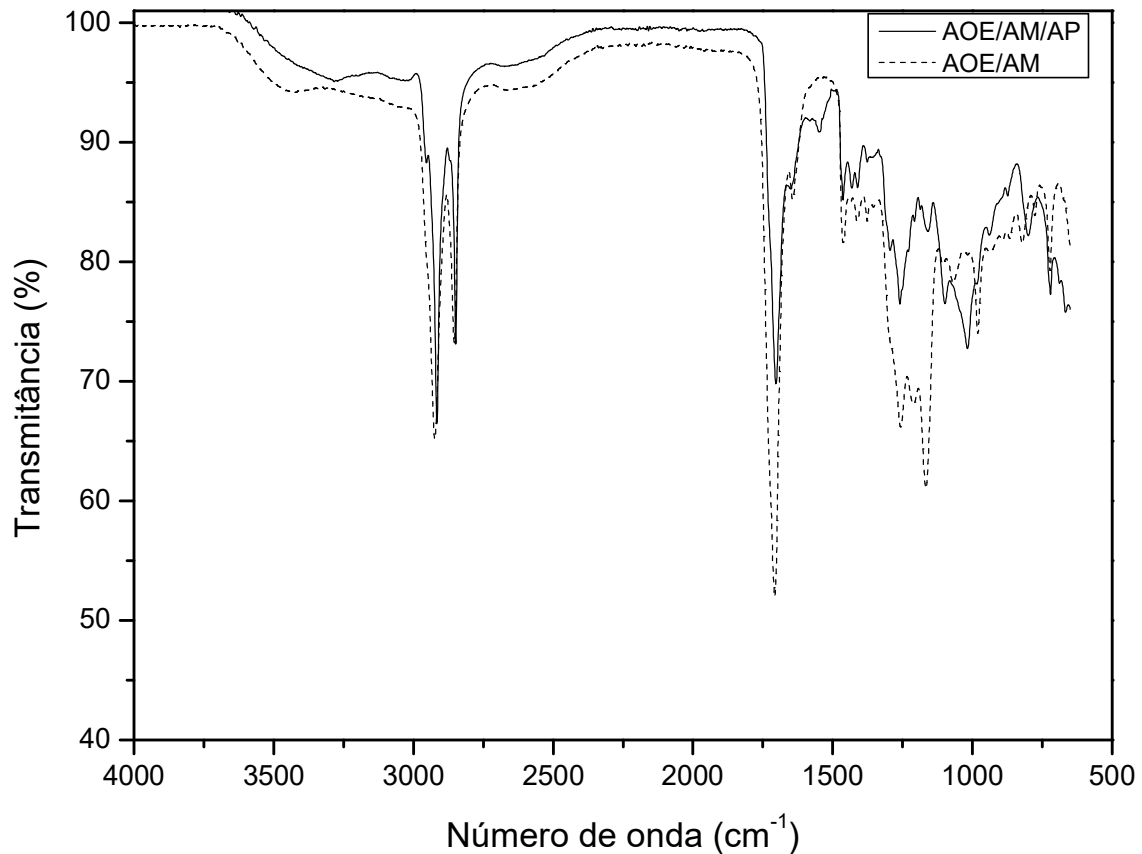


Figura 50 – Espectro de infravermelho com Transformada de Fourier dos polímeros: AOE/AM e AOE/AM/AP.

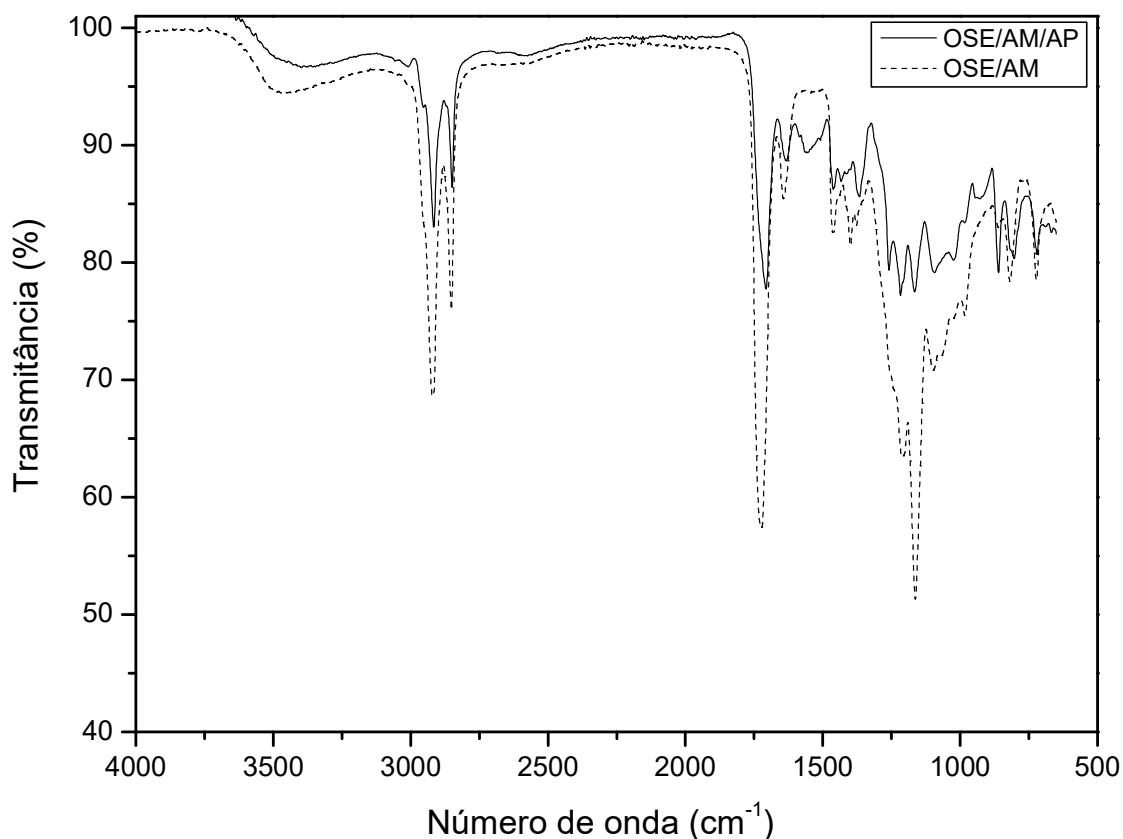


Figura 51 – Espectro de infravermelho com Transformada de Fourier dos polímeros: OSE/AM e OSE/AM/AP.

5.4.4. Estudo das propriedades mecânicas do polímero OSE/AM

Ensaio mecânicos de compressão plana foram realizados apenas para a amostra OSE/AM; as demais amostras apresentam-se com as seguintes características: AOE/AM – líquido viscoso; AOE/AM/AP – elastômero com certa aderência; OSE/AM/AP – elastômero com alta aderência (propriedade de adesivo).

A Figura 52 mostra a curva de tensão-deformação do ensaio de compressão por deformação plana realizado para a amostra OSE/AM. Esta amostra apresenta uma curva característica de materiais dúcteis.

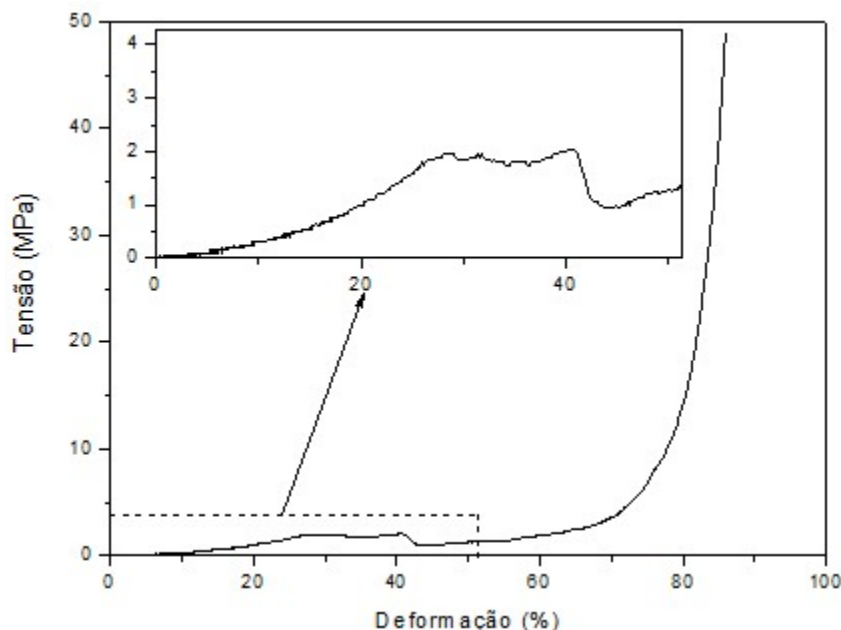


Figura 52 – Curva de tensão-deformação da amostra OSE/AM.

Esta amostra apresenta uma região elástica com inclinação baixa, sendo esta ligada ao módulo de elasticidade (E na Equação 32) do material. Na Equação 32, σ é a tensão aplicada na região elástica e ε é a deformação observada até esta tensão.^{68,89}

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

Equação 32

Esta amostra apresenta um módulo de elasticidade igual a 6,90 MPa, valor próximo ao apresentado por algumas borrachas comerciais.

Com o aumento da tensão aplicada, é observada uma baixa tensão de escoamento, sendo que tal tensão está diretamente relacionada à quebra de ligações secundárias e maior mobilidade do novelo polimérico. Na sequência, é observado um patamar no escoamento, isto é, um aumento da deformação com uma elevação muito baixa da tensão, característico da região de deformação plástica. Nesta região acontece a quebra de ligações entre as cadeias, ocorrendo o escoamento das mesmas. Em seguida, vem a região chamada de enrijecimento por deformação (*strain-hardening* ou *work hardening*), e é caracterizada por um aumento

rápido da tensão com o aumento da deformação. E por fim vem a região final da curva, caracterizada por um aumento brusco e linear da curva tensão-deformação. A inclinação da reta tende ao infinito.

Na Figura 53 está demonstrada a curva de tensão-deformação em função do tempo, sendo esta a relaxação da amostra OSE/AM. Ao final do experimento de tensão-deformação por compressão-plana os corpos de prova são restringidos a uma deformação constante e é observado que a tensão requerida para mantê-los nesta posição decai com o tempo, sendo esta a taxa caracterizada pelo tempo de relaxação.⁷¹

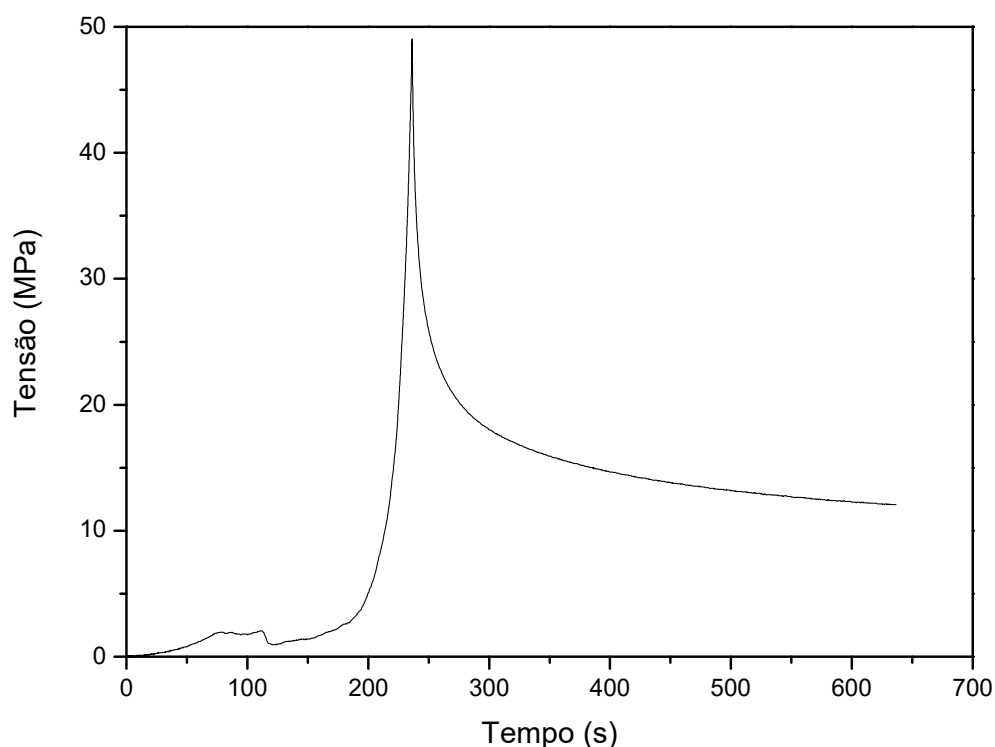


Figura 53 – Ensaio de tensão-deformação por compressão plana em função do tempo.

Na intenção de ajustar as curvas de relaxação, foi utilizado primeiramente um decaimento exponencial de primeira ordem, entretanto este ajuste não foi satisfatório. Conforme esperado,⁷⁰ encontrou-se uma melhor correlação ($r^2=0,99$) para um decaimento exponencial com dois tempos característicos de relaxação, segundo a equação 33.

$$\sigma/\sigma_{\max} = \sigma_{\text{relax}}/\sigma_{\max} + A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) \quad \text{Equação 33}$$

na qual o valor da tensão experimental (σ) foi normalizado usando o valor de tensão máxima (σ_{\max}) do ensaio de cada amostra. Desta forma $\sigma_{\text{relax}}/\sigma_{\max}$ é a fração da tensão residual, que corresponde à tensão no tempo igual a infinito. A_1 e A_2 são os coeficientes pré-exponenciais e τ_1 e τ_2 são os tempos de relaxação característicos rápido e lento, respectivamente. Os valores das constantes obtidas pela exponencial de segunda ordem estão descritos na Tabela 11.

Tabela 11 – Parâmetros da equação de relaxação.

<i>Amostra</i>	$\sigma_{\text{relax}}/\sigma_{\max}$ (MPa/MPa)	A_1 (MPa/MPa)	τ_1 (s)	A_2 (MPa/MPa)	τ_2 (s)	σ_{\max}
OSE/AM	0,15	0,993	22,61	0,007	151,9	28,9

Dois tempos característicos de relaxação bastante distintos entre si foram observados, comprovando a ocorrência de um processo rápido (τ_1) e um processo lento (τ_2).

A amostra apresenta predominantemente um processo de relaxação rápido (menor tempo), observado pela grande diferença entre A_1 e A_2 , os quais estão relacionados com a extensão deste evento.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram desenvolvidos materiais poliméricos a partir do ácido oleico e do óleo de soja. Para isso, o ácido oleico e o óleo de soja foram epoxidados, caracterizados e posteriormente utilizados na preparação de polímeros de condensação com anidrido maleico (anidrido bifuncional). Foi também adicionada às composições uma fração de di-anidrido piromelítico (anidrido tetrafuncional) visando realizar o estudo cinético das reações de polimerização e de sua degradação térmica.

O ácido oleico apresenta apenas uma ligação dupla, enquanto que o óleo de soja apresenta 4,5 ligações duplas, de acordo com as análises de RMN ^1H , ou seja, 1,5 ligações duplas por cadeia de ácido graxo presente nas moléculas dos triglicerídeos, em média. O percentual de ligações duplas epoxidadas no óleo de soja foi de 96,9%.

A aplicação da teoria de Flory e a análise das curvas de DSC apresentaram resultados coincidentes no que se refere as composições dos sistemas para a região de gelificação e para a definição das melhores condições estequiométricas para a preparação dos polímeros. Para os polímeros a base de ácido oleico epoxidado foi encontrado que a melhor razão estequiométrica entre o ácido graxo e o anidrido maleico é na proporção 1:1 (frações molares: $X_{\text{AOE}} = X_{\text{AM}} = 0,5$), enquanto que para os polímeros a base de óleo de soja epoxidado a proporção é de 1:4,5 (frações molares: $X_{\text{OSE}} = 0,18$; $X_{\text{AM}} = 0,82$).

O estudo cinético mostrou que a energia de ativação da polimerização do óleo de soja epoxidado foi maior que a do ácido oleico epoxidado e isso foi atribuído às menores forças de atração intermoleculares no ácido oleico epoxidado. A presença do di-anidrido piromelítico também diminui a energia de ativação da reação por ser um anidrido polifuncional.

Somente o polímero de óleo de soja epoxidado e anidrido maleico produziu um sólido com boas propriedades mecânicas, com cerca de 200% de elasticidade e 50 MPa de resistência a compressão. Os polímeros de ácido oleico e os polímeros contendo di-anidrido piromelítico mostraram-se menos viscosos e pegajosos.

7. BIBLIOGRAFIA

1. Guner, F. S.; Yagci, Y.; Erciyas, A. T.; *Progress in Polymer Science*. **2006**, 31 (7), 633-670.
2. Brasil, M. C. Estudo comparativo de sistemas de epoxidação do óleo de soja. Dissertação de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre/RS, **2008**.
3. Reiznautt, Q. B. Oligômeros De Ésteres e Poliésteres Derivados de Epóxi-Ésteres do Óleo de Girassol: Preparação e Caracterização Química e Físico-Química. . Dissertação de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre/RS, **2008**.
4. Nicolau, A.; Mariath, R. M.; Samios, D.; *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems*. **2009**, 29 (2), 452-457.
5. Samios, D.; Pedrotti, F.; Nicolau, A.; Reiznautt, Q. B.; Martini, D. D.; Dalcin, F. M.; *Fuel Processing Technology*. **2009**, 90 (4), 599-605.
6. Martini, D. d. S.; Braga, B. A.; Samios, D.; *Polymer*. **2009**, 50 (13), 2919-2925.
7. Nicolau, A.; Mariath, R. M.; Martini, E. A.; Martini, D. d. S.; Samios, D.; *Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications*. **2010**, 30 (7), 951-962.
8. <http://www.biodieselbr.com.br>. (acesso em 9/set/2014).
9. Lehnen, D. R.; Guzatto, R.; Defferrari, D.; Albornoz, L. L.; Samios, D.; *Environmental Chemistry Letters*. **2014**, 12 (2), 335-340.
10. Lehninger, A. L. N., D.L.; Cox, M.M., *Princípios de bioquímica*. Sarvier: São Paulo, 1995.
11. Heikal, E. K.; Elmelawy, M. S.; Khalil, S. A.; Elbasuny, N. M.; *Egyptian Journal of Petroleum*. **2017**, 26 (1), 53-59.
12. Erhan, S. Z.; Sharma, B. K.; Perez, J. M.; *Industrial Crops and Products*. **2006**, 24 (3), 292-299.
13. Quinchia, L. A.; Delgado, M. A.; Franco, J. M.; Spikes, H. A.; Gallegos, C.; *Industrial Crops and Products*. **2012**, 37 (1), 383-388.
14. Padmaja, K. V.; Rao, B. V. S. K.; Reddy, R. K.; Bhaskar, P. S.; Singh, A. K.; Prasad, R. B. N.; *Industrial Crops and Products*. **2012**, 35 (1), 237-240.

15. Arumugam, S.; Sriram, G.; Subadhra, L.; *Procedia Engineering*. **2012**, *38* (Supplement C), 1508-1517.
16. Campanella, A.; Rustoy, E.; Baldessari, A.; BaltanC!s, M. A.; *Bioresource Technology*. **2010**, *101* (1), 245-254.
17. Odian, G., *Principles of polymerization*. Fourth Edition ed.; New York, 2004.
18. Feltzin, J. B., M.K. , *Macrom. Sci-Chem*. **1969**, *3*, 261.
19. Tanaka, Y. K., H, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Phys*. **1964**, *2*, 3405.
20. Matejka, L. L., J; Pokorni, S.; Bouchol, K.;, *J. Polym. Sci. Part B*. **1983**, *21*, 2873.
21. Zlatanovic, A.; Lava, C.; Zhang, W.; Petrovic, Z. S.; *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*. **2004**, *42* (5), 809-819.
22. Martini, D. D. Polímeros Derivados do Biodiesel do Óleo de linhaça: Obtenção e Propriedades Físico-Químicas. Tese de Doutorado, UFRGS, Porto Alegre/RS, **2010**.
23. Mallagol, J.; Lemaire, J.; Gardette, J.-L.; *Progress in Organic Coatings* **2000**, *39* (2), 107-113.
24. Reiznautt, Q. B.; Garcia, I. T. S.; Samios, D.; *Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications*. **2009**, *29* (7), 2302-2311.
25. Alarcon, R.T.; Oliveira, A.R., Magdalena, A.G., Bannach, G.; *Revista Virtual de Química*. **2017**, *9* (1), 163-175.
26. Mauldin, T. C.; Haman, K.; Sheng, X.; Henna, P.; Larock, R. C.; Kessler, M. R.; *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. **2008**, *46* (20), 6851-6860.
27. Cakmakli, B.; Hazer, B.; Tekin, I. O.; Kizgut, S.; Koksall, M.; Menciloglu, Y.; *Macromolecular Bioscience*. **2004**, *4* (7), 649-655.
28. Ferri, J. M.; Garcia-Garcia, D.; Sc!nchez-Nacher, L.; Fenollar, O.; Balart, R.; *Carbohydrate Polymers*. **2016**, *147* (Supplement C), 60-68.
29. Albarran-Preza, E.; Corona-Becerril, D.; Viguera-Santiago, E.; Hernandez-Lopez, S.; *European Polymer Journal*. **2016**, *75* (Supplement C), 539-551.

30. Deng, Y.; Paraskevas, D.; Tian, Y.; Van Acker, K.; Dewulf, W.; Duflou, J. R.; *Journal of Cleaner Production*. **2016**, 133 (Supplement C), 427-438.
31. Centi, G.; Perathoner, S.; *Catalysis Today*. **2003**, 77 (4), 287-297.
32. Martini, D. S. B., B. A.; Samios, D.; *Polym*. **2009**, 50 (13), 2919-2925.
33. Silva, L. F.; Gomez, J. G. C.; Rocha, R. C. S.; Taciro, M. K.; Pradella, J. G. C.; *Química Nova*. **2007**, 30 (7), 1732-1743.
34. Anderson, A. J.; Dawes, E. A.; *Microbiological reviews*. **1990**, 54 (4), 450-72.
35. Brandl, H.; Gross, R. A.; Lenz, R. W.; Fuller, R. C.; *Advances in biochemical engineering/biotechnology*. **1990**, 41, 77-93.
36. Steinbüchel, A.; Valentin, H. E.; *FEMS Microbiol. Lett*. **1995**, 128, 219.
37. Byrom, D., *Em Novel biodegradable microbial polymers*. Kluwer: London, 1990.
38. Ramsay, J. A. H., M.C. A.; Ramsay, B. A.; *Canadian Journal of Microbiology* **1995**, 41, 262-266.
39. Nonato, R. V.; Mantelatto, P. E.; Rossell, C. E.; *Applied microbiology and biotechnology*. **2001**, 57 (1-2), 1-5.
40. Ashby, R. F., T.; *Applied microbiology and biotechnology* **1998**, 49, 431.
41. Silva, S. R. Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo, Brasil, 2003.
42. Nicolau, A. Polímeros obtidos a partir do ácido oleico: obtenção e caracterização físico-química no estado sólido e em solução. Tese de doutorado, UFRGS, Brasil, 2009.
43. Costa, A. P. O.; Monteavaro, L.L.; Petzhold, C.; Samios, D.; Gerbase, A.E.; Silva, E.O.; *J. Am. Oil Chem. Soc*. **2005**, 82, 365.
44. Gomes, R. V.; Melo, B. N.; Velloso, M. H. R.; *Latin American Journal of Energy Research* **2017**, 4 (1).
45. Li, F.; Larock, R.C.; *J. Appl. Polym.Sci*. **2000**, 78, 1044.
46. Li, F.; Hanson, M.V.; Larock, R.C.; *Polym*. **2001**, 42, 1567.
47. Li, F.; Hasjim, J.; Larock, R.C.; *J. Appl. Polym. Sci*. **2003**, 90, 1830.

48. Badrinarayanan, P. L., Y.; Larock, R. C.; Kessler, M. R.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *113*, 1042-1049.
49. Lu, Y. S.; Larock, R.C.; *CHEMSUSCHEM* **2009**, *2*, 136.
50. Li, F; Perrenoud, A., Larock, R.C.; *Polym.* **2001**, *42*, 10133–45.
51. Andjelkovi, D. D.; Valverde, M.; Henna, P.; Li, F.; Larock,R.C.; *Polym.* **2005**, *46*, 9674.
52. O'Donnell, A. D., M.A., Wool, R.P.;, *Composites Science and Technology* **2004**, *64*, 1135.
53. Husić, S.; Javni, I.; Petrović, Z.S.; *Composites Science and Technology* **2005**, *65*, 19.
54. Dweib, M. A.; Hu, B.; O'Donnell, A.; Shenton, H.W.; Wool, R.P.; *Composite Structures* **2004**, *63*, 147.
55. Quirino, R. L.; Larock, R.C.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *112*, 2033.
56. Carey, F. A., *Organic Chemistry*. Mc. Graw-Hill: Boston, 2007.
57. Holleben, M.L.A.; Schuch, C. M.; *Química Nova* **1997**, *20*, 58-71.
58. Swern, D.; *Chemical Reviews* **1949**, *45* (1), 1-68.
59. Swern, D.; *Journal of the American Chemical Society* **1947**, *69* (7), 1692-1698.
60. Vyazovkin, S.; Sbirrazzuoli, N.; *Macromolecules* **1996**, *29* (6), 1867-1873.
61. Gonis, J.; Simon, G. P.; Cook, W. D.; *Journal of Applied Polymer Science* **1999**, *72* (11), 1479-1488.
62. Nucci, A. M.; Nicolau, A.; Martini, E. M. A.; Samios, D.; *European Polymer Journal* **2006**, *42* (1), 195-202.
63. Sonnet, P. E.; Foglia, T. A.; *Journal of the American Oil Chemists Society* **1996**, *73* (4), 461-464.
64. deMiranda, M. I. G.; Tomedi, C.; Bica, C. I. D.; Samios, D.; *Polymer* **1997**, *38* (5), 1017-1020.
65. Ashton, A. Q., *Anhydrides-Advances in Research and Application*. Scholarly Editions: Georgia, 2013.

66. Ramalho, H. F.; Suarez, P. A. Z.; *Rev. Virtual Quim* **2013**, 5 (1), 2-15.
67. Miyake, Y.; Yokomizo, K.; Matsuzaki, N.; *Journal of the American Oil Chemists Society* **1998**, 75 (2), 321-321.
68. Denardin, E. L. G.; Tokumoto, S.; Samios, D.; *Rheologica Acta* **2005**, 45 (2), 142-150.
69. Callister, W. D., *Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução*. LTC: São Paulo, 2002.
70. Denardin, E. L. G. Rearranjo estrutural de PET durante compressão-plana. Tese de doutorado - UFRGS, Porto Alegre/RS, 2004.
71. Guzatto, R.; da Roza, M. B.; Gasparotto Denardin, E. L.; Samios, D.; *Polymer Testing* **2009**, 28 (1), 24-29.
72. Aerts, H. A. J.; Jacobs, P. A.; *Journal of the American Oil Chemists Society* **2004**, 81 (9), 841-846.
73. Nicolau, A. Propriedades Dielétricas de sistema epóxi-anidrido com diferentes composições. Dissertação de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre/RS, **2005**.
74. Castiglia, S. Caracterização de Processos de Cura através de Espectroscopia Brillouin com Varredura de Temperatura e da Calorimetria Diferencial de Varredura. UFRGS, Porto Alegre/RS, **2000**.
75. deMiranda, M. I. G. Reticulação de sistemas epóxi: avaliação de métodos cinéticos e caracterização. UFRGS, Porto Alegre/RS, **1998**.
76. Barrett, K. E. J.; *Journal of Applied Polymer Science* **1967**, 11 (9), 1617.
77. Nicolau, A.; Samios, D.; Piatnick, C. M. S.; Reiznautt, Q. B.; Martini, D. D.; Chagas, A. L.; *European Polymer Journal* **2012**, 48 (7), 1266-1278.
78. Agrawal, R. K., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **1986**, 31 (1), 76.
79. Pysiak, J.; Pacewska, B.; *Thermochim. Acta*, **1984**, 29 (5), 879.
80. Zsakó, J., *J. Thermal Anal.* **1976**, 9, 101.
81. Pysiak, J.; Glinka, A.; *Thermochim. Acta*, **1981**, 44, 101.
82. Pysiak, J.; *Thermochim. Acta* **1989**, 148, 165.

83. Galwey, A. K., Compensation Effect in Heterogeneous Catalysis. In *Advances in Catalysis*, Eley, D. D.; Pines, H.; Weisz, P. B., Eds. Academic Press: 1977; Vol. 26, pp 247-322.
84. Budrugaec, P.; Segal, E.; *ICTAC News* **1995**, 6, 33.
85. Friedman, H. L.; *J Macromol Sci Part A* **1967**, 1 (1), 57-79.
86. Tseng, T. Y.; Chu, N.J.; Lee, Y.D.; *J Appl Polym Sci* **1990**, 41 (7-8), 1651-1658.
87. Zhong, S. Y.; Xu, G.W.; Wang, G.S., *Polymer degradation and stability*. Chemical Industry Press: Bei Jing, 2002.
88. Zhang, P.; Linbo, W.; Geng, L.B.; *Polymer Degradation and Stability* **2009**, 94, 1261.
89. Samios, D.; Tokumoto, S.; Denardin, E. L. G.; *International Journal of Plasticity* **2006**, 22 (10), 1924-1942