

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**

**POLÍMEROS OBTIDOS A PARTIR DO BIODIESEL EPOXIDADO DOS ÓLEOS DE  
OLIVA E SOJA: PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICO-  
QUÍMICA.**

**Luiz Mario Angeloni**

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Dr. Dimitrios Samios, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre

2011.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre março de 2009 e abril de 2011, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Dimitrios Samios. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais pela seguinte banca examinadora:

**Comissão Examinadora:**

---

Prof. Dr. Ricardo Cunha Michel (IMA-UFRJ)

---

Prof. Dra. Marly Antonia Maldaner Jacobi (PGCIMAT - UFRGS)

---

Prof. Dra. Naira Maria Balzaretto (IF - UFRGS)

---

Prof. Dr. Ricardo Vinícius Bof de Oliveira (IQ - UFRGS)

---

Prof. Dr. Dimitrios Samios (Orientador)

*Dedico este trabalho a meus amigos,  
minha família e em especial minha avó(in memoriam)*

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus pelo dom da vida, perseverança e saúde;

A Universidade Federal do Rio Grande do Sul;

Ao Departamento de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais;

Ao CAPES pelo financiamento da minha bolsa de estudos;

Ao Prof. Dr. Dimitrios Samios, por permitir, ensinar, orientar e auxiliar em meu trabalho, além da paciência nas discussões e amizade;

Aos professores pelo conhecimento, aprendizado e paciência ;

Aos funcionários Fabiana, Joice e Julio pelas importantes análises deste trabalho e atenção;

A Miriam Becker da Roza, Quelen Reiznautt e Rafael Guzatto, pelo auxílio no trabalho, atenção e amizade;

Aos meus familiares Luiz Carlos, Maria Eliane, Gustavo, Andrea, Letícia, Luciana, Junior e Vinicius pela compreensão nos momentos difíceis e amor;

A minha namorada Elisandra Costa pela paciência, carinho e atenção;

Aos amigos Aline, Rafael, Yasmine, Diego, Débora, Kelly, Bibiana, Fabrício, Diego Rodolfo, Ana, Denise, Bianca, Gínia, Gisele, Harumi, e demais colaboradores pelos momentos de distração, amizade e companheirismo;

A Elizabeti pelas correções e paciência;

Aos Funcionários da secretaria do PGCIMAT pelo apoio;

Aos demais funcionários da universidade.

## **PRODUÇÃO GERADA A PARTIR DESTA DISSERTAÇÃO**

### **APRESENTAÇÃO EM CONGRESSOS**

1. ANGELONI, L. M.; ROZA, M. B.; POSSANI, L. F. K.; SAMIOS, D. Polymers from epoxidized biodiesel of olive oil. 3rd French-Brazilian Meeting on Polymers, Florianópolis, 2011.
2. ANGELONI, L. M.; ROZA, M. B.; SAMIOS, D. Polymers obtained from soybean and olive oil biodiesels: preparation and characterization. 3rd French-Brazilian Meeting on Polymers, Florianópolis. 2011.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1. OBJETIVO GERAL .....	3
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1. Triglicerídeos .....	4
3.2. Biomassa .....	6
<b>3.2.1. Óleos Vegetais</b> .....	6
3.3. Reações de Obtenção do Biodiesel .....	8
<b>3.3.1. Produção de Biodiesel por Transesterificação</b> .....	9
<b>3.3.1.1. Catálise Básica</b> .....	10
<b>3.3.1.2. Catálise Ácida</b> .....	11
3.4. Reações de Epoxidação .....	12
3.5. Reações de Polimerização .....	14
<b>3.5.1. Influência do tipo de anidrido</b> .....	15
<b>3.5.2. Iniciadores e características</b> .....	16
3.6. Polímeros Derivados de Óleos Vegetais .....	16
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	24
4.1. Materiais.....	24
4.1.1. Óleos Vegetais.....	24
4.1.2. Reagentes .....	24
4.2. Métodos.....	25
4.2.1. Transesterificação.....	25
4.2.2. Epoxidação .....	26
4.2.3. Reação de polimerização.....	26
4.2.4. Purificação das Amostras .....	27

4.2.5. Técnicas de Caracterização .....	27
5. Resultados e Discussões .....	29
5.1. Reagentes .....	29
5.1.1. Cálculo do número de ligações duplas dos biodiéseis. ....	34
5.1.2. Cálculo do número de duplas ligações residuais dos epóxi-ésteres. ....	34
5.1.3. Cálculo da percentagem de epoxidação e seletividade .....	35
5.2. Caracterização dos produtos.....	36
5.2.1. Estudo cinético .....	36
5.2.2. Análise por cromatografia de permeação em gel .....	39
5.2.3. Caracterização da estrutura química por RMN <sup>1</sup> H.....	40
5.2.4. Análise de Infravermelho com Transformada de Fourier .....	46
5.2.5. Análise Termogravimétrica.....	48
6. CONCLUSÃO .....	56
7. Perspectivas Futuras .....	57
8. REFERÊNCIAS .....	57

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Estrutura química do triglicerídeo encontrado no óleo de oliva e soja.....	4
<b>Figura 2:</b> Unidade monomérica do PHA.....	8
<b>Figura 3:</b> Processo ideal de transesterificação.....	9
<b>Figura 4:</b> Processo real de transesterificação. ....	10
<b>Figura 5:</b> Mecanismo da transesterificação de acordo com a catálise básica.....	11
<b>Figura 6:</b> Transesterificação de triglicerídeos com metanol.....	11
<b>Figura 7:</b> Mecanismo da transesterificação de acordo com a catálise ácida.....	12
<b>Figura 8:</b> Reação de Pilschajew de uma olefina.....	13
<b>Figura 9:</b> Estrutura do quelato de perácido.....	14
<b>Figura 10.</b> Mecanismo de polimerização do sistema epóxi/anidrido proposto por Matejka...	15
<b>Figura 11:</b> Esquema de preparação de resinas alquílicas.....	17
<b>Figura 12:</b> Estolidas obtida a partir do ácido oléico sob condições ácidas.....	18
<b>Figura 13:</b> Reação de epoxidação do ácido oleico.....	19
<b>Figura 14:</b> Reação de epóxidos com compostos contendo hidrogênio ativo.....	19
<b>Figura 15:</b> Preparação de poliuretana utilizando óleo de linhaça epoxidado.....	20
<b>Figura 16:</b> Epóxi-ésteres maleinizado de ácidos graxos insaturados.....	21
<b>Figura 17:</b> Espectro de RMN $H^1$ do óleo de oliva.....	29
<b>Figura 18:</b> Espectro de RMN $H^1$ do óleo de soja.....	30
<b>Figura 19:</b> Espectro de RMN $H^1$ do biodiesel de oliva.....	31
<b>Figura 20:</b> Espectro do RMN $H^1$ de biodiesel de soja.....	32
<b>Figura 21:</b> RMN $^1H$ dos epóxi-ésteres de oliva.....	33
<b>Figura 22:</b> RMN $^1H$ dos epóxi-ésteres de soja.....	33

<b>Figura 23:</b> RMN <sup>1</sup> H do anidrido ftálico em solução de acetona deuterada.....	36
<b>Figura 24:</b> Termograma da amostra AS 67-33 por DSC.....	37
<b>Figura 25:</b> Termograma da amostra AO 50-50 por DSC.....	37
<b>Figura 26:</b> Gráfico lnK vs. 1/T (K <sup>-1</sup> ) da amostra AS 67-33 e AO50-50.....	38
<b>Figura 27:</b> Gráfico do intervalo de Mw vs. ocorrência (%) das amostras de oliva.....	39
<b>Figura 28:</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H da mistura estequiométrica AO 50-50.....	41
<b>Figura 29:</b> Ampliação do Espectro de RMN <sup>1</sup> H mostrado na Figura 28 (região I).....	41
<b>Figura 30:</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H da mistura estequiométrica na região II.....	42
<b>Figura 31:</b> RMN <sup>1</sup> H da amostra AO 15-85.....	42
<b>Figura 32:</b> RMN <sup>1</sup> H da amostra AO 33-67.....	43
<b>Figura 33:</b> RMN <sup>1</sup> H da amostra AO 50-50.....	43
<b>Figura 34:</b> RMN <sup>1</sup> H da amostra AO 67-33.....	44
<b>Figura 35:</b> Polímeros obtidos a partir dos ácidos oleico, linoleico e linolênico.....	45
<b>Figura 36:</b> Estrutura polimérica esperada para o monômero do ácido oleico.....	46
<b>Figura 37:</b> Espectro de FTIR das amostras provenientes do óleo de soja.....	47
<b>Figura 38:</b> Espectro de FTIR das amostras provenientes do óleo de oliva.....	47
<b>Figura 39:</b> Espectro de FTIR da amostra AO 50-50.....	48
<b>Figura 40:</b> Termograma da perda de massa em função da temperatura dos polímeros derivados do óleo de soja.....	49
<b>Figura 41:</b> Primeira derivada da perda de massa em função da temperatura dos polímeros derivados do óleo de soja.....	49
<b>Figura 42:</b> Termograma da perda de massa em função da temperatura para os polímeros derivados do óleo de oliva.....	50

<b>Figura 43:</b> Primeira derivada da perda de massa em função da temperatura para os polímeros derivados do óleo de oliva.....	51
<b>Figura 44:</b> Termograma da perda de massa e respectiva derivada em função da temperatura do anidrido ftálico.....	52
<b>Figura 45:</b> Termograma da perda de massa e respectiva derivada em função da temperatura da AO 85-15 não purificada.....	52
<b>Figura 46:</b> Gráfico $\ln \left[ \ln \left( \frac{W_0}{W_T} \right) \right]$ vs. $\Theta$ da primeira degradação dos polímeros derivados do óleo de soja.....	54
<b>Figura 47:</b> Gráfico $\ln \left[ \ln \left( \frac{W_0}{W_T} \right) \right]$ vs. $\Theta$ da primeira degradação dos polímeros derivados do óleo de oliva.....	54
<b>Figura 48:</b> Gráfico de GPC da amostra AO15-85.....	63
<b>Figura 49:</b> Gráfico de GPC da amostra AO33-67.....	63
<b>Figura 50:</b> Gráfico de GPC da amostra AO50-50.....	64
<b>Figura 51:</b> Gráfico de GPC da amostra AO67-33.....	64
<b>Figura 52:</b> Gráfico de GPC da amostra AO85-15.....	65

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela I:</b> Composição e estrutura química dos ácidos graxos encontrados nos óleos vegetais.....	5
<b>Tabela II:</b> Percentagem (em massa) dos ácidos graxos encontrados nos óleos de soja e oliva.....	5
<b>Tabela III:</b> Índices de iodo dos ácidos graxos insaturados e triglicerídeos .....	7
<b>Tabela IV:</b> Métodos para a obtenção de biodiesel e características .....	9
<b>Tabela V:</b> Diferentes frações molares (X) de PH e EE .....	27
<b>Tabela VI:</b> Valores dos parâmetros cinéticos, temperaturas e entalpia total de formação das amostras AS67-33 e AO50-50 .....	39
<b>Tabela VII:</b> Dados da decomposição térmica das amostras dos polímeros derivados do óleo de soja.	50
<b>Tabela VIII:</b> Dados da decomposição térmica das amostras de polímero derivadas do óleo de oliva.	51
<b>Tabela IX:</b> Valores da $E_a$ , $T_{máx}$ e equação da reta para as amostras de soja e oliva nas duas etapas de degradação.....	55

## SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

- EEO – Epóxi-éster do óleo de oliva  
EES – Epóxi-éster do óleo de soja  
PH – Anidrido ftálico  
2MI – 2 metil imidazol  
RMN <sup>1</sup>H – Ressonância magnética nuclear de hidrogênio  
GPC – Cromatografia de permeação em gel  
FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier  
DSC – Calorimetria exploratória diferencial  
TGA – Análise Termogravimétrica  
 $\Delta H_{\text{Total}}$  – Variação da entalpia de polimerização  
TDSP – Processo de transesterificação em duas etapas  
E<sub>a</sub> – Energia de ativação  
lnA – Fator pré-exponencial  
T<sub>min</sub> – Temperatura mínima  
EME – Metil-éster  
EE – Epóxi-éster  
FN – Fator de normalização  
MM – Massa molar  
C<sub>me</sub> – Conversão da reação de transesterificação  
I<sub>me</sub> – valor da integral do pico I  
I<sub>α-CH<sub>2</sub></sub> - o valor da integral do pico D  
ND<sub>i</sub> – número médio de ligações duplas  
ND<sub>r</sub> – número de insaturações residuais  
T<sub>onset</sub> – Temperatura do início da polimerização  
T<sub>final</sub> – Temperatura do final da polimerização  
k – constante da velocidade da reação  
R – Constante universal dos gases  
φ - Taxa de aquecimento  
K<sub>min</sub> – Velocidade da reação na T<sub>min</sub>  
M<sub>w</sub> – Massa molar ponderal média  
M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> – Polidispersão  
T<sub>máx</sub> – Temperatura máxima do pico de degradação  
W<sub>o</sub> – Massa inicial do polímero  
W<sub>T</sub> – Massa residual do polímero  
Θ – Taxa de aquecimento (K/min)

## RESUMO

Este trabalho apresenta a obtenção de polímeros sintetizados a partir do biodiesel epoxidado do óleo de oliva (EEO) e soja (EES) utilizando anidrido ftálico (PH) como agente reticulante e 2-metil imidazol (2MI) como iniciador. Os materiais utilizados no processo de polimerização foram analisados por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN  $^1\text{H}$ ). A síntese foi realizada variando as proporções molares de biodiesel epoxidado (EEO ou EES) e anidrido ftálico, mantendo a fração molar do iniciador 2MI constante. Os polímeros foram caracterizados por cromatografia de permeação em gel (GPC), ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN  $^1\text{H}$ ), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA). Os polímeros derivados do óleo de soja apresentaram insolubilidade em clorofórmio, acetona, água, tetrahydrofurano, metanol e dimetilsulfóxido, impossibilitando as análises por GPC e RMN  $^1\text{H}$ . As massas molares dos polímeros derivados do óleo de oliva foram determinadas por GPC, apresentando valor máximo de  $40.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , e suas estruturas químicas avaliadas por RMN  $^1\text{H}$ . O estudo cinético da reação de polimerização foi realizado via DSC, determinando parâmetros cinéticos, tais como a energia de ativação, fator pré-exponencial e constante de velocidade, e termodinâmicos, como entalpia de formação ( $\Delta H_{\text{Total}}$ ). Utilizou-se FTIR para caracterizar os grupos funcionais e TGA para avaliar o processo de termodegradação e realizar um novo tipo de tratamento térmico dos materiais obtidos.

## ABSTRACT

This study presents polymers synthesized by using epoxidized biodiesel from olive (EEO) and soybean (ESS) oils, using phthalic anhydride (PH) as crosslinker and 2-methyl imidazole (2MI) as initiator. The materials used in the polymerization reactions were analyzed by nuclear magnetic resonance of hydrogen ( $^1\text{H}$  NMR). The synthesis was performed by varying the molar ratios of epoxidized biodiesel (EEO or ESS) and phthalic anhydride, keeping the mole fraction of initiator 2MI constant. The polymers were characterized by gel permeation chromatography (GPC), nuclear magnetic resonance of hydrogen ( $^1\text{H}$  NMR), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). The polymers obtained from soybean oil showed insolubility in chloroform, acetone, water, tetrahydrofuran, methanol and dimethyl sulfoxide, precluding the analysis by GPC and  $^1\text{H}$  NMR. The molar mass of polymers from olive oil was determined by GPC, with a maximum value of approximately  $40.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , and the chemical structures evaluated by  $^1\text{H}$  NMR. The kinetic study of the polymerization reaction was carried out by DSC, determining kinetic parameters, such as the activation energy, pre-exponential factor and velocity rate constant, and thermodynamic as enthalpy of formation ( $\Delta H_{\text{Total}}$ ). The Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was used to characterize the functional groups. The thermogravimetric analysis (TGA) was used to evaluate the process of thermo-degradation process and additionally a new treat thermally the obtained polymeric materials.





# 1. INTRODUÇÃO

Crescentes avanços tecnológicos têm ocorrido mundialmente decorrentes da necessidade de conservação da natureza. Na tentativa de reduzir impactos ambientais e gerenciar de forma adequada as reservas de petróleo, fontes alternativas e renováveis, como óleos vegetais [1-3], estão sendo utilizadas como material de partida para a produção de materiais, geração de energia, entre outros. Os bio-polímeros oferecem vantagens como baixo custo, possível biodegradabilidade e disponibilidade comercial [4].

Os óleos vegetais possuem características importantes para a obtenção de diferentes tipos de produtos para a indústria de forma geral, em especial na química. A produção de aditivos, tintas e vernizes, resinas poliméricas, combustíveis, cosméticos, entre outros, pode ser realizada utilizando óleo vegetal como material de partida.

Na indústria têxtil, a utilização de óleos vegetais como impermeabilizante de fibras de algodão vem demonstrando resultados satisfatórios [5]. Outro exemplo são as espumas termofixas, nas quais se utiliza óleo de soja epoxidado acrilato e dióxido de carbono como substituinte de derivados petroquímicos [6].

Os óleos vegetais são constituídos basicamente de moléculas de triglicerídeos e diferenciam-se entre si pelo tipo de ácidos graxos e percentual de ocorrência na molécula. A molécula de triglicerídeo é composta por três moléculas de ácidos graxos (14 a 22 carbonos, saturadas ou insaturadas) e uma de glicerol.

Os óleos de soja e oliva foram escolhidos para este trabalho por apresentarem majoritariamente os mesmos ácidos graxos, porém em diferentes proporções, buscando a obtenção de polímeros com propriedades finais distintas.

Inúmeros trabalhos foram realizados pelo grupo de pesquisa coordenado pelo Dr. Dimitrios Samios, tais como síntese de oligômeros de ésteres e poliésteres derivados de epóxi-ésteres do óleo de girassol [7], caracterização de estruturas poliméricas obtidas a partir de biodiesel [8] de óleo de soja, bem como produtos originados do óleo de linhaça [9] e ácido oleico [10].

No presente trabalho, inicialmente, foi obtida uma mistura de metil-ésteres, conhecida como biodiesel, dos óleos vegetais pelo processo de transesterificação em duas etapas (*TDSP*, do inglês *Transesterification Double Step Process*)[11], seguido da reação de epoxidação utilizando ácido per fórmico gerado *in situ*, formando epóxi-ésteres. A reação de polimerização foi feita pela abertura de anéis epóxi utilizando diferentes proporções

estequiométricas dos epóxi-ésteres e anidrido ftálico (agente reticulante), utilizando 2- metilimidazol como iniciador.

A caracterização das etapas anteriores à polimerização foi feita por ressonância magnética nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$  e cromatografia de permeação em gel (GPC). O estudo cinético da reação de polimerização foi realizado por calorimetria exploratória diferencial (DSC). A caracterização da estrutura química dos produtos foi feita por RMN  $^1\text{H}$  e espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). O comportamento térmico foi caracterizado por análise termogravimétrica (TGA) e a determinação da massa molar e polidispersão por GPC.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. OBJETIVO GERAL**

O objetivo deste trabalho é obter diferentes oligo e poliésteres a partir dos óleos vegetais, utilizando a rota de biodiesel, seguida de epoxidação dos ésteres de ácidos graxos e posterior polimerização com anidrido dicarboxílico na presença de iniciador, os quais constituem novas estruturas poliméricas.

### **2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Caracterização das estruturas químicas dos óleos vegetais por RMN  $^1\text{H}$ ;
- Obtenção de metil-ésteres e epóxi-ésteres a partir dos óleos de soja e oliva;
- Determinação da massa molar ponderal média e polidispersão do epóxi-éster e dos produtos por GPC;
- Caracterização das estruturas químicas dos produtos obtidos nas etapas de transesterificação e epoxidação por RMN  $^1\text{H}$ ;
- Estudo dos mecanismos cinéticos envolvidos na polimerização por DSC com o intuito de determinar as melhores condições experimentais na obtenção dos polímeros;
- Cálculo dos parâmetros cinéticos ( $E_a$ ,  $\ln A$ ) da polimerização;
- Caracterização das estruturas químicas e identificação dos grupos funcionais dos polímeros por RMN  $^1\text{H}$  e FTIR;
- Caracterização do comportamento térmico dos produtos por TGA;
- Cálculo da energia de ativação das etapas da degradação térmica dos polímeros;

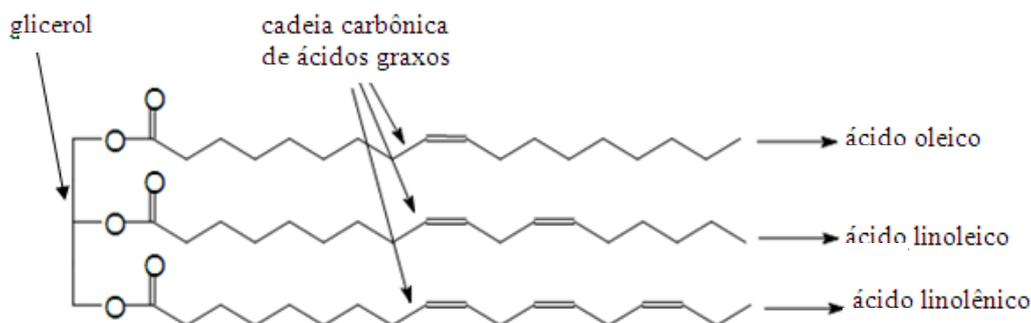
### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo descreve uma revisão bibliográfica do tema deste trabalho, apresentando características das matérias-primas utilizadas, etapas anteriores à síntese dos produtos, reação de polimerização e as técnicas utilizadas para a caracterização dos produtos. A realização do trabalho segue a mesma ordem dos tópicos, apresentando inicialmente a estrutura básica presente nos óleos vegetais e as etapas para transformá-la em material de partida para a polimerização e possíveis aplicações dos produtos.

#### 3.1. TRIGLICERÍDEOS

Os óleos vegetais são compostos por triglicerídeos, dos quais são constituídos por uma molécula de glicerol ligada a três moléculas de ácidos graxos conforme esquema apresentado na Figura 1. Na sua grande maioria, os triglicerídeos de óleos vegetais apresentam ácidos graxos com cadeias de 14 a 22 átomos de carbono e 1 a 3 insaturações (duplas ligações)[12].

Diferentes tipos de triglicerídeos são encontrados nos óleos vegetais. A relação entre os ácidos graxos presentes e sua percentagem mássica de ocorrência resultam em potenciais de aplicações em diferentes áreas. As propriedades finais dos produtos podem ser correlacionadas com o número de átomos de carbono e insaturações presentes nas cadeias dos ácidos graxos. Diferentes funcionalidades na estrutura química do triglicerídeo, atribuem ao composto versatilidade reacional [13] a fim de gerar diferentes tipos de compostos.



**Figura1: Estrutura química do triglicerídeo encontrado no óleo de oliva e soja [13].**

As diferentes percentagens da ocorrência dos ácidos graxos estão relacionadas com o tipo do vegetal do qual foi extraído o óleo, sendo estes responsáveis por 95% da massa total da molécula de triglicerídeo [14]. Diversos tipos de ácidos graxos podem ser encontrados, diferenciando-se entre si pelo número de carbonos [15], ausência ou presença de uma ou mais insaturações e estrutura como mostrado na Tabela I[14].

**Tabela I. Composição e estrutura química dos ácidos graxos encontrados nos óleos vegetais [14].**

Nome	Fórmula	Estrutura
Ácido Mirístico	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> COOH
Ácido Palmítico	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COOH
Ácido Palmitoleico	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH
Ácido Esteárico	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOH
Ácido Oleico	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH
Ácido Linoleico	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH=CH-CH <sub>2</sub> -CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH
Ácido Linolênico	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH=CH-CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH
Ácido α-Eleosteárico	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH=CH-CH=CH-CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH
Ácido Ricinoleico	C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> O <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -CH(OH)-CH <sub>2</sub> -CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH
Ácido Vernólico	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH(O)-CH-CH <sub>2</sub> -CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH
Ácido Licânico	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH=CH-CH=CH-CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -C(=O)-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH

Nos ácidos poli-insaturados as ligações duplas da cadeia carbônica podem ser conjugadas ou separadas por um grupo metileno [16]. Os ácidos graxos insaturados de origem natural apresentam ligações duplas com configuração cis [17].

Os óleos de soja e oliva apresentam diferentes quantidades de ácidos graxos em sua composição, conforme mostrado na Tabela II [15,18].

**Tabela II: Percentagem (em massa) dos ácidos graxos encontrados nos óleos de soja e oliva [14].**

Ácido graxo	Óleo de oliva(%)	Óleo de soja(%)
Ácido linoleico	10,0	53,0
Ácido oleico	71,1	24,0
Ácido palmítico	13,7	12,0
Ácido esteárico	2,5	4,0
Ácido linolênico	0,6	7,0

## 3.2. BIOMASSA

A biomassa é largamente empregada como fonte de obtenção de diversos materiais, podendo ainda atribuir seu caráter renovável e ampla disponibilidade [19]. Com a expansão da indústria do petróleo, houve uma redução na utilização da biomassa como matéria-prima na produção de materiais, pelo fato de que os derivados petroquímicos apresentam menor custo [19,20].

O caráter renovável, ampla disponibilidade, biodegradabilidade e baixo custo da biomassa ajudou a transformá-la em principal fonte de matéria-prima nas indústrias de fibra de algodão e lã, borracha natural, etanol (combustível) e de tintas à base de resinas alquídicas [21,22].

No entanto, os óleos vegetais e gorduras animais, *in natura* ou modificados, tem apresentado uma importante participação na área de pesquisa para a produção de materiais poliméricos, lubrificantes, biocombustíveis, revestimentos, adesivos estruturais, aditivos, produtos cosméticos, têxteis [5] entre outros [19]. Os óleos vegetais de soja, oliva, linhaça, girassol, canola, são utilizados na polimerização [23] de diferentes estruturas poliméricas [23-29].

### 3.2.1. Óleos Vegetais

Os triglicerídeos provenientes dos óleos de soja, linhaça e girassol são comumente utilizados para a síntese de polímeros. Entretanto, os parâmetros dos ácidos graxos variam em relação a condições de crescimento, estações e métodos de purificação, entre outros, sendo que cada óleo apresenta uma distribuição característica dos ácidos graxos constituintes [14]. Dependendo da distribuição dos ácidos graxos, cada óleo possui propriedades físico-químicas distintas, sendo o grau de insaturação um dos principais responsáveis por esta variação [14]. A média do grau de insaturação é medida por índice de iodo, onde é feito o cálculo da quantidade de iodo reagido com as duplas ligações de 100 g da amostra sob condições específicas, sendo classificados de acordo com esses valores como: seco >130, semi-seco entre 130 e 90, e não-seco <90. O índice de iodo para os principais ácidos graxos presentes nos óleos de soja e oliva é apresentado na Tabela III [14].

**Tabela III: Índices de iodo dos ácidos graxos insaturados e triglicerídeos [14].**

Ácido graxo	Número de carbonos	Número de duplas ligações	Índices de iodo do ácido graxo	Índices de iodo do triglicerídeo
Oleico	18	1	89,9	86,0
Linoleico	18	2	181,0	173,2
Linolênico	18	3	273,5	261,6
Ricinoleico	18	1	85,1	81,6
Licânico	18	3	261,0	258,6

As propriedades físicas dos triglicerídeos variam consideravelmente com a estrutura dos ácidos graxos constituintes e a escolha do óleo é importante com relação as propriedades finais dos polímeros obtidos [30]. O óleo de linhaça, por exemplo, é comumente utilizado na preparação de tintas, pois resulta na facilidade da reação de cura dos ácidos graxos tri-insaturados em atmosferas oxidantes.

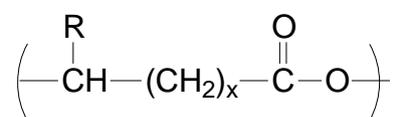
Resinas alquídicas são produzidas utilizando óleo de soja epoxidado visando modificar a aparência e formas de aplicação de tintas. Polímeros vinílicos são utilizados principalmente no setor de tintas, como relatam Li e Larock [31-34], originando produtos amarelados, transparentes, rígidos e estáveis termicamente abaixo de 300°C [14]. Também vêm sendo estudados materiais retardantes de chama utilizando elementos que, com a combustão, não apresentem níveis de toxicidade elevados vem sendo estudados.

Elementos como fósforo silício e boro em matrizes poliméricas vêm sendo cada vez mais aplicados na substituição de compostos halogenados por serem retardantes de chama [35] e não apresentar toxicidade na combustão [36]. No entanto, a preparação e caracterização de materiais utilizando óleos vegetais como material base na incorporação desses elementos tem sido pouco estudada. A preparação de copolímeros estireno-óleo de soja contendo silício mostrou ser eficaz como retardante de chama, como demonstrado em trabalhos anteriores [37]. Entretanto, o mesmo copolímero contendo boro demonstrou maior eficiência como retardante de chama quando comparado ao silício [38]. A utilização de materiais renováveis, como o óleo de soja, com estruturas alifáticas ligadas quimicamente ao átomo de boro promove o aumento do valor da perda de ignição (LOI) [39].

Utilizando o óleo de oliva como material de partida, podem ser obtidos diferentes tipos de polímeros para diversas aplicações [40-48]. De acordo com a Tabela II a composição química é predominantemente ácido oleico, com quantidades acima de 70% em massa, o qual apresenta 18 carbonos e uma insaturação [49].

O óleo de oliva é utilizado na indústria cosmética como aditivo base para produção de sabões, sabonetes e cremes, conferindo características importantes por apresentar alta viscosidade, baixa volatilidade, boa lubricidade, não-toxicidade e biodegradabilidade [50]. Poliésteres, poliamidas, poliuretanos, dentre outros, podem também ser obtidos a partir deste óleo [46-48].

Os polihidroxicanatos (PHA), cuja fórmula geral é mostrada na Figura 2, são na sua grande maioria, poliésteres alifáticos [14]. Estudos utilizando ácidos graxos de girassol [51], soja [52] e oliva [53] foram propostos a fim de obter PHA incorporando baixas quantidades de longas cadeias de monômeros no polímero, aumentando assim a ductilidade e tenacidade do polímero em resposta a redução do grau de cristalinidade do material [54].



**Figura 2: Unidade monomérica do PHA [14].**

A utilização do ácido oleico como monômero de enxerto [55], poliol [56] e como plastificante [57], sendo este último atribuído a potencialidade de se configurar linearmente quando polimerizado [57], são amplamente estudadas.

Zhou et al. [55] relatam a preparação de acrilonitrila-butadieno-estireno (comercialmente conhecido como ABS) com ácido oleico enxertado como monômero, utilizando peróxido de benzoíla (BPO) em uma solução de 1,2-dicloroetano como o iniciador, estudando as influências das concentrações de ácido oleico, BPO e ABS.

### **3.3. REAÇÕES DE OBTENÇÃO DO BIODIESEL**

O biodiesel é uma mistura de metil – ésteres com longas cadeias de carbono provenientes de fontes renováveis, tais como os óleos vegetais, gordura animal [58] ou óleo de fritura [11].

Existem vários métodos para a produção do biodiesel, tais como: microemulsão, craqueamento térmico e transesterificação, listados na Tabela IV [58]. O método comumente utilizado para converter óleos vegetais e gordura animal em biodiesel é a transesterificação. Samios et. al [11] obtiveram biodiesel pela processo de transesterificação em duas etapas (do

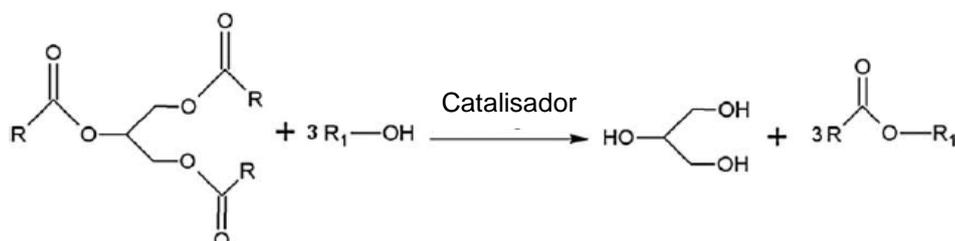
inglês *transesterification double step process*-TDSP) a qual consiste em uma catálise básica seguida da catálise ácida utilizando metanol.

**Tabela IV: Métodos para a obtenção de biodiesel e características [58].**

Métodos	Definição	Vantagens	Desvantagens	Problemas em motores
Microemulsão	Uma dispersão coloidal de equilíbrio de fluidos opticamente isotrópicas microestruturas com dimensões geralmente na faixa de 1-150nm formado espontaneamente a partir de dois líquidos imiscíveis e um ou mais anfifílicos iônicos ou não-iônico	Melhores padrões de pulverização durante a combustão. Menor viscosidade do combustível	Menor número de cetano menor teor de energia	Pesados depósitos de carbono, aumento da viscosidade do óleo de lubrificação
Craqueamento Térmico	A conversão de cadeia longa e substância saturada (base de biomassa) em biodiesel por aquecimento	Quimicamente semelhante à gasolina derivada do petróleo e do gásóleo	Maior gasto de energia e portanto mais caro	----
Transesterificação	A reação de um óleo ou gordura na presença de catalisador para formar ésteres e glicerol	Renovável, maior número de cetano, menor emissão; maior eficiência de combustão	Eliminação dos subprodutos (glicerina e água residuária)	----

### 3.3.1. Produção de Biodiesel por Transesterificação

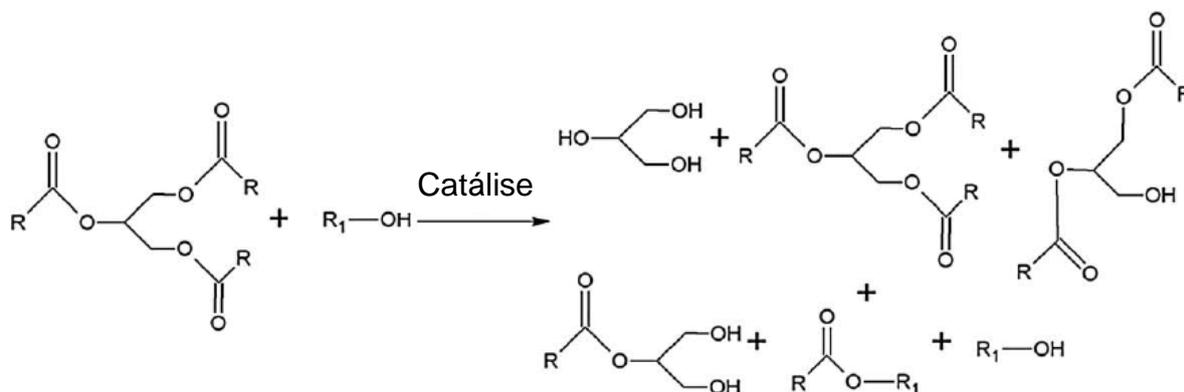
O objetivo principal da reação de transesterificação é transformar moléculas de triglicerídeo em uma molécula de glicerol e três de éster, conforme mostrado na Figura 3 [11].



**Figura 3: Processo ideal de transesterificação [11].**

No entanto, no processo real teremos a presença de triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos, ésteres, glicerol, álcool, componentes catalíticos e, no caso da catálise

básica, traços de sabão como produtos após o término da reação [11]. A Figura 4 mostra o esquema aproximado no processo real.



**Figura 4: Processo real de transesterificação [11].**

Trabalhos relacionados à catálise básica e ácida como etapas separadas relatam que a primeira etapa apresenta elevadas velocidades de reação quando comparadas à catalise ácida, e taxa de conversão de aproximadamente 82%, menor que na ácida que pode alcançar 98% [11]. Em ambas as etapas pode ocorrer a hidrólise dos ésteres na presença de água, sendo a catálise ácida mais afetada, como relataram Kusdiana e Saka referente a redução de 6% da taxa de conversão na presença de 5% em massa de água sob mesmas condições da reação [59].

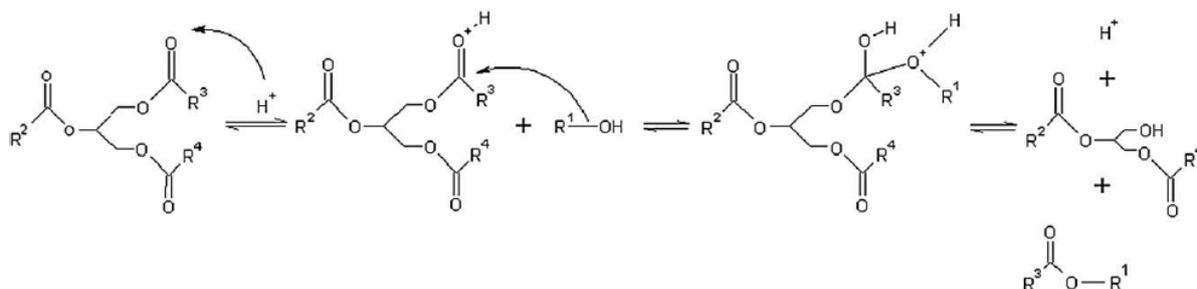
O primeiro passo é a conversão dos triglicerídeos em diglicerídeos; a partir dos diglicerídeos são formados os monoglicerídeos e estes convertidos em glicerol, obtendo assim uma molécula de éster em cada uma das etapas [60].

As variáveis importantes no processo de transesterificação são: temperatura da reação, razão molar de álcool/triglicerídeo, tipos e quantidades do catalisador e óleo vegetal [61].

### 3.3.1.1. Catálise Básica

A catálise básica apresenta menor taxa de conversão e elevada velocidade de reação [60], bem como uma menor razão molar de álcool/triglicerídeo quando comparada a ácida, podendo variar de 1:1 a 6:1, com a finalidade de deslocar o equilíbrio da reação no sentido dos produtos e evitando reações paralelas, sendo o mecanismo mostrado na Figura 5 [59].





**Figura 7: Mecanismo da transesterificação de acordo com a catálise ácida [7].**

A razão molar de álcool/triglicerídeo mais eficiente a fim de deslocar o equilíbrio químico e evitar reações reversivas e acelerar o processo é de 12:1 [59]. A temperatura da reação influencia o ataque eletrofílico do catalisador nas moléculas. O catalisador promove reações reversíveis se adicionado em excesso [59]. Os óleos vegetais, que possuem elevadas quantidades de ácidos graxos livres, apresentam maiores taxas de conversão na catálise ácida do que na básica [73].

### 3.4. REAÇÕES DE EPOXIDAÇÃO

Epóxidos ou oxiranos são versáteis intermediários reativos na síntese orgânica. São preparados através de uma variedade de materiais de partida e que podem gerar, simultaneamente, até dois carbonos quirais. Devido a polaridade e tensionamento do anel de três membros, os epóxidos são suscetíveis a reações com um grande número de nucleófilos, eletrófilos, ácidos, bases, agentes redutores e alguns agentes oxidantes [74]. Destas reações, a adição de nucleófilos a epóxidos pode gerar produtos 1,2-dissubstituídos, bastante utilizados em síntese orgânica [74].

A aplicação de óleos vegetais modificados na indústria química apresenta-se como uma importante alternativa por se tratar de fontes renováveis. Óleos vegetais epoxidados ocupam papel de destaque na preparação de intermediários químicos como base para uma grande variedade de produtos [75]. Óleos epoxidados podem ser utilizados como estabilizantes e plastificantes do PVC, diluentes de tintas, intermediários na produção de poliuretanos e polióis, assim como componentes lubrificantes e adesivos [76].

Reagentes epoxidantes são as substâncias responsáveis pela inserção do oxigênio na ligação dupla carbono-carbono formando o anel epóxi. A utilização de sistemas enzimáticos

capazes de epoxidar enantiosseletivamente olefinas não – funcionais também são utilizados [74].

Muitos métodos para a obtenção de epóxidos são descritos na literatura, tais como: utilização de catalíticos heterogêneos de estruturas de titanossilicatos [77]; epoxidação de compostos oriundos de gordura insaturada utilizando dioxiranos [78]; geração de perácidos de aldeídos[77]; auto-epoxidação químico-enzimático catalisada por Novozym 435® imobilizado [79]; utilização de catalíticos a base de titânio [80], tungstênio [81], manganês [82], dentre outros.

O peróxido de hidrogênio é 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 [74].

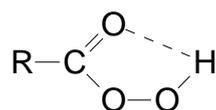
Industrialmente para a epoxidação de ésteres de ácidos graxos utiliza-se a mistura de ácido fórmico/peróxido de hidrogênio ou perácidos [83]. Os perácidos são reagentes orgânicos capazes de transformar olefinas em epóxidos pela reação de Pilschajew [74] representada na Figura 8.



**Figura 8: Reação de Pilschajew de uma olefina [74].**

Perácidos alifáticos, como os ácidos perfórmicos, são preparados em soluções através da reação do ácido correspondente com o peróxido de hidrogênio [74].

Holleben et. al [74] descrevem que a epoxidação de olefinas com perácidos ocorre através de um mecanismo bimolecular eletrofílico, onde o mesmo estaria numa estrutura cíclica, estabilizada por uma ligação de hidrogênio intramolecular formando um quelato representado na Figura 9.



**Figura 9: Estrutura do quelato de perácido [74].**

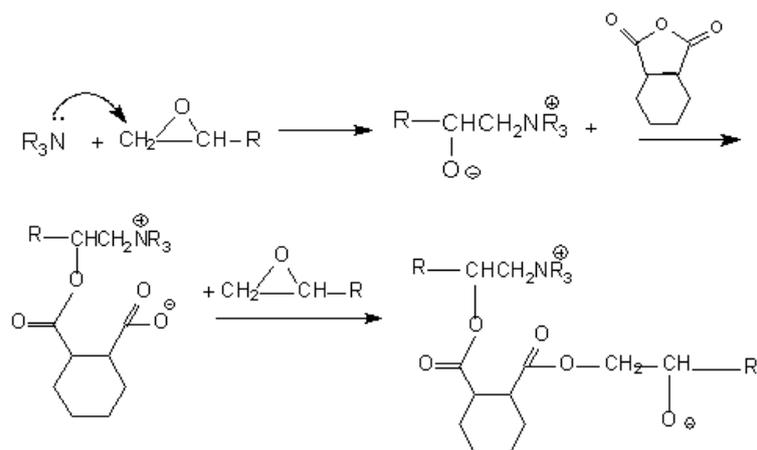
A principal evidência para este mecanismo é o aumento da velocidade da reação, tanto na presença de grupos substituintes elétrons–receptores no perácido (aumentando a eletrofilicidade da ligação oxigênio–oxigênio) como de grupos substituintes elétrons–doadores na olefina (aumentando a nucleofilicidade da ligação dupla carbono–carbono) [74].

### 3.5. REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

As resinas epóxi são caracterizadas por um ou mais anéis epóxidos [9]. A versatilidade destas resinas advém do processo de reticulação (cura), que ocorre através de reações de abertura do anel quando submetidas ao calor na presença de um agente reticulante, como diaminas, anidridos, ácidos dicarboxílicos, dióis e alcóxidos [84-86].

Warwel et al. [87] obtiveram poliéteres de elevada massa molar partir de epóxidos terminais de cadeias de metil ésteres de ácidos graxos, através de reações de metátese, epoxidação e posterior polimerização. A polimerização dessas resinas pela abertura de anel epóxi na presença de aminas terciárias utilizando diferentes anidridos como agente reticulante é um processo bastante conhecido e estudado na literatura. Feltzin et al. [88] propuseram diferentes mecanismos de reações de polimerização para elucidar sistemas de epóxi e aminas na obtenção de estruturas poliméricas [88-91].

Matejka et al.[92] em 1983 sugeriu que o mecanismo de polimerização para sistema epóxi/anidrido/amina terciária seja descrito pelas reações apresentadas na figura 10.



**Figura 10. Mecanismo de polimerização do sistema epóxi/anidrido proposto por Matejka [76].**

A primeira etapa consiste na reação entre a amina terciária e o anel epóxi, onde a amina ataca o anel epóxi tensionado pela presença do oxigênio, ocasionando um desparelhamento de cargas positiva, no nitrogênio quaternário (cátion), e negativa proveniente do íon alcóxido (ânion). Este último reage, na segunda etapa, atacando a molécula de anidrido, formando um novo ânion alcóxido. Na terceira etapa o ânion reage com outro grupo epóxi, prosseguindo com a reação de polimerização [92].

A polimerização por abertura do anel epóxido apresenta as vantagens de ausência de subprodutos durante a polimerização (todas as reações são de adição), o grau de reticulação e as propriedades finais das resinas podem ser controladas pela estequiometria, isto é, pela proporção entre o grupo epóxi e o agente reticulante [93], e as reações podem ser interrompidas pela redução da temperatura. Pelo fato de existir uma diversidade de cadeias de ácidos graxos, diferentes óleos ou misturas de óleos podem ser usados a fim de se obter propriedades finais desejadas.

### 3.5.1. Influência do tipo de anidrido

Martini et al. [9] verificaram a influência do tipo de anidrido nas reações de polimerização para sistemas epóxido/anidrido/2-metilimidazol (2MI) por DSC em diferentes taxas de aquecimento e diferentes anidridos cíclicos, o anidrido ftálico (PH), cis-1,2,3,6-tetrahidroftálico (THFTA) e cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico (CH). Os valores do calor de reação por equivalente de epóxido  $\Delta H_{e}$  foram avaliados e conclui-se que  $\Delta H_{PH} < \Delta H_{THFTA} < \Delta H_{CH}$ . Este comportamento está relacionado com a estrutura molecular dos

anidridos, especificamente ao grupo cíclico adjacente, cujo caráter vai desde aromático no anidrido PH até alicíclico no CH, com caráter intermediário para o THFTA.

A rigidez da estrutura do anidrido, que apresenta a ordem (-) CH<THFTA<PH (+), foi associada ao baixo valor de entalpia para o PH, intermediário para o THFTA e elevado para o CH, demonstrando também que o efeito eletrônico não foi predominante nas reações de polimerização [9].

A literatura mostra que a utilização de quatro tipos de anidridos, glutárico, maleico, ftálico e succínico, na formulação de resinas alquídicas modifica as propriedades finais de filmes formados [71]. Uma importante propriedade de filmes como materiais para revestimento é o tempo de secagem. Comparando a utilização de diferentes anidridos usando diferentes quantidades dos mesmos, foi observado que quando a quantidade de anidrido aumenta, o tempo de secagem diminui. Para a mesma quantidade de anidrido nas amostras, resinas preparadas a partir de anidrido maleico possuem menor tempo de secagem [71].

### **3.5.2. Iniciadores e características**

Diferentes tipos de iniciadores e suas respectivas frações molares afetam os parâmetros cinéticos da reação de polimerização de sistema epóxido/anidrido. Martini et al. [9] fizeram um estudo utilizando THFTA como agente reticulante e diferentes tipos e frações molares de iniciadores, nesse caso 2-MI e trietilamina (TEA) por DSC.

Considerando-se os valores da entalpia total ( $\Delta H_{Total}$ ) e a temperatura mínima do pico exotérmico ( $T_{min}$ ), onde foi observada uma reatividade maior para o sistema EME/THFTA na presença de 2-MI (valores maiores de  $\Delta H_{Total}$ ) e menores valores de  $T_{min}$  quando utilizado TEA [9].

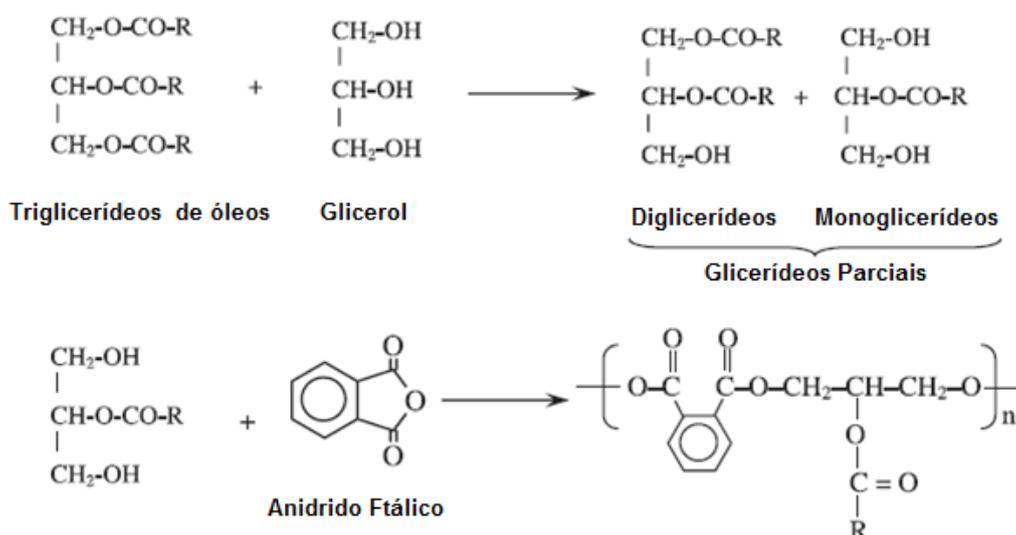
### **3.6. POLÍMEROS DERIVADOS DE ÓLEOS VEGETAIS**

Os óleos vegetais podem ser funcionalizados quimicamente a fim destes serem aplicáveis em diversas áreas. Podemos citar algumas aplicações, tais como: biodiesel como combustível, medicamentos, cosméticos, surfactantes, aditivos para polímeros, entre outros [48,94].

Polímeros a partir de óleos vegetais podem ser usados como revestimentos de superfícies, tintas, borrachas, lubrificantes etc [48,94], bem como substituir compostos

petroquímicos [13,94]. Alguns exemplos de polímeros preparados a partir de triglicerídeos de óleos vegetais são poliésteres, poliuretanas, poliamidas e resinas epóxi [15].

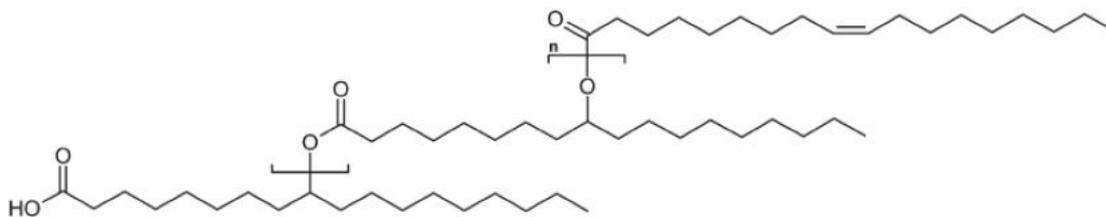
Os poliésteres podem ser sintetizados de diferentes maneiras, tais como policondensação de hidróxi-ácidos, ou de um diácido, ou anidrido e um diol, ou polimerização por abertura do anel de lactonas etc [15]. Estes monômeros são geralmente obtidos a partir de derivados petroquímicos [40]. Poliésteres preparados a partir de anidridos e ácidos graxos (provenientes de óleos vegetais) são chamados de resinas alquídicas devido às longas cadeias de ácidos graxos. O esquema apresentado na Figura 11 descreve o processo de alcoólise.



**Figura 11: Esquema de preparação de resinas alquídicas [15].**

As hidroxilas livres dos produtos da alcoólise são esterificadas por poliácidos, onde o glicerol e o anidrido ftálico são usados como componentes de polióis e poliácidos, respectivamente [15].

Alguns poliésteres, também chamados de estolidas, resultam de ligações éster formadas entre uma hidroxila ou grupo olefínico de um ácido graxo, como por exemplo do ácido oleico encontrado no óleo de oliva, e um grupo carboxílico terminal do segundo ácido graxo como mostrado na Figura 12 [94].



**Figura 12: Estolidas obtida a partir do ácido oleico sob condições ácidas.**

A estrutura formada promove uma mobilidade entre as cadeias carbônicas, característica importante para a utilização destes produtos como lubrificantes, plastificantes e na formulação de cosméticos, proporcionando fluidez ao material [94].

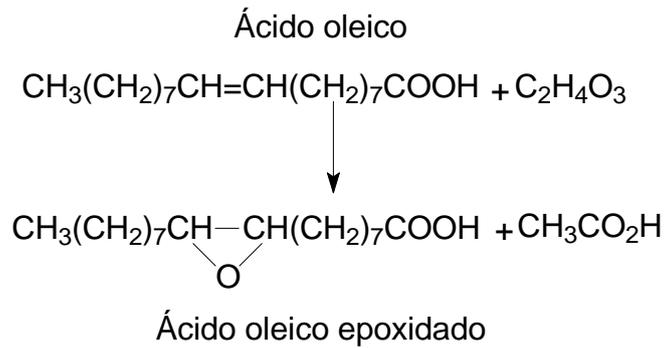
De uma forma geral, os poliésteres são bastante utilizados na indústria têxtil na confecção de tecidos, mencionando também propriedades importantes como elevada resistência química e ao calor [66].

A versatilidade desses polímeros com grupos carboxílicos terminais modificado com resinas epóxi, como o glicidil éter, promove a utilização em revestimentos, visto que esta utilização exige elevadas propriedades de impacto e resistência a solventes [66].

A modificação da estrutura do polímero ocasionada por ligações cruzadas com a adição de agentes reticulantes na síntese resulta em uma maior rigidez da estrutura (redução da mobilidade molecular), resistência química e estabilidade térmica dos produtos [66].

No caso das resinas epóxi, a versatilidade na aplicação vai da indústria aeroespacial a aplicações impermeabilizantes de baixo valor agregado para embarcações [95-100].

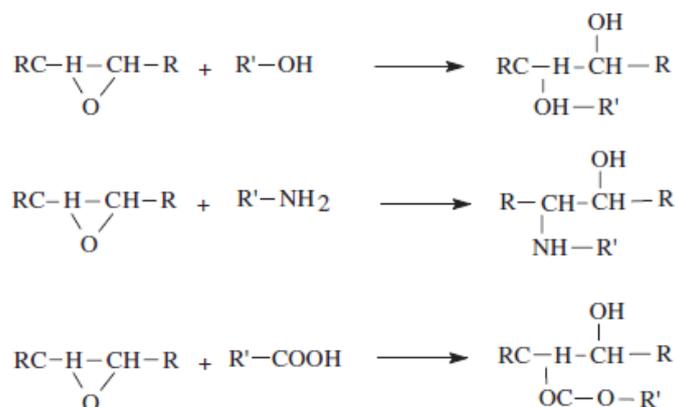
Como plastificantes para o PVC, a reação de mono e di-insaturações de ácidos graxos e seus ésteres podem ser convertidos em derivados epóxi por oxidação química [15]. A reação ocorre nas duplas ligações da cadeia do ácido graxo na presença de ácido peracético como mostrado na Figura 13.



**Figura 13: Reação de epoxidação do ácido oleico [15].**

Óleos epoxidados podem também ser utilizados para obter vários tipos de polímeros pela ativação do hidrogênio, sendo estes presentes em alcoóis, amins e ácidos carboxílicos.

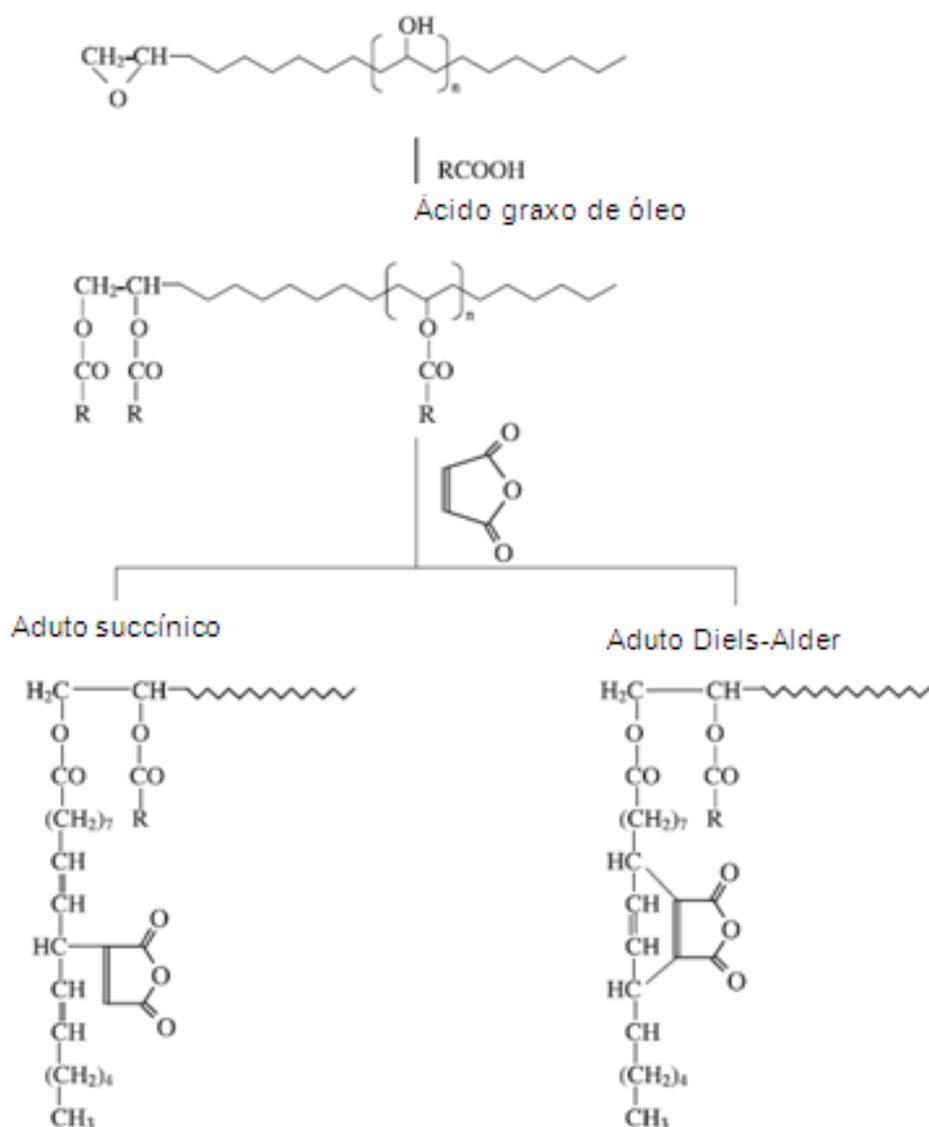
Esta preparação dos polímeros pode ser feita em duas etapas, a primeira ocorre a formação de um produto intermediário contendo grupos hidroxílicos, e a segunda uma condensação subsequente para a produção do polímero desejado, como poliuretanas, poliésteres etc (Figura 14) [15].



**Figura 14: Reação de epóxidos com compostos contendo hidrogênio ativo.**

Poliuretanas a base de óleo de linhaça podem ser obtidas pela reação de óleos de linhaça hidroxilados preparados por óleo de linhaça epoxidado e diisocianato, como mostrado na Figura 15 [15].





**Figura 16: Epóxi-ésteres maleinizado de ácidos graxos insaturados [15].**

Ácidos graxos de óleos vegetais secos (índice de iodo > 130) reagem com resina epóxi, e depois reagem com anidrido maleico, obtendo produtos com estabilidade hidrolítica muito boa quando comparados com epóxi-ésteres dicarboxílico e resinas epóxi de ésteres de ácidos graxos maleinizados [15].

As poliuretanas estão classificadas como compostos que tenham ligações uretanas, mesmo que outro tipo de ligação esteja presente. Ao contrário de outros polímeros, as poliuretanas não contêm unidades repetidas de uretana regulares, nem fórmula empírica representativa. Este polímero pode conter, além de grupos uretanos, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, éster, éter, amida etc [101].

Na obtenção de poliuretanas a partir de óleos vegetais, foram realizados estudos utilizando diisocianatos na reação com óleos contendo grupos hidroxilas convertidos em mono e diglicerídeos, resultando em aditivos nas formulações de tintas, melhorando a propriedade de formação de filmes [12].

A utilização de polióis de óleos epoxidados como material de partida na reação de cura de poliuretanas utilizando agente reticulantes resulta na modificação de propriedades físicas importantes para aplicações futuras [27].

A adição de metileno-4,4'-difênil-diisocianato nos polióis derivados do óleo de linhaça epoxidado ocasiona o aumento da resistência química, térmica e mecânica dos produtos em virtude do aumento na densidade de ligações cruzadas [15].

Poliuretana derivada do óleo de mamona pode ser utilizada como revestimento na forma de película aplicada a matrizes cimentícias na construção civil. Polímeros utilizados como revestimento em concreto tem como objetivo a impermeabilização, dificultando assim a entrada de umidade, sais e agentes corrosivos. Principalmente em ambientes salinos, a proteção do aço utilizado em vigas de concreto se faz importante para manter a integridade destas [101].

Polímeros expostos à radiação solar na presença de oxigênio e outros elementos resultaram em alterações de algumas propriedades [101]. A tensão de ruptura e ductilidade reduziram com o aumento do tempo de exposição à intempéries. Já o módulo elástico e tensão de escoamento aumentaram [101].

Os valores de ductilidade são mais influenciados por ser uma propriedade sensível aos efeitos na superfície do material visto que, além da degradação térmica oxidativa, ocorre também deformação no substrato. O módulo elástico e tensão de escoamento sofrem um aumento pouco significativo ocasionado pelo aumento da rigidez do polímero [101].

Narine et al. sintetizaram polióis a partir do óleo de canola por ozonólise seguida de hidrogenação, alcançando conversão de 87% e compararam com um polioliol do óleo de soja comercial [101]. Os polióis foram misturados com 1,6-hexametileno diisocianato (HDI) nas razões molares  $[OH]/[NCO]$  1,0:0,8; 1,0:1,0 e 1,0:1,2 na temperatura de 45 °C em intervalos de tempo de 10 e 20min. As poliuretanas obtidas a partir do polioliol de canola apresentaram maiores  $T_g$ , módulo de elasticidade, tensão e deformação na ruptura que as obtidas a partir do

óleo de soja, provavelmente devido à alta concentração de ácidos graxos no óleo de soja e as diferenças estruturais dos polióis [101].

O poliol do óleo de canola contém grupos OH terminais e o poliol do óleo de soja tem grupos OH secundários no interior da cadeia, resultando num maior impedimento estéreo e consequentemente menor reticulação [101].

Os termogramas referentes a degradação mostrou semelhança entre os polímeros e que dois processos de degradação foram observados, sendo a primeira perda de massa (25 a 30%) na faixa de temperatura compreendida entre 200 a 300°C referente a degradação da ligação uretana e a segunda na faixa de 300 a 490°C referente a cadeia carboxílica principal [101].

## 4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste trabalho, foram utilizados os óleos de oliva e soja, bem como o anidrido ftálico e o iniciador 2-metil imidazol para produzir polímeros. Os óleos de soja e oliva refinados foram transesterificados pela metodologia TDSP (do inglês *Transesterification Double Steps Process*) obtendo uma mistura de metil-ésteres (EME) e glicerol como co-produto da reação [11]. Os EME foram epoxidados utilizando ácido fórmico e peróxido de hidrogênio em meio de tolueno (solvente) usando ácido perfórmico gerado *in situ*. A polimerização foi realizada utilizando 2-metil imidazol (2MI) como iniciador e anidrido ftálico (PH) como agente reticulante pelo mecanismo de abertura do anel epóxi, utilizando 8 mg de iniciador para 10 g de amostra. Diferentes quantidades de epóxi – ésteres (EE) e PH foram utilizadas a fim de conferir diferentes propriedades aos polímeros. A caracterização dos polímeros foram feitas por GPC, RMN <sup>1</sup>H, FTIR, DSC e TGA.

### 4.1. MATERIAIS

#### 4.1.1. Óleos Vegetais

O óleo de soja é comercializado pela Bunge C.O. (São Paulo, Brasil) para fins alimentícios, e o óleo de oliva refinado pela Synth (São Paulo, Brasil).

#### 4.1.2. Reagentes

A sequência de reagentes utilizados respeita a ordem das etapas do trabalho, ou seja, transesterificação, epoxidação, polimerização, purificação e análises.

Na transesterificação, foram utilizados metanol (99,9% P.A.) e hidróxido de potássio (98% P.A.) adquiridos da Synth (São Paulo, Brasil). O ácido sulfúrico (98% P.A.) foi adquirido da Aldrich Chemical Co. (São Paulo, Brasil).

Na epoxidação foram utilizados tolueno (99,5% P.A.) e peróxido de hidrogênio (30% w/w) em água adquiridos da Synth (São Paulo, Brasil). O ácido fórmico (85% P.A.) foi adquirido da empresa Aldrich Chemical Co. (São Paulo, Brasil). O sulfato de sódio anidro P.A. e acetona (99,5% P.A.) são da marca Nuclear (São Paulo, Brasil).

Na etapa de polimerização, foram usados anidrido ftálico (99% P.A.) da Synth (São Paulo, Brasil) e 2-metil imidazol (99% P.A.) da Aldrich Chemical Co. (São Paulo, Brasil).

Na purificação das amostras foram utilizadas acetona (99,5% P.A.) marca Nuclear (São Paulo, Brasil) e água destilada produzida em laboratório.

As análises de RMN  $^1\text{H}$  foram feitas utilizando clorofórmio deuterado (99,8% P.A.) com tetrametilsileno (TMS, de 0,03% w/w) da Aldrich Chemical Co. (São Paulo, Brasil).

## 4.2. MÉTODOS

As etapas deste trabalho serão descritas abaixo na forma de tópicos. A caracterização e confirmação das etapas anteriores à polimerização foram realizadas por RMN  $^1\text{H}$ , identificando os picos relevantes e mostrando em desenho esquemático as moléculas formadas, sendo os gráficos apresentados no decorrer deste trabalho.

### 4.2.1. Transesterificação

A metodologia utilizada na etapa de transesterificação dos triglicerídeos presentes nos óleos de oliva e soja foi o TDSP [11]. Este processo constitui uma catálise básica seguida de catálise ácida consecutivamente. Para ambos os óleos foram realizados os mesmos procedimentos.

Em um balão bi-tubular de capacidade 500 mL, foram colocados 300 mL de óleo vegetal sob agitação/refluxo constante e aquecimento (banho de silicone) até 65 °C em um agitador magnético. Paralelamente foi preparada uma mistura de 150 mL de metanol e 4,18 g de hidróxido de potássio até completa dissolução em um becker. Esta espécie ativa será a responsável pela catálise básica que atacará a molécula do triglicerídeo. A mistura é então adicionada ao óleo vegetal que reagirá durante 1 hora sob agitação, refluxo e temperatura constante. A razão molar óleo:álcool é de 1:12. O metanol é colocado em excesso com o objetivo de deslocar o equilíbrio da reação para o produto.

A segunda etapa é a catálise ácida, na qual foi adicionado uma solução de 3 mL de ácido sulfúrico em 15 mL de metanol (dissolvidos anteriormente em um becker) por 1 hora e 30 minutos sob agitação e refluxo constantes, mantendo a temperatura de 65 °C.

Após o término do processo, a solução é colocada em uma pêra de decantação e resfriada a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C). Ocorreu a formação de duas fases, a inferior é rica em glicerol e sal (sulfato de potássio) e a superior rica em uma mistura de EME (biodiesel) e metanol. A fase inferior é removida por gravidade e a fase superior

permanece na p $\hat{e}$ ra para que possa ser purificada utilizando sucessivas lavagens com  $\acute{a}$ gua destilada a fim de remover tra $\acute{c}$ os de glicerol e sal.

Ap $\acute{o}$ s a purifica $\acute{c}$ o, a solu $\c$ o  $\acute{e}$  mantida por aproximadamente 14 horas em sulfato de s $\acute{o}$ dio anidro para a remo $\c$ o de tra $\acute{c}$ os de  $\acute{a}$ gua e filtrada por v $\acute{a}$ cuo e gravidade. O metanol, utilizado como solvente do processo  $\acute{e}$  evaporado no rota-evaporador a 80  $^{\circ}$ C.

#### 4.2.2. Epoxida $\c$ o

Em um bal $\tilde{a}$ o bi-tubular, foram adicionados 50 g de EME em 300 mL de tolueno sob agita $\c$ o/refluxo constantes. Ap $\acute{o}$ s isso adicionou-se 17,6 mL de  $\acute{a}$ cido f $\acute{o}$ rmico  $\acute{a}$  mistura e, com o aux $\acute{i}$ lio de um funil de adi $\c$ o, acrescentou-se lentamente 109,1 mL de per $\acute{o}$ xido de hidrog $\hat{e}$ nio em um intervalo de aproximadamente 90 minutos, mantendo a raz $\tilde{a}$ o molar de per $\acute{o}$ xido de hidrog $\hat{e}$ nio/ $\acute{a}$ cido f $\acute{o}$ rmico/insatura $\c$ o constante de 20/2/1. A mistura  $\acute{e}$  aquecida at $\acute{e}$  80  $^{\circ}$ C sob agita $\c$ o/refluxo constantes por 2 horas para os EME de oliva e 10 horas para o de soja, sendo que a dura $\c$ o da rea $\c$ o comprovada experimentalmente. Ao termino da rea $\c$ o, a solu $\c$ o foi resfriada at $\acute{e}$  temperatura ambiente e colocada na pera de decanta $\c$ o para a separa $\c$ o das fases aquosa (inferior) descartada, e org $\hat{a}$ nica (superior), rica em EE, purificada com  $\acute{a}$ gua destilada, repetindo a lavagem e separa $\c$ o de fases por cinco vezes para remo $\c$ o de tra $\acute{c}$ os de per $\acute{o}$ xido de hidrog $\hat{e}$ nio [7,10]. Depois da purifica $\c$ o, o pH da solu $\c$ o deve apresentar valores compreendidos entre 6 e 7. A remo $\c$ o da  $\acute{a}$ gua foi feita utilizando aproximadamente 15 g de sulfato de s $\acute{o}$ dio anidro por 14 horas e filtrada por v $\acute{a}$ cuo.

A parte mais onerosa da etapa de epoxida $\c$ o  $\acute{e}$  a remo $\c$ o do tolueno. O primeiro est $\acute{a}$ gio  $\acute{e}$  a remo $\c$ o de grande parte do solvente por rota-evapora $\c$ o. No segundo est $\acute{a}$ gio, a solu $\c$ o de EE contendo tolueno residual foi aquecida at $\acute{e}$  60  $^{\circ}$ C  $\acute{a}$  v $\acute{a}$ cuo por 5 horas para remo $\c$ o de tolueno residual.

#### 4.2.3. Rea $\c$ o de polimeriza $\c$ o

Os produtos foram obtidos pela rea $\c$ o do EE e PH em diferentes fra $\c$ oes molares como mostradas na Tabela V, utilizando 8 mg de 2MI (iniciador) para 10 g de amostra. As propor $\c$ oes foram definidas por planejamento experimental visando o aumento da massa molar e crescimento das cadeias polim $\acute{e}$ ricas. A mistura reacional foi aquecida em um reator do tipo batelada  $\acute{a}$  180  $^{\circ}$ C sob agita $\c$ o/refluxo por 2 horas e resfriada at $\acute{e}$  temperatura ambiente.

**Tabela V: Diferentes frações molares (X) de PH e EE.****Legenda: A(S=Soja,O=Oliva) (fração molar PH– EE);PH:Anidrido Ftálico; EE:Epóxi-Ésteres.**

Amostras	X <sub>PH</sub>	massa(g)	X <sub>EE</sub>	massa(g)
AS33-67	0,33	3,65	0,67	16,30
AS50-50	0,50	6,23	0,50	13,71
AS67-33	0,67	9,57	0,33	10,37
AS85-15	0,85	14,35	0,15	5,57
AS93-07	0,93	17,09	0,07	2,83
AO15-85	0,15	1,46	0,85	18,49
AO33-67	0,33	3,61	0,67	16,34
AO50-50	0,50	6,18	0,50	13,77
AO67-33	0,67	9,50	0,33	10,43
AO85-15	0,85	14,30	0,15	5,63

Após vários testes iniciais, cada amostra foi estudada sistematicamente três vezes a fim de avaliar a repetibilidade da síntese dos polímeros.

#### 4.2.4. Purificação das Amostras

Os polímeros foram purificados por precipitação fracionada utilizando acetona (solvente) e água destilada. Os polímeros derivados do óleo de soja apresentaram, durante o teste de solubilidade, características de inchamento em acetona para todas as formulações, evidenciando elevada massa molar e característica de material reticulado. Para os polímeros derivados do óleo de oliva, a purificação foi realizada pela adição de 5 g de amostra em 10 mL de acetona. Os tubos de ensaio contendo as amostras foram lacrados para evitar a evaporação do solvente. Após o intervalo de aproximadamente 30 minutos, houve a separação de fases para as amostras AO15-85 e AO33-67, nas quais a fase inferior é rica em polímero e a superior em reagentes em excesso oriundos da etapa de polimerização. As amostras AO50-50, AO67-33 e AO85-15 foram solubilizadas em acetona e após 30 minutos foi adicionado 0,5 mL de água destilada, permanecendo em repouso por aproximadamente 2 horas a fim de separar fases. A etapa de purificação dos polímeros foi repetida por 3 vezes e após isso, aquecidos à 60 °C até apresentarem peso constante.

#### 4.2.5. Técnicas de Caracterização

Foram utilizados equipamentos disponíveis no instituto de química da UFRGS e no Centro de combustíveis, lubrificantes e biocombustíveis (CECOM).

A caracterização dos óleos vegetais e materiais obtidos nas etapas antecedentes a polimerização foram feitas por RMN  $^1\text{H}$ . A massa molar ponderal média e polidispersão do EEO, EES e dos polímeros derivados do óleo de oliva foi determinada por GPC. A caracterização das estruturas químicas e grupos funcionais dos polímeros foram avaliados por RMN  $^1\text{H}$  e FTIR. O estudo cinético da reação de polimerização e o processo de termodegradação foram realizados via DSC e TGA.

A análise de RMN  $^1\text{H}$  foi feito utilizando um equipamento marca Varian, modelo Inova-300 MHz, utilizando clorofórmio deuterado como solvente, na faixa de análise de 0 a 10 ppm.

A análise de FTIR foi realizada utilizando um equipamento da marca Shimadzu, modelo FTIR-8300, utilizando cristais de KBr, na faixa de 4.000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com 32 varreduras e com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

Na análise de GPC, os resultados obtidos são relacionados aos tempos de retenção de um padrão mono ou polidisperso a partir de uma curva de calibração  $M_w$  *versus* tempo de retenção. A separação das moléculas (em solução) com diferentes massas molares é realizada pela injeção da solução em fluxo contínuo (1mL/min) de solvente que passa por géis rígidos altamente porosos. O fenômeno ocorre porque as moléculas menores entrarão mais facilmente nos poros das colunas do que as maiores. Na análise, foram pesadas aproximadamente a mesma massa para todas as amostras e solubilizadas em tetrahidrofurano(THF). Uma solução de 250 $\mu\text{L}$  da solução é injetada no equipamento GPC Waters, modelo 510 acoplado com detector de índice de refração RI-410. O equipamento possui quatro colunas de poliestireno/divinilbenzeno com porosidade variando de  $10^6$  a 500 $\text{Å}$ .

O equipamento de DSC utilizado foi da marca TA Instruments, modelo 2920, utilizando aproximadamente 5,8 mg de amostra, taxa de aquecimento 10 K/min, temperatura inicial 340 K e final de 500 K, em panelas marca TA Instruments, herméticas com tampas perfuradas.

A análise de TGA do anidrido ftálico e dos polímeros foi realizada utilizando o termogravímetro marca TA Instruments, modelo 2050, em atmosfera inerte de  $\text{N}_2$ , realizando dois aquecimentos consecutivos. O primeiro aquecimento com temperatura inicial de 350 K e final de 525 K (para os polímeros derivados do óleo de soja) e 575 K (para os polímeros derivados do óleo de oliva), e a segunda de 350 K a 750 K, utilizando taxa de aquecimento de 10 K/min em ambos os casos. O resfriamento entre os aquecimentos foi realizado com taxa de 20 K/min, e a massa inicial das amostras variou entre 5 e 7mg.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As técnicas utilizadas neste trabalho têm como objetivo caracterizar as estruturas dos reagentes e produtos, bem como cada material obtido nas etapas do trabalho.

### 5.1. REAGENTES

Inicialmente, foi caracterizado via RMN  $H^1$  a estrutura química dos óleos vegetais, biodieseis e epóxi-ésteres dos mesmos, e o anidrido ftálico utilizado como agente reticulante. Os espectros de RMN  $H^1$  abaixo são referentes aos óleos de oliva e soja (Figura 17 e 18).

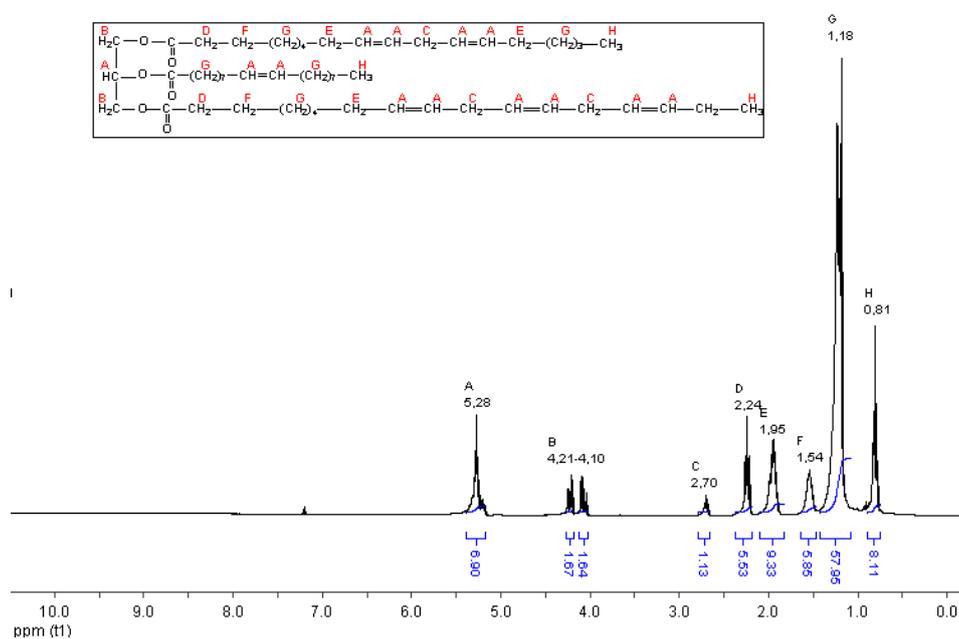
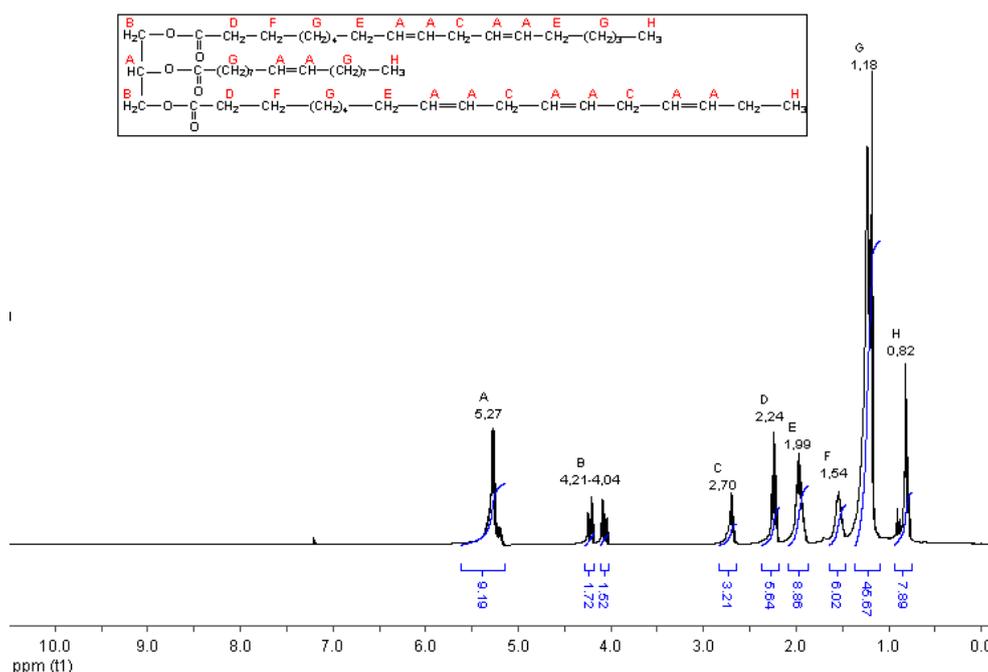


Figura 17: Espectro de RMN  $H^1$  do óleo de oliva [49].



**Figura 18: Espectro de RMN  $H^1$  do óleo de soja [8].**

O sinal próximo a 5,2 ppm (pico A) refere-se aos hidrogênios do grupo metino (-CH-) juntamente com os sinais correspondente aos hidrogênios das duplas ligações [102]. Comparando o espectro do óleo de oliva e soja, é possível observar que a área do pico A é maior no espectro de soja pelo fato do mesmo apresentar maior quantidade de insaturações. Os sinais em 4,2 e 4,0 ppm correspondem aos hidrogênios do fragmento correspondente à molécula de glicerol [7]. O pico intenso na região próxima a 1,1 ppm referem-se aos hidrogênios da cadeia carbônica. Vários sinais são observados nesta região pelo fato de que os triglicerídeos apresentam longas cadeias carbônicas.

É possível calcular o valor da massa molar média (MM) dos óleos utilizando a Equação 1 [7].

$$MM = 15,034 \times \frac{H}{3 \times FN} + 14,026 \times \frac{(C+D+E+F+G)}{2 \times FN} + 26,016 \times \frac{(A-FN)}{2 \times FN} + 173,100 \quad (1)$$

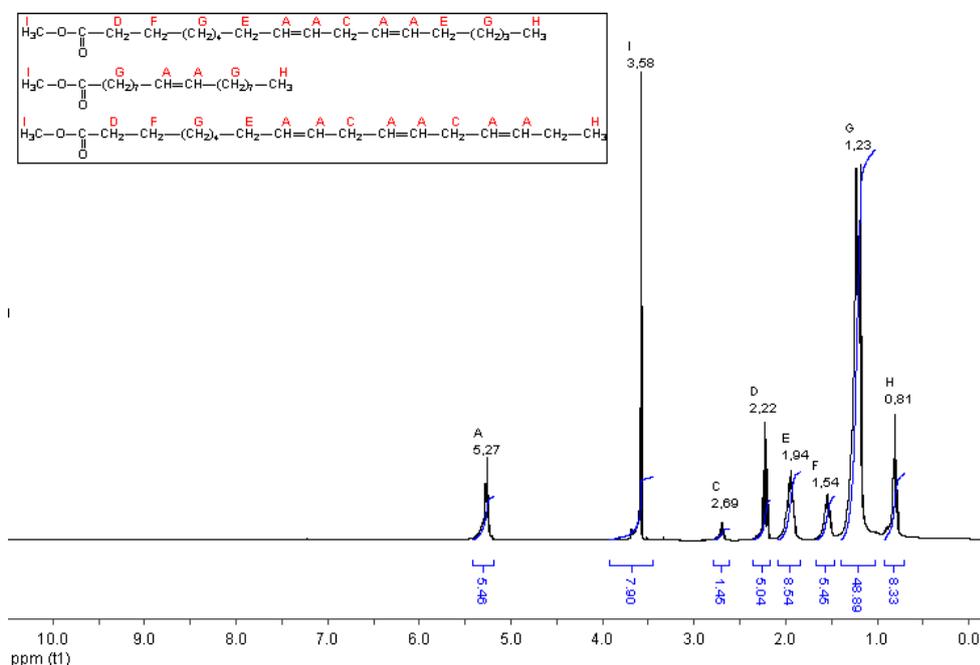
Onde **FN** é o fator de normalização calculado a partir da área dos quatro hidrogênios dos grupos metilenos do glicerol (pico B), **H** é o valor da área do pico H (grupo metila de massa igual a 15,034 g.mol<sup>-1</sup>), **C, D, E, F e G** referente as áreas dos sinais C, D, E, F e G (grupos metilenos de massa igual a 14,026 g.mol<sup>-1</sup>), **A** é a áreas dos sinais de hidrogênios olefínicos (massa molar de 26,016 g.mol<sup>-1</sup>), sendo descontado o valor da área referente ao hidrogênio do glicerol, ou seja, valor da área do pico A menos área do pico B.

O fator de normalização (FN) foi calculado utilizando a Equação 2.

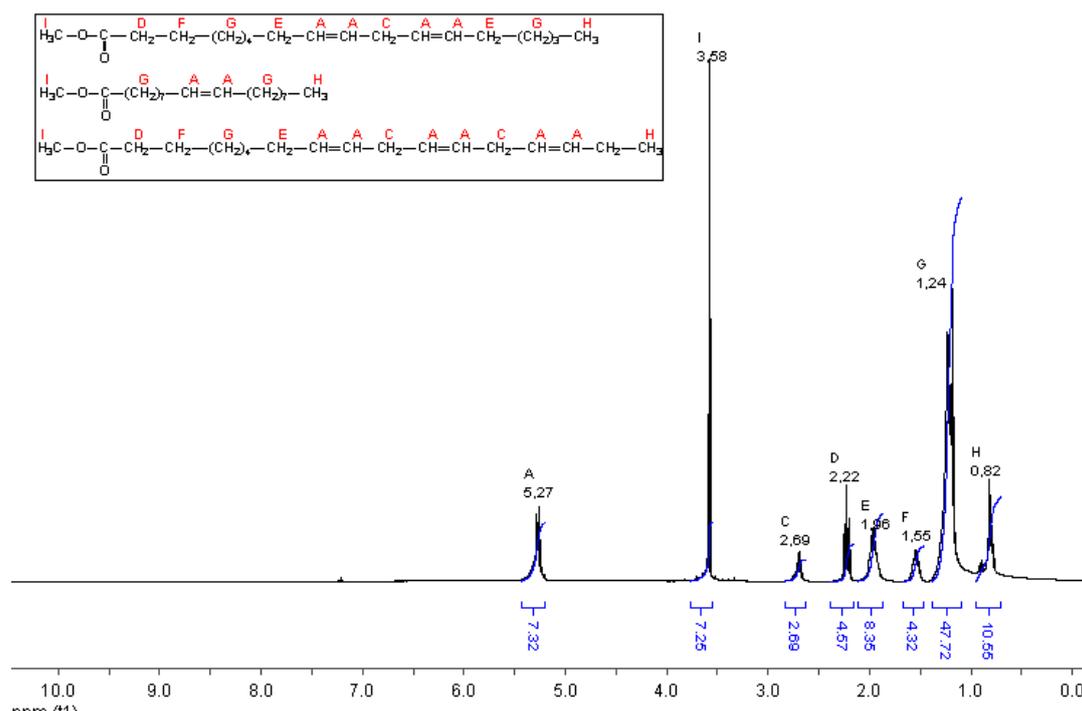
$$FN = \frac{B}{4} \quad (2)$$

O valor para MM do óleo de soja foi  $905,91 \text{ g.mol}^{-1}$  e de oliva  $940,95 \text{ g.mol}^{-1}$ .

Utilizando a metodologia TDSP, obtivemos os biodieseis dos óleos, como mostrado nas Figuras 19 e 20, e que mostram o desaparecimento do sinal que corresponde aos hidrogênios do fragmento da molécula de glicerol (4,0-4,2 ppm) e o surgimento de um pico na região em 3,6 ppm, correspondente aos hidrogênios do grupo éster metílico (-OCH<sub>3</sub>) [102].



**Figura 19: Espectro de RMN H<sup>1</sup> do biodiesel de oliva [49].**



**Figura 20: Espectro do RMN H<sup>1</sup> de biodiesel de soja [8].**

A eficácia do processo TDSP é comprovada pelo total desaparecimento do sinal referente à sequência glicéridica e pelo cálculo da conversão utilizando a Equação 3, relacionando as integrais dos picos dos ésteres metílicos e metilenos adjacentes a carbonila ( $\alpha$ -CH<sub>2</sub>) [7].

$$C_{me} = 100 \left( \frac{I_{me}/3}{I_{\alpha-CH_2}/2} \right) \quad (3)$$

Onde  $C_{me}$  é a conversão da reação de transesterificação,  $I_{me}$  é o valor da integral do pico I em 3,6 ppm e  $I_{\alpha-CH_2}$  o valor da integral do pico D em 2,2 ppm. A conversão para ambos os casos foi de 100%.

Os cálculos referentes à etapa de epoxidação leva em consideração os espectros de RMN <sup>1</sup>H dos biodieseis na região das insaturações e os espectros dos epóxi-ésteres mostrados nas Figuras 21 e 22 [7].

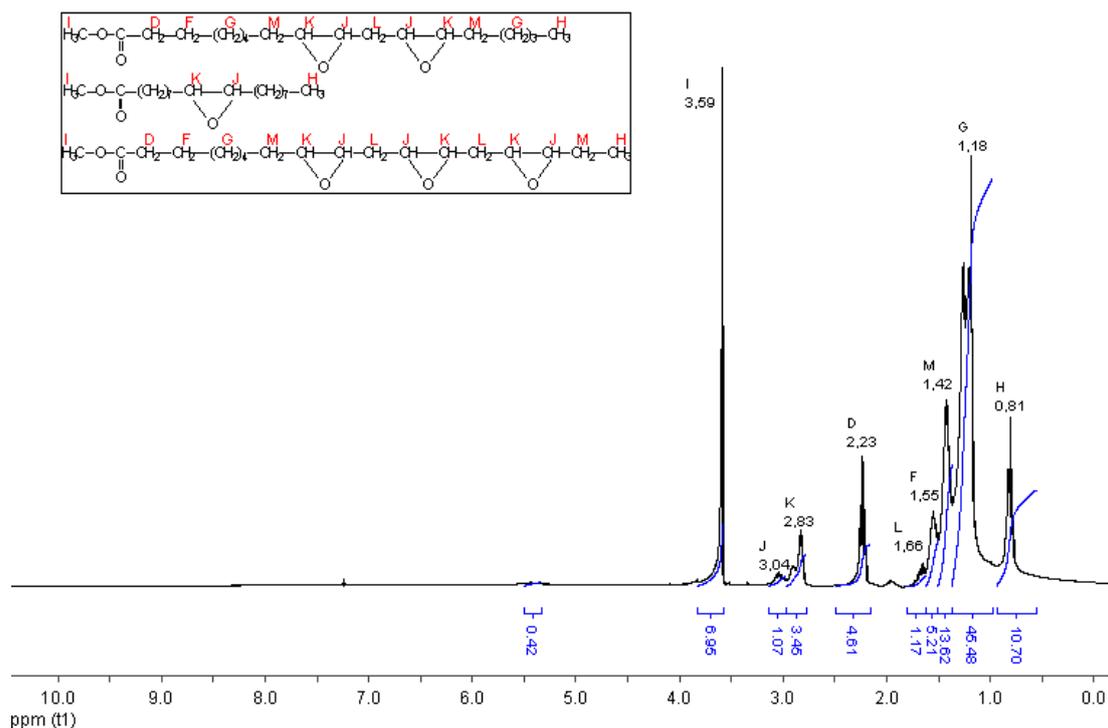


Figura 21: RMN  $^1\text{H}$  dos epóxi-ésteres de oliva [49].

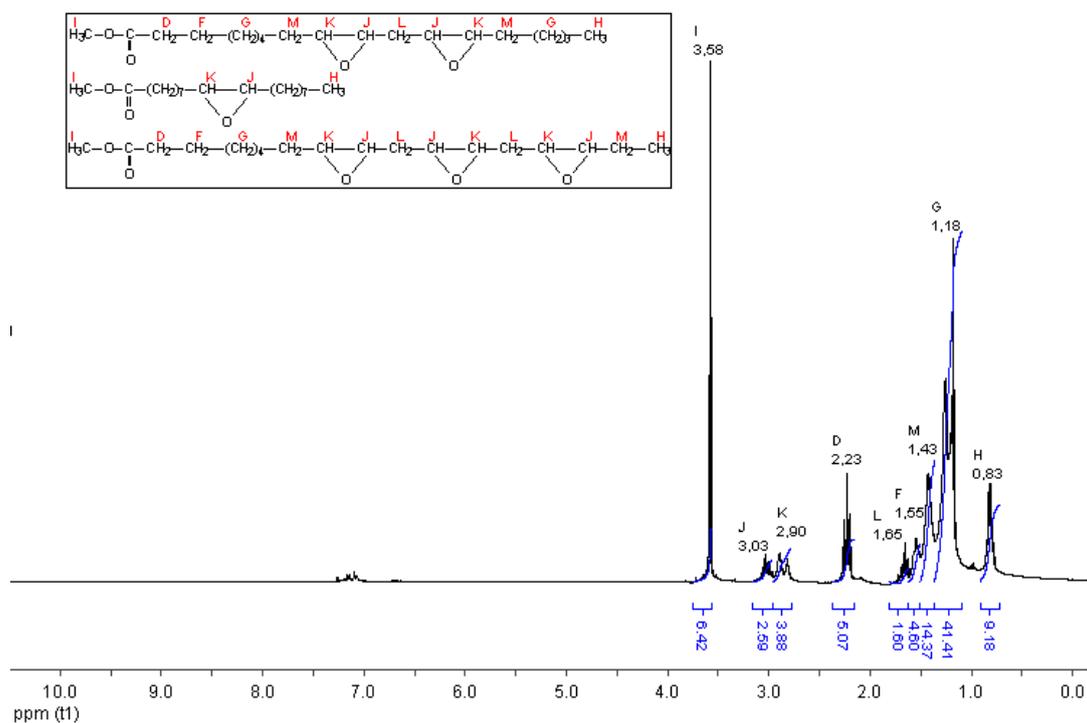


Figura 22: RMN  $^1\text{H}$  dos epóxi-ésteres de soja [49].

Nos espectros das Figuras 21 e 22 é possível perceber o desaparecimento do pico em 5,27 ppm que corresponde às duplas ligações e o aparecimento dos picos em 3,03 e 2,90 ppm (picos J e K, respectivamente) correspondentes aos hidrogênios do anel epóxico. Os picos L

(1,65 ppm) e M (1,43 ppm) estão relacionados aos hidrogênios dos grupos metileno, ligados entre os grupos epóxi e vizinhos dos mesmos, respectivamente [7].

Os cálculos referentes ao número médio de duplas, conversão, epoxidação e seletividade foram realizados e são descritos a seguir.

#### 5.1.1. Cálculo do número de ligações duplas dos biodieseis

O fator de normalização (FN) nesse cálculo leva em consideração a área dos picos que correspondem aos grupos metila terminais (pico H das Figuras 19 e 20), conforme Equação 4.

$$FN = \frac{H}{3} \quad (4)$$

O cálculo do número médio de ligações duplas ( $ND_i$ ) foi realizado utilizando a Equação 5:

$$ND_i = \frac{A/2}{FN} \quad (5)$$

Onde A é a área do pico dos hidrogênios referente às duplas ligações (pico A). O  $ND_i$  para o biodiesel de soja foi de 1,11 e para o de oliva 0,99.

#### 5.1.2. Cálculo do número de duplas ligações residuais dos epóxi-ésteres

O cálculo do FN é realizado utilizando a área do pico H do espectro do epóxi-éster (Figuras 21 e 22) e o número de insaturações residuais ( $ND_r$ ), conforme a Equação 6:

$$ND_r = \frac{A/2}{FN} \quad (6)$$

Onde A é a área do pico remanescente no espectro dos epóxi-ésteres.

O cálculo do  $ND_r$  é feito para que possamos calcular o percentual de conversão das insaturações em anéis epóxi pela Equação 7.

$$Conversão(\%) = 100 \times \frac{ND_i - ND_r}{ND_i} \quad (7)$$

Para o biodiesel de oliva, a conversão foi de 94,04%, e para o de soja 100%.

### 5.1.3. Cálculo da percentagem de epoxidação e seletividade

Durante a reação de epoxidação, existe a possibilidade de ocorrer a abertura indesejada dos anéis recém formados, gerando subprodutos, o que modificaria a proporção molar calculada na metodologia do trabalho. Com isso, o cálculo do percentual de grupos epóxidos formados utilizando a Equação 8 faz-se necessária para determinar a seletividade, sendo importante no caso de haver necessidade de repetir a reação de polimerização dos produtos.

$$\text{Epóxido}(\%) = 100 \times \frac{[(K+J)/2]}{FN \times ND_i} \quad (8)$$

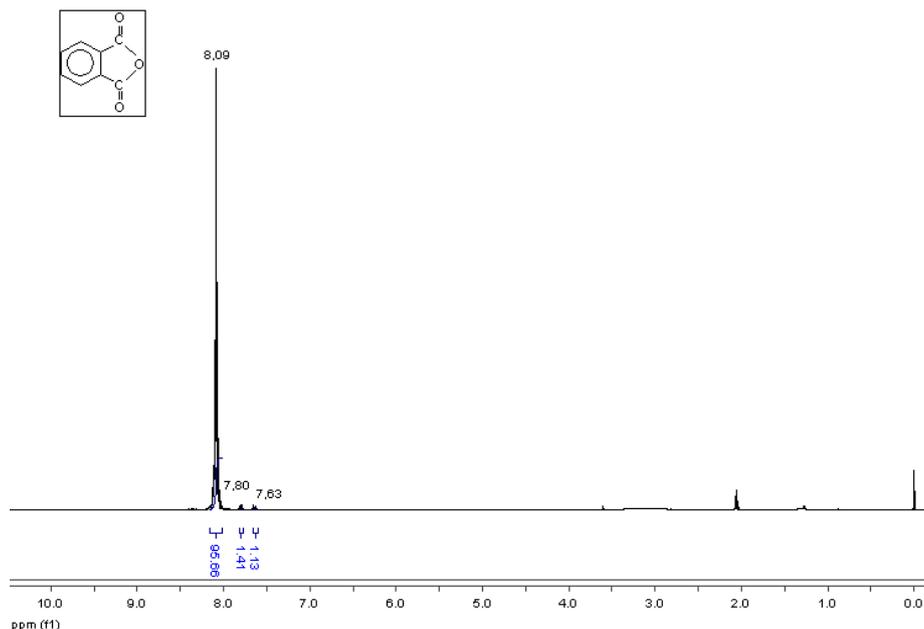
Onde K e J são as áreas dos hidrogênios dos grupos epóxidos (picos K e J).

O cálculo da seletividade é dado pela Equação 9:

$$\text{Seletividade}(\%) = 100 \times \frac{\text{Epóxido}(\%)}{\text{Conversão}(\%)} \quad (9)$$

Para o epóxido do biodiesel de oliva, a seletividade foi de 89,15% e para o de soja 95,03%. É oportuno comentar que o fato da seletividade não ter sido de 100% é explicada pela alta reatividade dos anéis epóxi em meio ácido, podendo gerar dióis. Valores de seletividades semelhantes a este ou menores são encontrados na literatura [7,10].

Com o objetivo de comprovar a estrutura do agente reticulante utilizado neste trabalho sem a presença de contaminantes, o anidrido ftálico foi analisado por RMN de  $^1\text{H}$  como mostrado na Figura 23.



**Figura 23: RMN  $^1\text{H}$  do anidrido ftálico em solução de acetona deuterada.**

O espectro da Figura 23 nos mostra um pico de grande intensidade na região de 8,09 ppm característico de hidrogênios do anel aromático.

## 5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS

Inicialmente foram caracterizados os materiais das etapas anteriores a polimerização, prosseguindo com o estudo cinético das duas amostras consideradas estequiométricas e determinação dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos na etapa de polimerização. Posteriormente, foi realizado a caracterização das estruturas químicas e identificação de grupos funcionais via RMN  $^1\text{H}$  e FTIR, o comportamento térmico por TGA, e a determinação da massa molar média e polidispersão por GPC.

### 5.2.1. Estudo cinético

A técnica de DSC é amplamente utilizada para investigar o comportamento cinético da reação de polimerização [9]. Existem diversas formas de determinar os parâmetros cinéticos por calorimetria utilizando métodos isotérmicos (ou dinâmico) e não isotérmicos.

A análise utilizando o método não-isotérmico permite avaliar o comportamento cinético da reação de polimerização e temperaturas de início ( $T_{\text{onset}}$ ), máxima conversão ( $T_{\text{min}}$ ) e final da reação ( $T_{\text{final}}$ ), registrando o comportamento da amostra quando aquecida a uma taxa

de aquecimento constante [9]. Este método é subdividido em experimentos que utilizam uma única varredura e os que utilizam múltiplas varreduras dinâmicas. A fusão dos reagentes é caracterizada pelo pico endotérmico (absorção de energia) e a reação de polimerização pelo pico exotérmico (liberação de energia).

A reação de cura das amostras consideradas estequiométricas (AS 67-33 e AO 50-50 de acordo com a Tabela V) foi realizada em um equipamento de DSC a fim de avaliar os parâmetros cinéticos ( $\ln A$ ,  $E_a$  e  $K$ ) utilizando o método não-isotérmico de Barret [9] e valores de  $T_{onset}$ ,  $T_{min}$ ,  $T_{final}$  e  $\Delta H_{Total}$  através do termograma obtido por DSC.

As Figuras 24 e 25 mostram os termogramas das amostras AS67-33 e AO50-50 respectivamente, obtidas por DSC utilizando taxa de aquecimento de 10 °C/min.

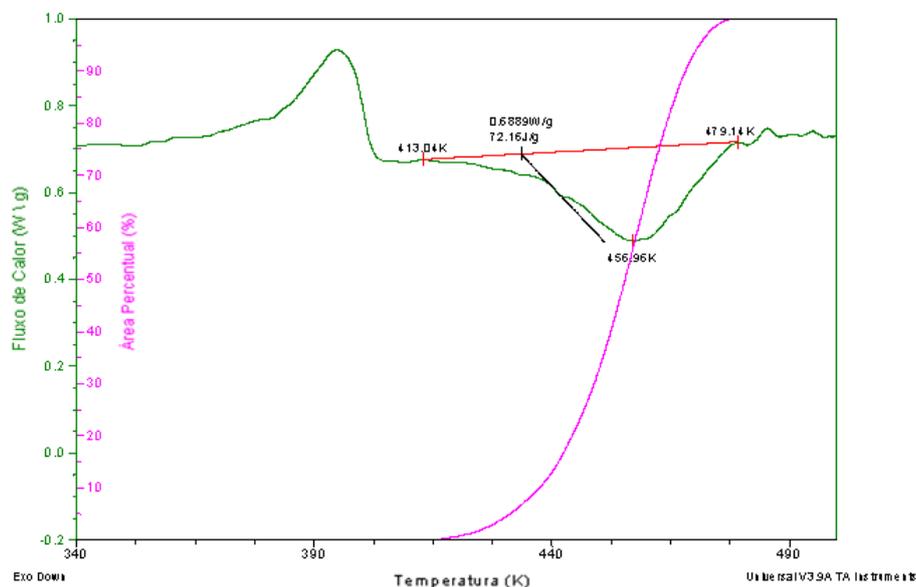


Figura 24: Termograma da amostra AS 67-33 por DSC.

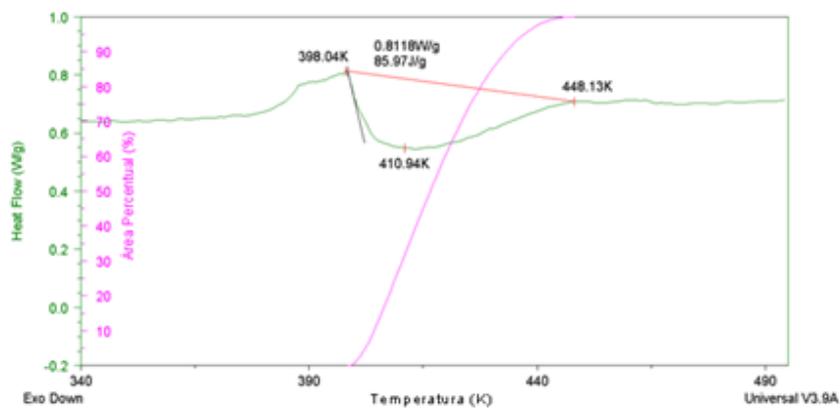
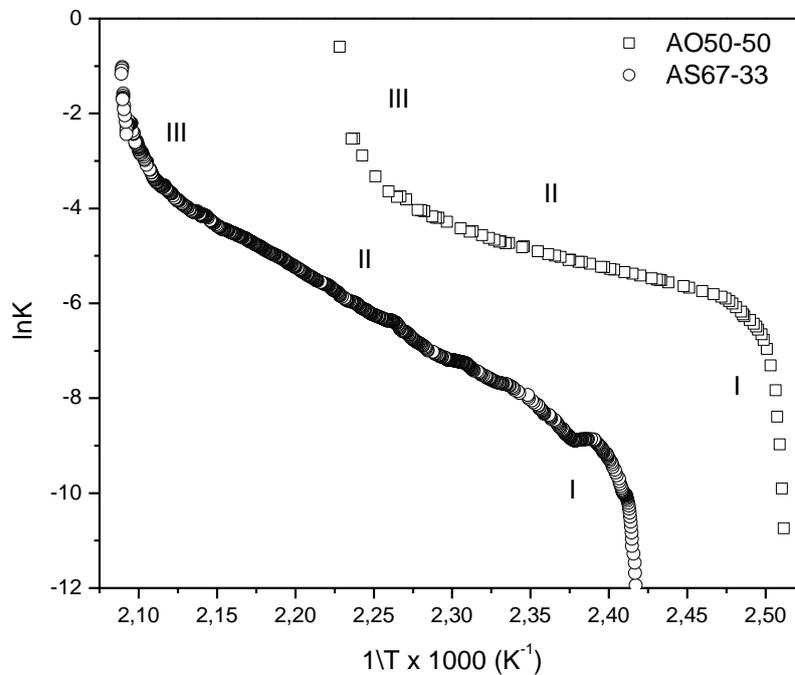


Figura 25: Termograma da amostra AO 50-50 por DSC.

O método de Barret nos permite determinar os parâmetros cinéticos da reação de cura da resina através do gráfico  $1/T$  ( $K^{-1}$ ) vs.  $\ln K$  ( $s^{-1}$ ) como mostrado na figura 26.



**Figura 26:** Gráfico  $\ln K$  vs.  $1/T$  ( $K^{-1}$ ) da amostra AS 67-33 e AO50-50.

Foram identificadas três regiões no gráfico de Barret: I início da reação de polimerização resultante da abertura do anel epóxido; II reações consecutivas do anel epóxido com o anidrido; III final da reação.

Com os dados obtidos no gráfico de Barret, é possível calcular os parâmetros cinéticos e, pelo termograma da análise de DSC os valores de  $T_{onset}$ ,  $T_{final}$ ,  $T_{min}$  e  $\Delta H_{Total}$  (mostrados na Tabela VI). A relação entre a constante de velocidade  $K$  e a temperatura foi obtida através da equação de Arrhenius (Equação 10) abaixo.

$$\ln K = \ln A - E_a/RT \quad (10)$$

**Tabela VI: Valores dos parâmetros cinéticos, temperaturas e entalpia total de formação das amostras AS67-33 e AO50-50.**

Amostra	$\phi$ (K/min)	$T_{onset}$ (K)	$T_{min}$ (K)	$T_{final}$ (K)	$\Delta H_{Total}$ (J/g)	$E_a$ (KJ/mol)	$\ln A$ (s <sup>-1</sup> )	$K_{min}$ (10 <sup>-3</sup> )
AS67-33	10	413,03	456,96	479,14	72,16	157,64	36,42	6,72
AO50-50	10	398,11	410,94	449,62	87,27	77,10	16,99	4,02

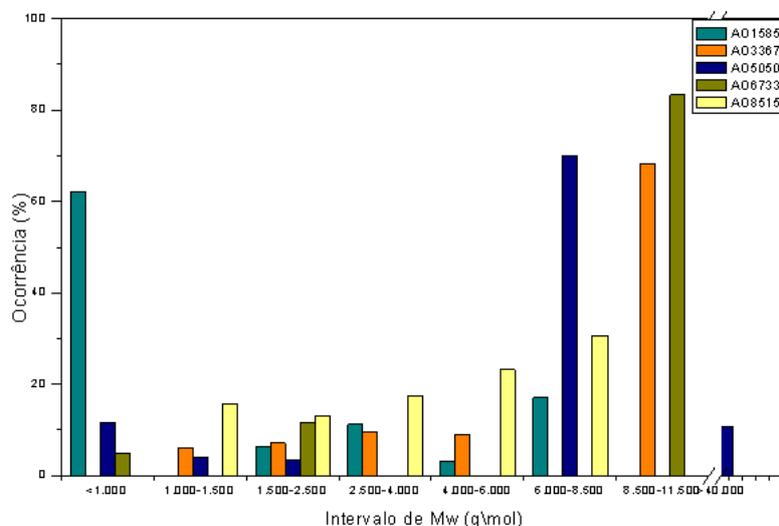
Martini e colaboradores [9], utilizando uma proporção molar de 2:1 do biodiesel epoxidado do óleo de linhaça e anidrido ftálico na presença de 2MI, obtiveram o valor da energia de ativação de 67,7 KJ/mol. Nicolau e colaboradores [49], utilizando proporção molar de 1:1 do ácido oleico epoxidado e anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico na presença de trietilamina (iniciador), determinaram para o valor da energia de ativação 50 KJ/mol.

Ambos os processos apresentaram predominantemente características da reação de pseudo primeira-ordem por apresentarem linearidade na região da reação entre os anéis epóxido e o anidrido (região II da Figura 26).

### 5.2.2. Análise por cromatografia de permeação em gel

As massas molares ponderais médias das amostras EEO e EES foram determinadas por GPC, obtendo valores de 385 e 398 g/mol respectivamente.

As amostras provenientes do óleo de oliva apresentaram valores e distribuição de massas molares como demonstrado no gráfico da Figura 27 e os gráficos obtidos pela análise de GPC disponíveis no anexo A deste trabalho.



**Figura 27: Gráfico do intervalo de Mw vs. ocorrência (%) das amostras de oliva.**

A amostra AO15-85 apresentou uma população majoritária com valor de Mw inferior que 1.000 g/mol e polidispersão (Mw/Mn) de 1,065. Correlacionando este dado com o espectro de RMN  $^1\text{H}$  para esta amostra, apresentado a seguir, o valor do Mw é coerente visto que no espectro de RMN  $^1\text{H}$  é possível identificar a presença de anéis epóxi não reagidos. Para a amostra AO33-67, o aumento da quantidade de anidrido ftálico resulta em um crescimento considerável da massa molar quando comparada a AO15-85, valores estes compreendidos entre 8.500 e 11.500 g/mol e Mw/Mn igual a 1,34.

O maior valor de Mw para as amostras foi da AO50-50 igual a 40.539 g/mol e uma distribuição majoritária de polímeros com massa de 8.432 g/mol e Mw/Mn de 1,29. A amostra AO67-33 apresentou comportamento semelhante a AO33-67, com valores compreendidos entre 8.500 e 11.500 g/mol. A amostra AO85-15 apresentou uma distribuição multimodal de Mw com predominância de polímeros com valores compreendidos entre 8.500 e 11.500 g/mol.

Correlacionando as técnicas experimentais, a amostra AO50-50 teve o valor médio de duplas ligações calculado para o respectivo biodiesel, obtendo o valor de 0,99. Este cálculo indica que a proporção molar epóxido:anidrido deve ser de 1:1. Esta amostra apresentou valores de Mw superiores a 40.000 g/mol, espectro de RMN  $^1\text{H}$  sem a presença de anéis epóxido não reagidos e degradação térmica majoritariamente em 608 K, conforme demonstrado a seguir.

### 5.2.3. Caracterização da estrutura química por RMN $^1\text{H}$

Os produtos obtidos a partir do biodiesel epoxidado do óleo de soja, assim como a AO85-15, não apresentaram solubilidade nos solventes tetrahydrofurano, clorofórmio deuterado, acetona deuterada e dimetilsulfóxido deuterado, impossibilitando as análises de RMN  $^1\text{H}$  e GPC.

O primeiro passo para a caracterização por RMN  $^1\text{H}$  foi a análise da mistura estequiométrica de razão molar 1:1 (AO50-50) utilizando acetona deuterada como solvente antes da polimerização (Figura 28). O espectro foi dividido em duas regiões ampliadas para facilitar a visualização dos picos (Figura 29 e 30).

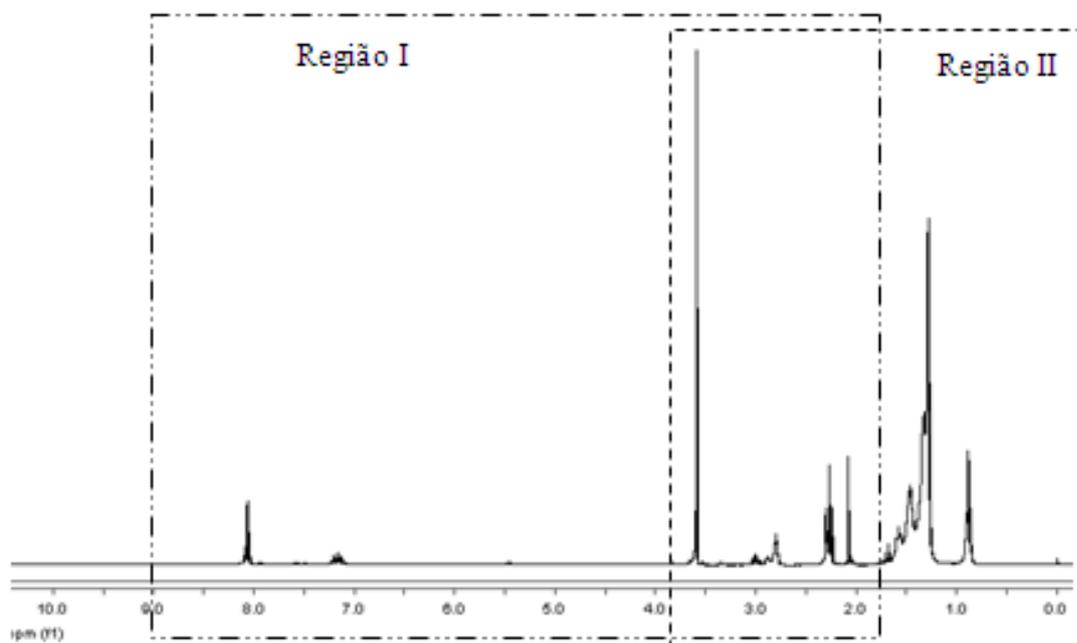


Figura 28: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  da mistura estequiométrica AO 50-50.

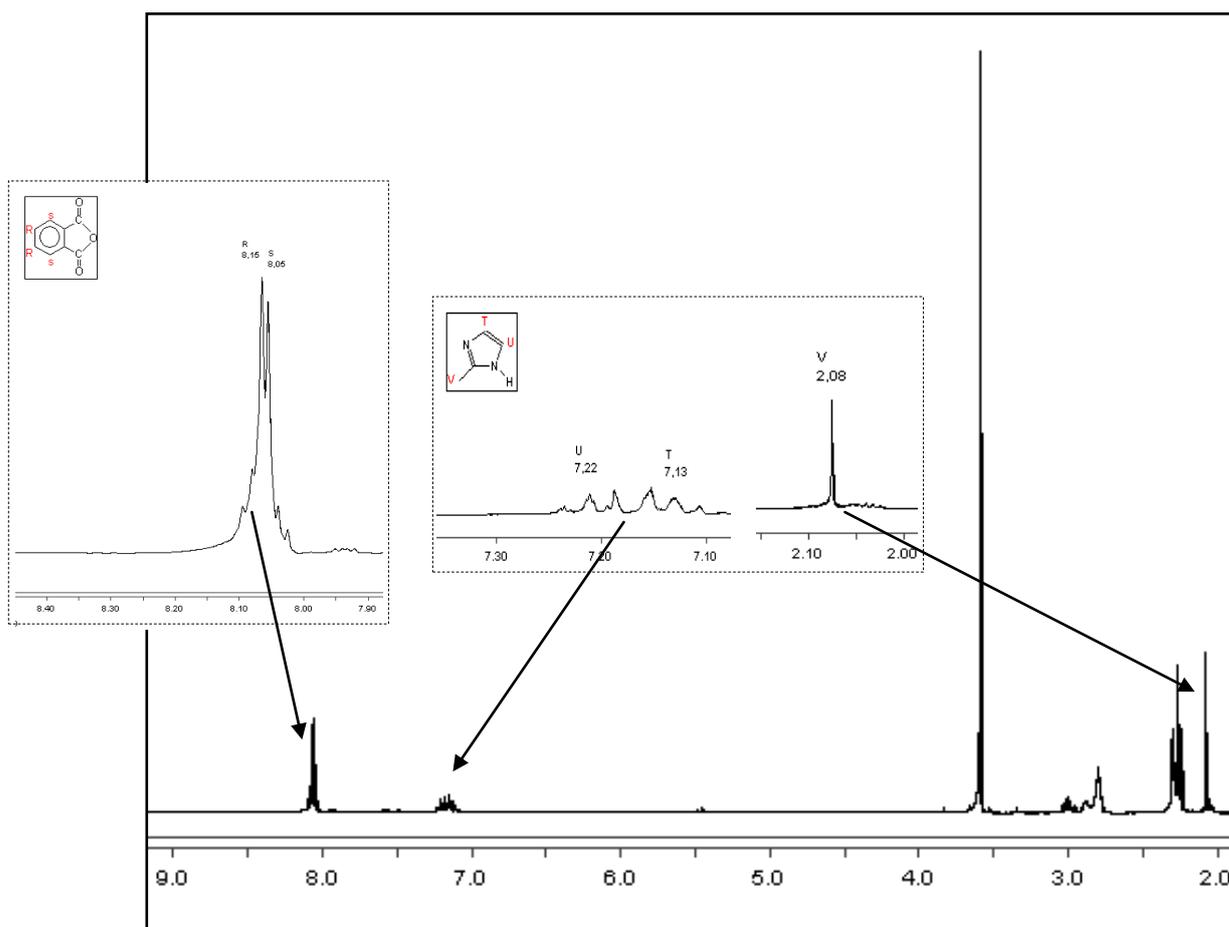
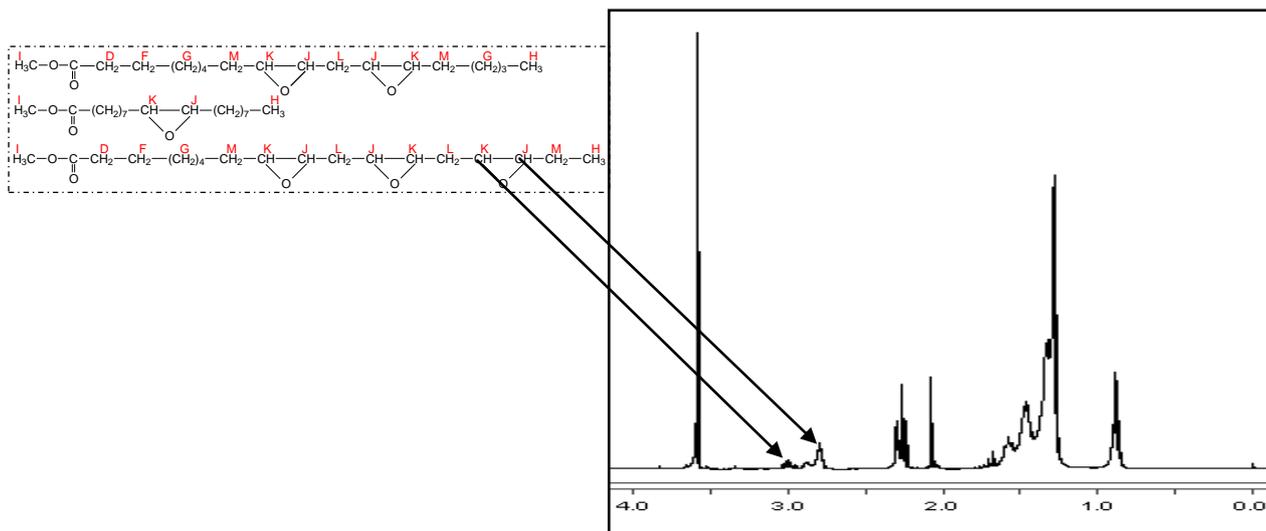
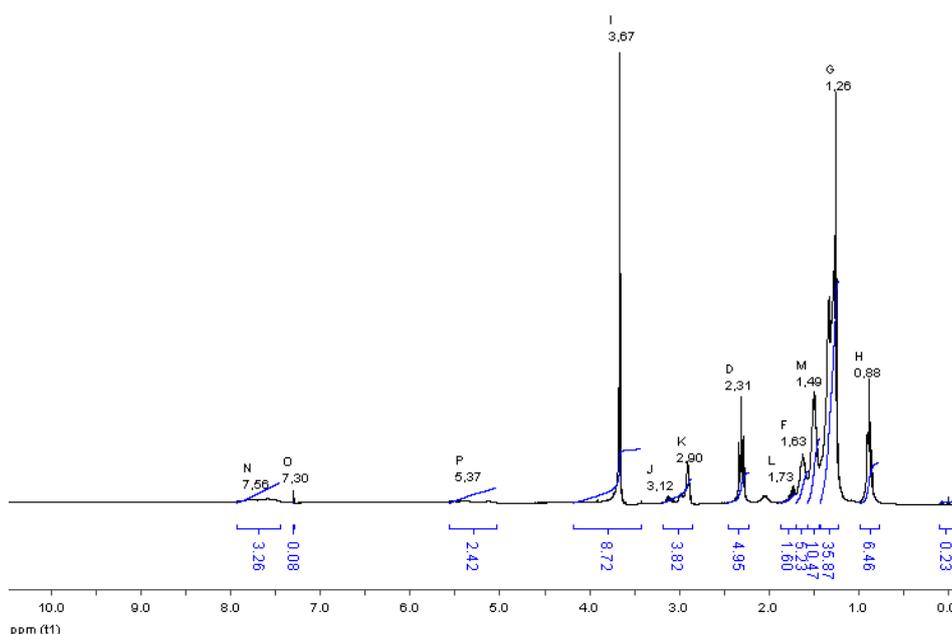


Figura 29: Ampliação do espectro de RMN  $^1\text{H}$  mostrado na Figura 28 (região I).



**Figura 30: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  da mistura estequiométrica na região II.**

Podemos observar o multiplete na região próxima a 7,0 ppm e o pico próximo a 2,0 ppm os quais correspondem respectivamente aos hidrogênios presentes no anel pentano e na metila do 2MI. O pico próximo a 8,0 ppm está relacionado aos hidrogênios do anel aromático do anidrido ftálico. Os picos mostrados no espectro da região II são característicos do epóxi-éster, como mostrado anteriormente, com exceção do sinal em 2,0ppm correspondente ao grupo metila do 2MI. Os espectros de  $^1\text{H}$  RMN mostrados nas Figuras 31, 32, 33 e 34 são referentes as amostras obtidas do biodiesel epoxidado de oliva.



**Figura 31: RMN  $^1\text{H}$  da amostra AO15-85 [9,10,49].**

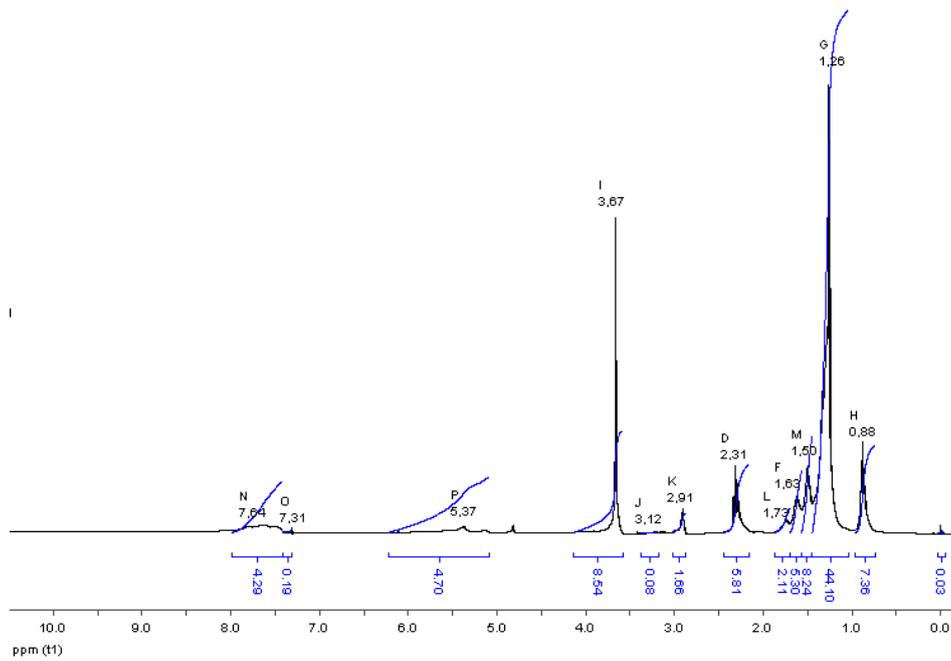


Figura 32: RMN <sup>1</sup>H da amostra AO33-67[9,10,49].

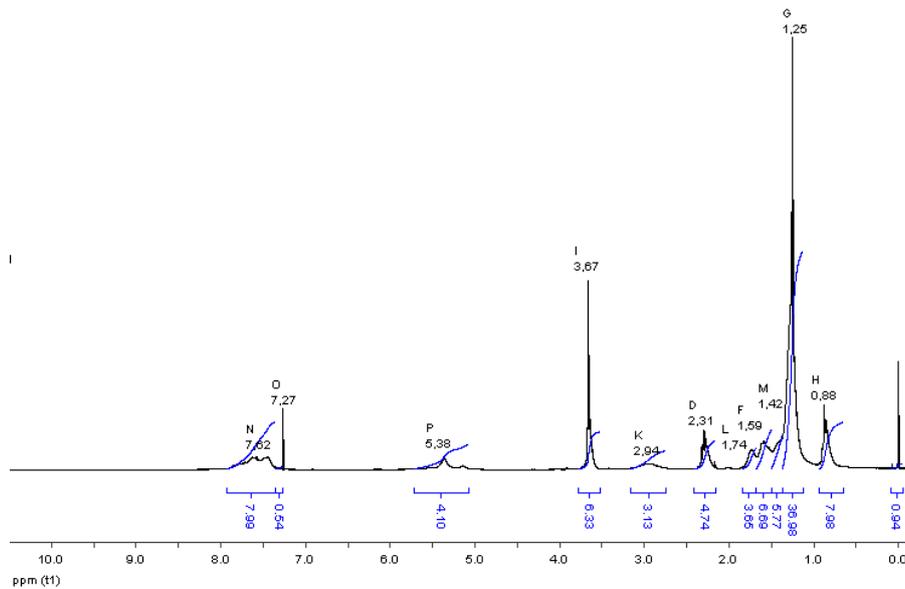
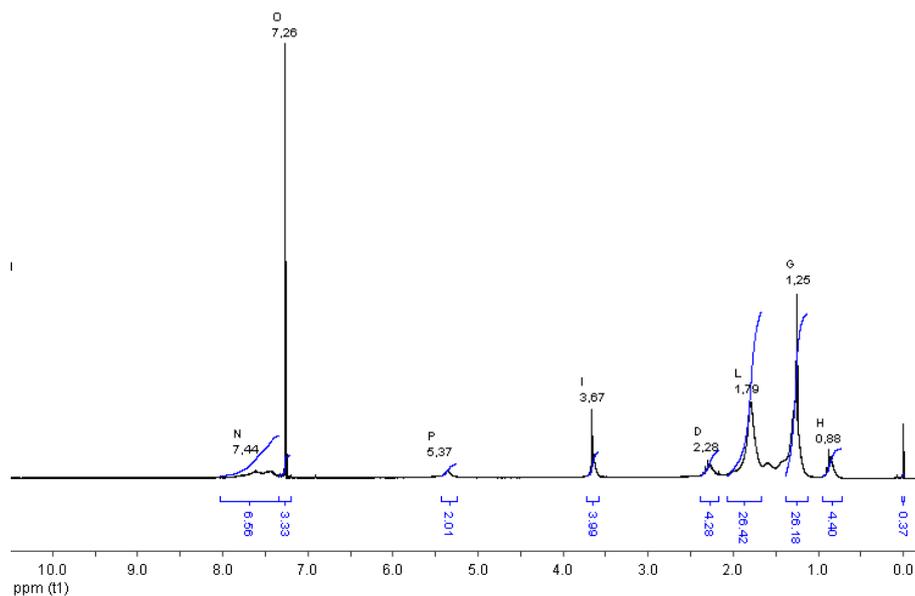


Figura 33: RMN <sup>1</sup>H da amostra AO50-50 [9,10,49].



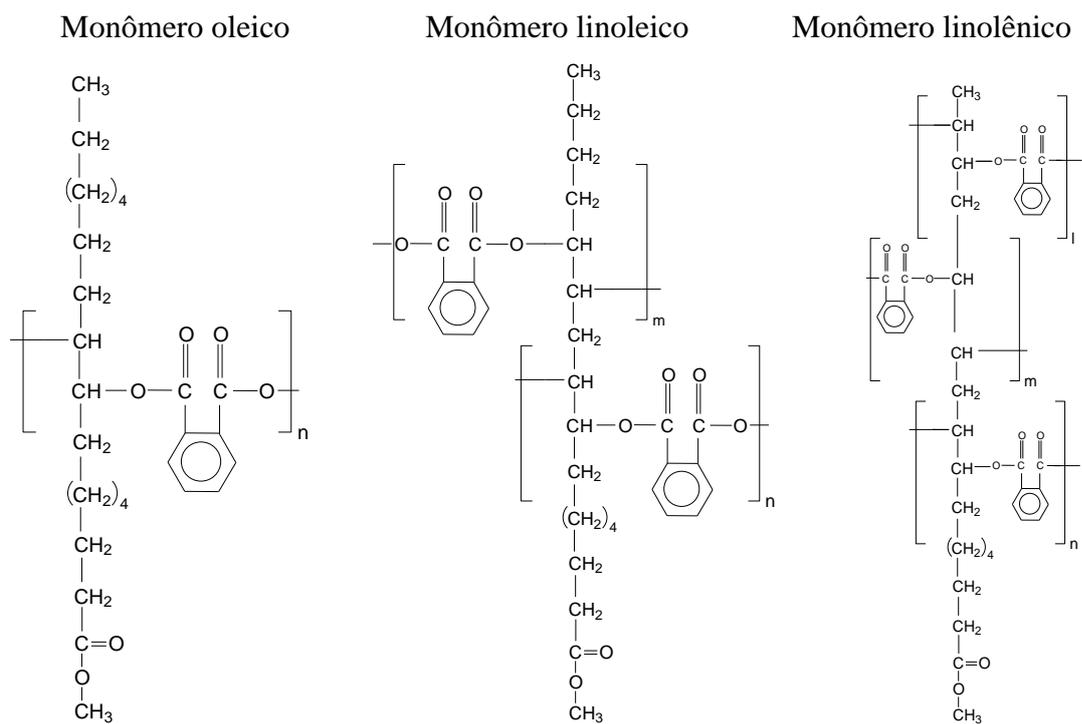
**Figura 34: RMN  $^1\text{H}$  da amostra AO67-33[9,10,49].**

O pico na região entre 7,0 – 8,0 ppm, característico dos hidrogênios do anel aromático, aumenta de intensidade com o aumento da quantidade de anidrido utilizada. Uma maior quantidade de anidrido possibilita maior densidade de ligações cruzadas entre as cadeias carbônicas. O pico em 5,3 ppm é referente aos grupos  $-\text{CH}$  das cadeias dos metil-ésteres, indicando que houve a abertura do anel epóxido e adição da molécula de anidrido, com formação de ligações éster.

Os picos em 2,9 e 3,1 ppm referentes ao grupo  $-\text{CH}$  vizinho ao anel epóxido foram visualizados nas amostras AO15-85 e AO33-67, comprovando que não houve a abertura total dos anéis epóxido. Já nas amostras AO50-50 e AO67-33, estes picos desaparecem completamente do espectro, possivelmente devido ao aumento da quantidade de anidrido o que favorece a completa abertura dos anéis.

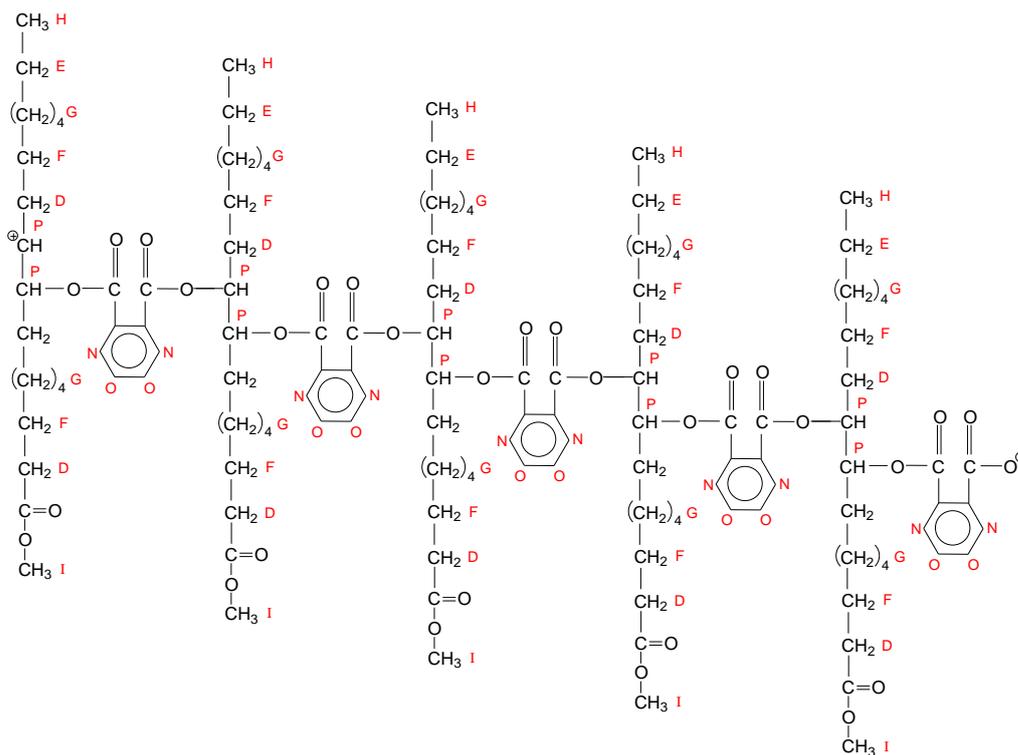
No espectro de RMN de  $^1\text{H}$  referente à AO50-50 (Figura 33) podemos observar que os picos K e J desapareceram e que a área referente ao grupo  $-\text{CH}$  ligado ao anidrido apresenta aumento quando comparada com as amostras AO15-85 e AO67-33.

Sabendo os sítios onde as reações acontecem, é possível prever os monômeros resultantes da polimerização dos ácidos oleico, linoleico e linolênico como mostrado na Figura 35.



**Figura 35: Polímeros obtidos a partir dos ácidos oleico, linoleico e linolênico.**

O centro reativo do monômero do ácido oleico é no anel epóxi e com a abertura deste ocorrerá a formação de duas regiões reativas, resultando polímeros lineares como mostrado na Figura 36.



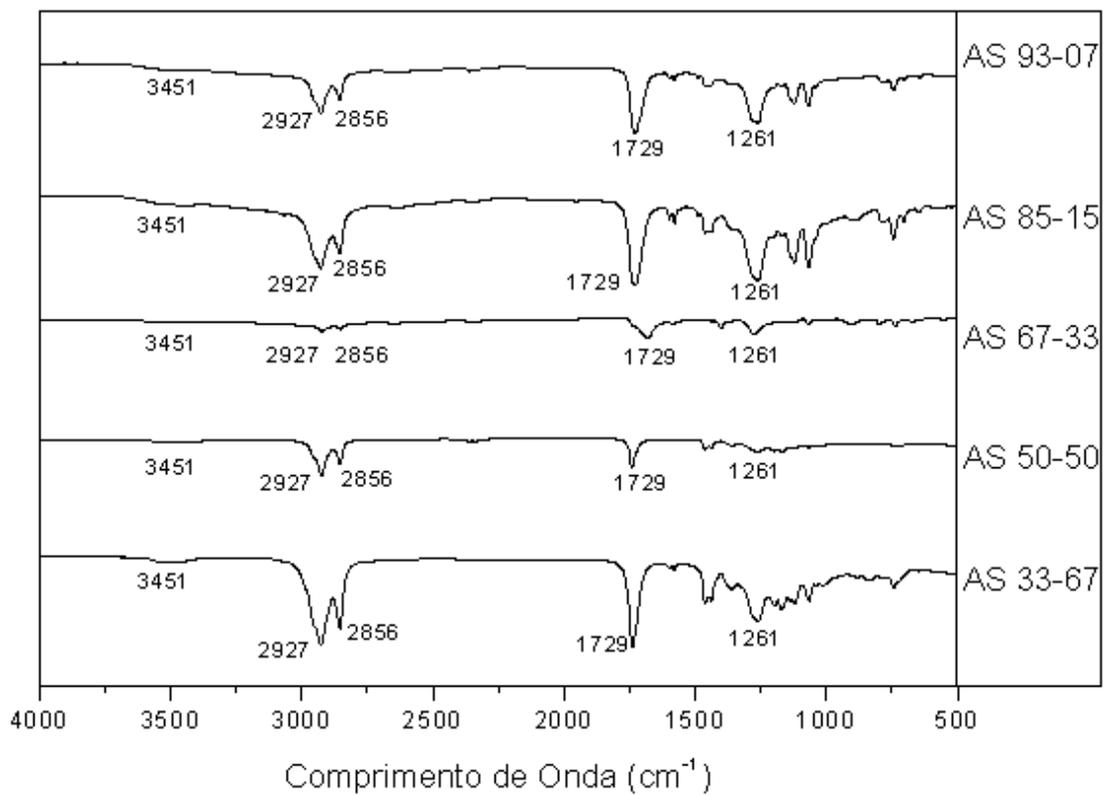
**Figura 36: Estrutura polimérica esperada a partir do monômero do ácido oleico.**

O triglicerídeo do óleo de oliva é constituído de 71% em massa de ácido oleico, 10% de ácido linoleico e 0,6% de linolênico, os quais apresentam uma, duas e três insaturações respectivamente. Com o aumento da quantidade de anidrido, acredita-se que ocorre a formação polímeros com maior densidade de ligações cruzadas, explicando a insolubilidade da amostra AO85-15.

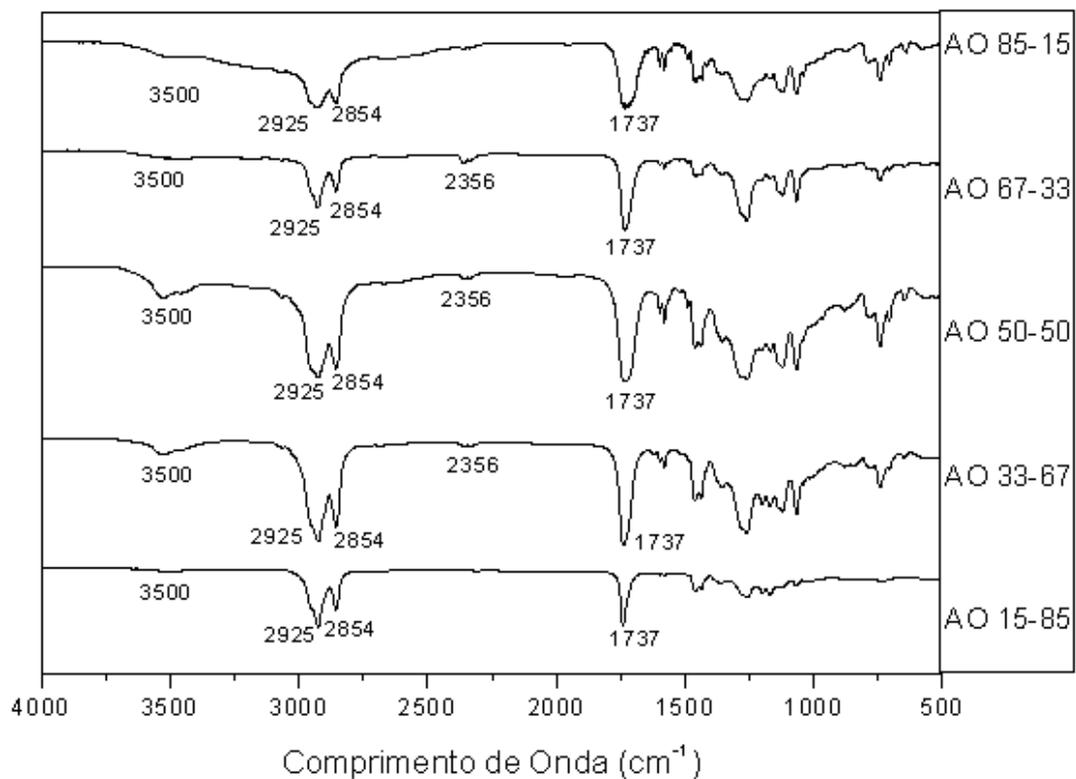
Pelo fato do óleo de soja apresentar majoritariamente ácido linoleico em sua composição, os polímeros derivados do processo usado neste trabalho apresentam alta densidade de ligações cruzadas, insolubilidade e massa molar considerada infinita.

#### 5.2.4. Análise de Infravermelho com Transformada de Fourier

As amostras foram analisadas por FTIR como forma de complementar a técnica de RMN <sup>1</sup>H para a determinação de grupos funcionais presentes nos polímeros. Como podemos observar nas Figuras 37 e 38, os espectros apresentam características semelhantes entre si no formato e regiões de absorção de energia das bandas.

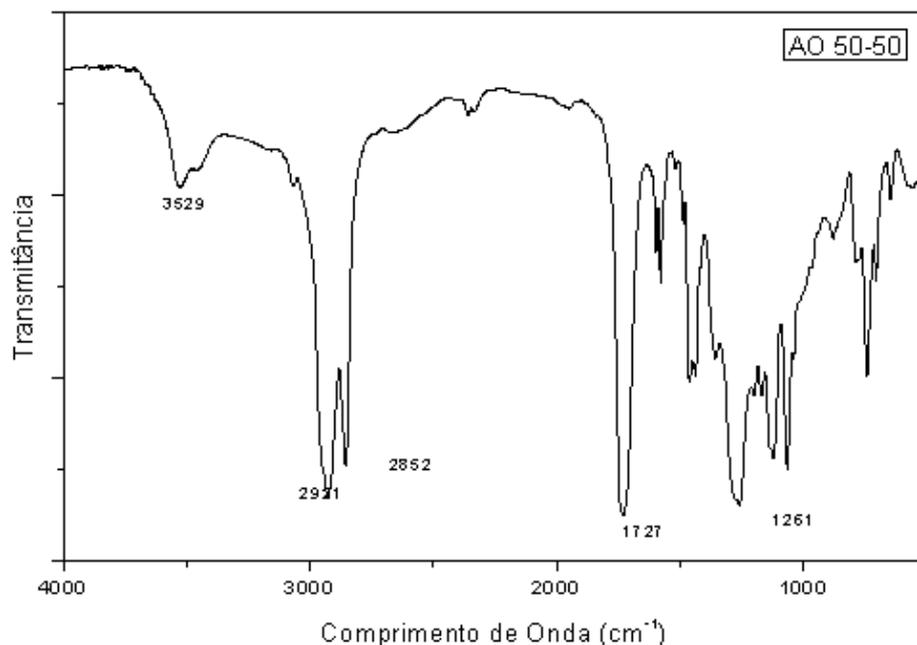


**Figura 37: Espectro de FTIR das amostras provenientes do óleo de soja.**



**Figura 38: Espectro de FTIR das amostras provenientes do óleo de oliva.**

O espectro da amostra AO50-50, mostrado na Figura 39, foi ampliado e as bandas, também presentes nos demais espectros, identificadas e descritas a seguir.



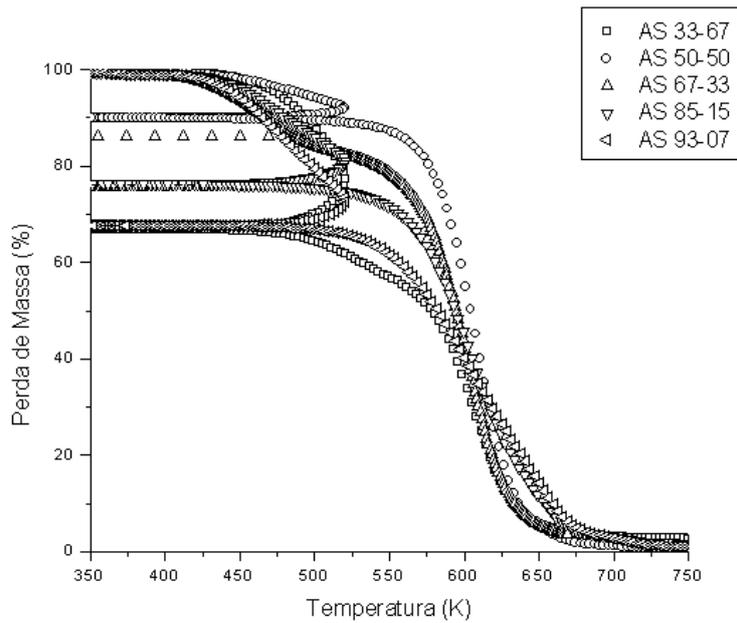
**Figura 39: Espectro de FTIR da amostra AO 50-50.**

A presença de dois picos intensos de absorção na região de 2921 e 2852  $\text{cm}^{-1}$  correspondem à deformação axial de longas cadeias do grupo alquil ( $-\text{CH}_2$ ) [5,103]. Observa-se também na região de 1727  $\text{cm}^{-1}$  a presença de um pico intenso referente ao estiramento da carbonila do grupamento éster [5,103].

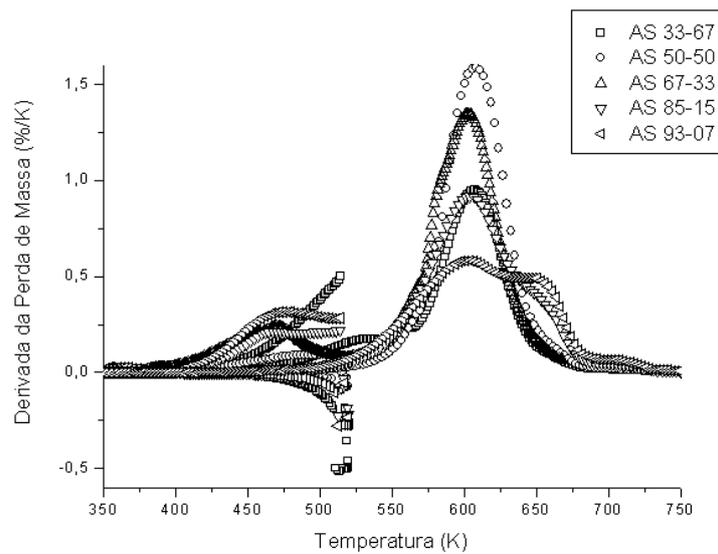
Na região de 1261  $\text{cm}^{-1}$  é possível observar um sinal intenso centralizado característico do estiramento do grupamento C-O [5], e uma banda na região próxima a 3500  $\text{cm}^{-1}$  relacionada ao estiramento do grupamento O-H [103].

#### 5.2.5. Análise Termogravimétrica

Neste trabalho, o comportamento térmico dos polímeros foi analisado por termogravimetria com o objetivo de avaliar a degradação térmica em atmosfera inerte de nitrogênio. As Figuras 40 e 41 correspondem ao termograma do percentual da perda de massa e derivada em função da temperatura das amostras provenientes do óleo de soja.



**Figura 40: Termograma da perda de massa em função da temperatura dos polímeros derivados do óleo de soja.**



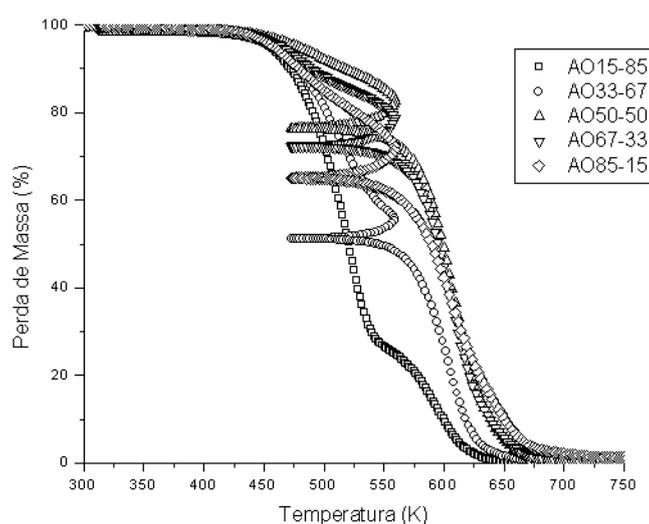
**Figura 41: Primeira derivada da perda de massa em função da temperatura dos polímeros derivados do óleo de soja.**

A forma das curvas apresentam semelhanças, onde é possível observar duas perdas de massa, e o surgimento de uma terceira perda para as amostras AS85-15 e AS93-07. Os dados obtidos pelos termogramas estão descritos na Tabela VII.

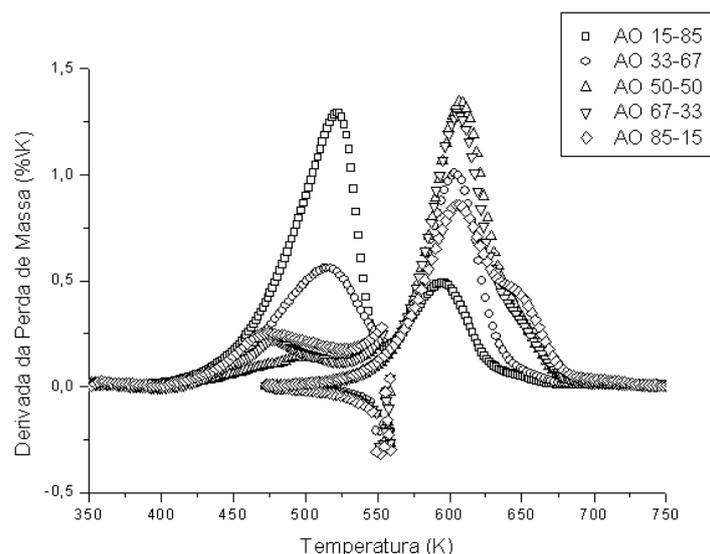
**Tabela VII: Dados da decomposição térmica das amostras dos polímeros derivados do óleo de soja.**

Amostra	Evento	Intervalo de Temperatura(K)	Perda de Massa (%)
AS33-67	1	435-551	33,0
	2	551-680	63,1
AS50-50	1	397-514	10,1
	2	514-682	89,2
AS67-33	1	396-514	17,5
	2	514-663	78,9
AS85-15	1	405-512	23,3
	2	512-640	61,0
	3	640-729	13,5
AS93-07	1	393-511	32,4
	2	511-630	43,5
	3	630-688	20,5
	4	688-727	2,5

Para os polímeros derivados do óleo de oliva, a primeira perda de massa foi maior quando comparada as amostras derivadas do óleo de soja. Com o aumento da quantidade de anidrido, a quantidade de massa da primeira degradação diminui e a segunda aumenta, como podemos observar nas figuras 42 e 43.



**Figura 42: Termograma da perda de massa em função da temperatura para os polímeros derivados do óleo de oliva.**



**Figura 43: Primeira derivada da perda de massa em função da temperatura para os polímeros derivados do óleo de oliva.**

Nos termogramas acima, podemos obter informações com relação aos intervalos de temperatura e percentuais das degradações, mostrados na Tabela VIII.

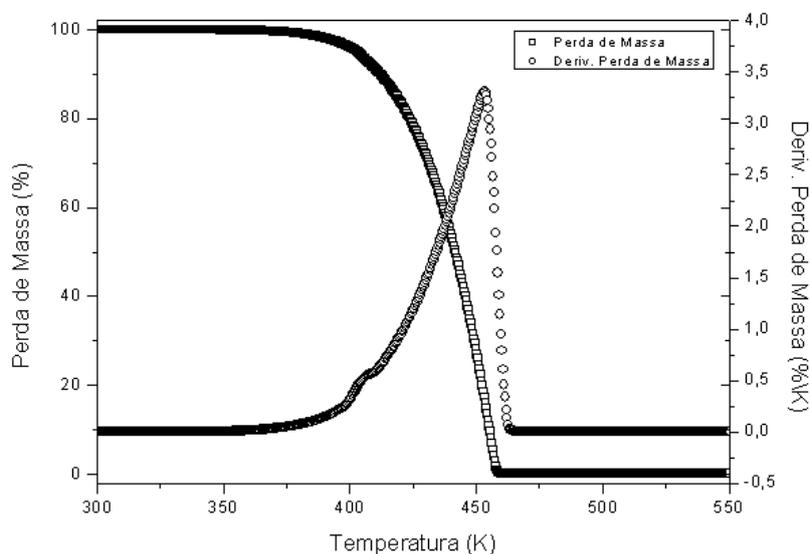
**Tabela VIII: Dados da decomposição térmica das amostras de polímero derivadas do óleo de oliva.**

Amostra	Evento	Intervalo de Temperatura(K)	Perda de Massa (%)
AO15-85	1	379-554	73,9
	2	554-678	26,5
AO33-67	1	405-552	47,2
	2	552-672	51,0
AO50-50	1	427-521	22,1
	2	521-682	76,3
AO67-33	1	425-516	26,5
	2	516-678	72,3
AO85-15	1	402-527	34,6
	2	527-634	47,8
	3	634-688	16,1

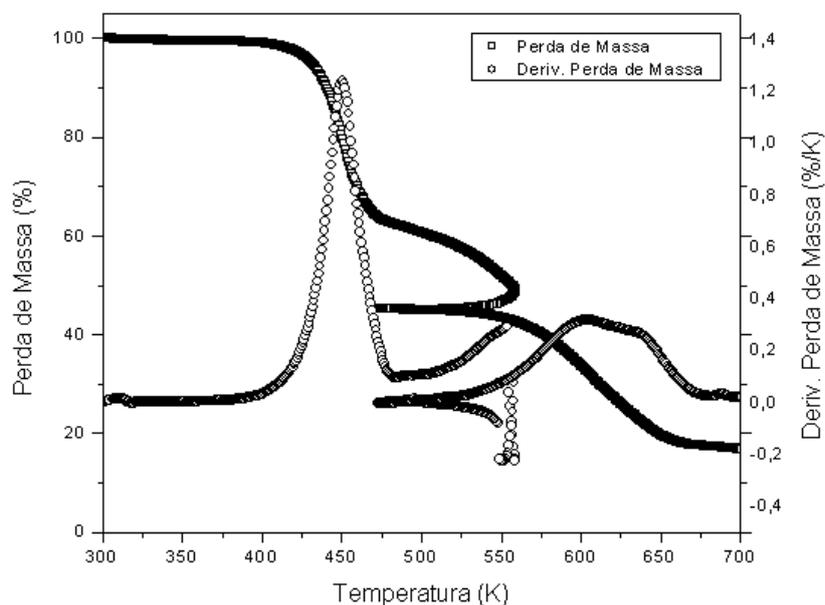
As três degradações estão relacionadas à densidade de ligações cruzadas e a influência dos diferentes percentuais de ácidos graxos presentes nos óleos.

As amostras foram purificadas pela metodologia anteriormente descrita com o intuito de demonstrar que a primeira degradação não é resultante de anidrido em excesso, e sim de

estruturas poliméricas obtidas na polimerização. Para isso, foram realizadas duas análises de TGA, uma utilizando anidrido ftálico puro (Figura 44) e outra da amostra AO85-15 não purificada (Figura 45).



**Figura 44: Termograma da perda de massa e respectiva derivada em função da temperatura do anidrido ftálico.**



**Figura 45: Termograma da perda de massa e respectiva derivada em função da temperatura da AO 85-15 não purificada.**

O anidrido ftálico apresentou temperatura de degradação entre 375 e 475 K e a amostra AO 85-15 não purificada um pico bem definido em 453 K (correspondente ao

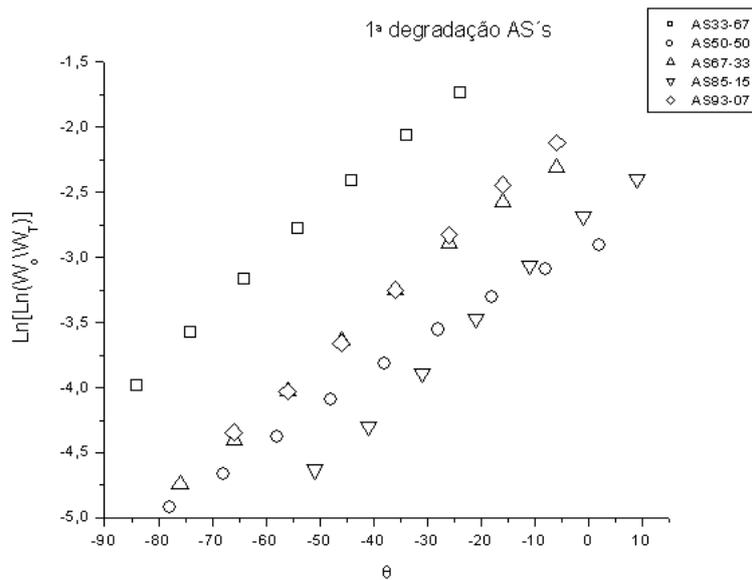
anidrido ftálico), sobreposto a outro pico em 474 K referente a primeira degradação das amostras purificadas.

Autores sugerem que a primeira decomposição ( $T_{\text{máx}}$  próxima a 523 K) está associada a eliminação do carbono- $\beta$  [104], a qual refere-se a quebra da ligação C-C do grupo éster terminal. A temperatura máxima da segunda ( $\sim 603$  K) e terceira degradação ( $\sim 713$  K) estão associadas à quebra das ligações de éster e éter, respectivamente, formadas na reticulação dos grupos epóxi e anidrido resultando em ligações éster e éter [105]. Com o aumento da quantidade de anidrido, a altura dos picos de decomposição relativos a segunda e terceira degradação aumentam, o que pode estar associada a reações de reticulação térmica durante o processo de degradação das amostras [105]. O mecanismo inicial da degradação é o ataque do iniciador na ligação éster, ocorrendo a clivagem da cadeia e formando o ânion alcóxido, que por sua vez cliva outra ligação éster. Este ataque pode ocorrer pelo fato da amina possuir um par de elétrons livres e o carbono na posição  $\beta$  possuir momento polar positivo. A propagação da degradação do polímero reticulado procede sequencialmente por reação auto-catalítica [105].

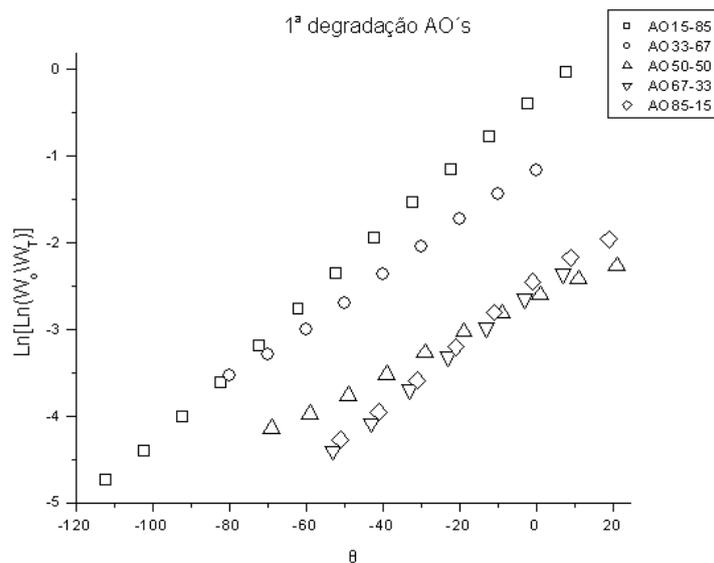
A energia de ativação ( $E_a$ ) para a degradação térmica foi calculada para todas as amostras a partir das curvas de TGA, utilizando o método de Horowitz e Metzger [106] conforme a Equação 11.

$$\ln \left[ \ln \left( \frac{W_0}{W_T} \right) \right] = \frac{E_a \times \Theta}{R \times T_{\text{máx}}^2} \quad (11)$$

Onde  $W_0$  é a massa inicial do polímero,  $W_T$  é a massa residual do polímero a temperatura  $T$  e  $\Theta$  é  $T - T_{\text{máx}}$ . A energia de ativação  $E_a$  foi obtida pela inclinação da reta ( $E_a/RT_{\text{máx}}^2$ ) do gráfico  $\ln \left[ \ln \left( \frac{W_0}{W_T} \right) \right]$  vs  $\Theta$  [104], como mostrado nas Figuras 46 e 47.



**Figura 46: Gráfico  $\ln \left[ \ln \left( \frac{W_0}{W_T} \right) \right]$  vs.  $\theta$  da primeira degradação dos polímeros derivados do óleo de soja.**



**Figura 47: Gráfico  $\ln \left[ \ln \left( \frac{W_0}{W_T} \right) \right]$  vs.  $\theta$  da primeira degradação dos polímeros derivados do óleo de oliva.**

O valor da  $E_a$  foi calculado pelo valor da inclinação da reta multiplicado por  $R$  (constante universal dos gases,  $8,31 \text{ J/mol.K}$ ) e a temperatura máxima elevada ao quadrado. Os valores obtidos da energia de ativação para cada estágio de degradação são mostrados na Tabela IX.

**Tabela IX: Valores da Ea, Tmáx e equação da reta para as amostras de soja e oliva nas duas etapas de degradação.**

<b>1ª Degradação</b>		
Amostra	Tmáx (K)	Ea(kJ/mol)
AS33-67	534	139,88
AS50-50	493	68,70
AS67-33	471	83,00
AS85-15	466	106,52
AS93-07	476	105,50
AO15-85	522	104,21
AO33-67	515	72,78
AO50-50	494	83,18
AO67-33	478	100,68
AO85-15	473	70,68
<b>2ª Degradação</b>		
Amostra	Tmáx (K)	Ea(kJ/mol)
AS33-67	607	205,24
AS50-50	608	212,06
AS67-33	603	205,57
AS85-15	604	185,02
AS93-07	602	208,00
AO15-85	595	214,86
AO33-67	603	205,57
AO50-50	608	196,70
AO67-33	606	204,56
AO85-15	605	191,72

O valor médio da energia de ativação da 1ª degradação das amostras derivadas do óleo de soja e oliva foram 100,72 KJ/mol e 86,31 KJ/mol, e da 2ª degradação 203,18 KJ/mol e 202,68 KJ/mol respectivamente. O aumento do valor da energia de ativação da 2ª degradação ocorre pelo fato desta estar associada a uma maior energia necessária para romper as ligações cruzadas ocorridas entre as cadeias carbônicas e a moléculas de anidrido ftálico.

## 6. CONCLUSÕES

No presente trabalho foi possível obter polímeros a partir de óleos vegetais, utilizando anidrido ftálico (PH) como agente reticulante e 2 metilimidazol (2MI) como iniciador. A polimerização dos materiais foi realizada pelo mecanismo de abertura dos anéis epóxido, resultando em polímeros com diferentes características em relação aos óleos utilizados (soja e oliva).

Foi observado que a metodologia TDSP, responsável pela transesterificação dos óleos vegetais, resulta na completa conversão do óleo em metil-ésteres (EME), comprovada por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN  $^1\text{H}$ ), e elevada pureza utilizando o processo de separação descrito. A epoxidação utilizando ácido perfórmico gerado in situ na proporção 20/2/1 de peróxido de hidrogênio/ácido fórmico/insaturação permitiu obter materiais epoxidados com valores de conversão e seletividade similares aos encontrados na literatura.

A técnica de calorimetria exploratória de varredura (DSC) foi realizada com sucesso no estudo cinético das amostras consideradas estequiométricas, permitindo a determinação dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos envolvidos no processo.

Ao comparar os polímeros obtidos da reação de polimerização em diferentes proporções para ambos os óleos vegetais, podemos observar que todas as amostras apresentam os mesmos grupos funcionais caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e que o pico característico dos hidrogênios do anel aromático ligados a cadeia carbônica aumenta de intensidade com o aumento da quantidade de anidrido utilizada.

A característica de insolubilidade em diversos solventes e inchamento na etapa de purificação em meio de acetona dos polímeros derivados do óleo de soja evidencia a elevada massa molar e alta densidade de ligações cruzadas. Nos polímeros derivados do óleo de oliva, o valor máximo da massa molar determinado por cromatografia de permeação em gel (GPC) foi superior a  $40.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  da amostra considerada estequiométrica.

A análise termogravimétrica (TGA) permite comprovar que o aumento da quantidade de anidrido aumenta a estabilidade dos polímeros e a quantidade de ácido oleico influencia na perda de massa na temperatura próxima a 523 K.

## 7. PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTURAS

A continuidade do trabalho conta com as seguintes perspectivas:

- 1- Determinar o grau de reticulação dos polímeros derivados do óleo de soja por inchamento e outras técnicas;
- 2- Realizar estudo aprofundado das propriedades térmicas utilizando técnicas conjuntas como TGA acoplada a espectroscopia de massas, DSC modulado, TGA acoplado a FTIR, entre outras a fim de elucidar os mecanismos de degradação e comportamento térmico;
- 3- Caracterizar as propriedades mecânicas utilizando análises reológicas e ensaios mecânicos, tendo como foco o processamento dos polímeros e o comportamento frente a solicitações de compressão, tração, flexão e fadiga;
- 4- Estudar compósitos produzidos com estes materiais, utilizando reagentes passíveis de biodegradabilidade, resistentes a intempéries, chama e ataque químico, como plastificantes, entre outras aplicações visando a cooperação empresa/universidade.

## 8. REFERÊNCIAS

1. Shogren, R.L.; Petrovic, Z.; Liu, Z.; Erhan, S.Z.; *J. Polym. Environ.* **2004**, *12*, 173.
2. Ashby, R.D.; Solaiman, D.K.; *J. Polym. Environ.* **2008**, *16*, 221.
3. Swain, S.N.; Biswal, S.M.; Nanda, P.K.; Nayak, P.L.; *J. Polym. Environ.* **2004**, *12*, 35.
4. Kim, H.M.; Kim, B.S.; Kim, H.R.; *J. Polym. Environ.* **2010**, *18*, 291.
5. Ren, Q.; Zhao, T.; *Carbohydr. Polym.* **2010**, *80*, 381.
6. Bonnaillie, L.M.; Wool, R.P.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *105*, 1042.
7. 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, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2008.
8. Roza, M.B., Caracterização de Estruturas Poliméricas Obtidas a Partir de Biodiesel. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2009.
9. Martini, D.S., Polímeros Derivados do Biodiesel do Óleo de Linhaça: Obtenção e Propriedades Físico-Químicas. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2009.
10. Nicolau, A., Polímeros Obtidos a Partir do Ácido Oleico: Obtenção e Caracterização Físico-Química no Estado Sólido e em Solução. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2009.
11. Samios, D.; Martini, D.D.; Pedrotti, F.; Nicolau, A.; Reiznautt, Q.B.; Dalcin, F.M.; *Fuel Process. Technol.* **2009**, *90*, 599.
12. Khot, S.N.; Lascala, J.J.; Can, E.; Morye, S.S.; Williams, G.I.; Palmese, G.R.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *82*, 703.
13. Gustone, F.; *Inform.* **2000**, *11*, 599.
14. Güner, F.S.; *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 633.
15. Güner, F.S.; Yagci, Y.; Erciyes, A.T.; *Prog. Polym. Sci.*, **2006**, *31*, 633.
16. Brasil, M.C., Estudos Comparativos de Sistemas de Epoxidação do Óleo de Soja. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2000.
17. Vianni, R.; Braz-Filho, R.; *Quim. Nova.* **1996**, *19*, 400.
18. Metzger, J.O.; Bornscheuer, U.; *Appl. Microbiol. Biot.* **2006**, *71*, 13.
19. Chen, G.F.; *Prog. Org. Coat.* **1992**, *20*, 139.

20. van der Walle, G.A.M.; Buisman, G.J.H.; Weusthuis, R.A; Eggink, G.; *Int. J. Biol. Macromol.* **1999**, *25*, 123.
21. Hill, K.; *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1255.
22. Schuchardt, U.; Ribeiro, M.L.; Gonçalves, A.R.; *Quim. Nova.* **2001**, *24*, 247.
23. Sharma, V.; Kundu, P.P.; *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 983.
24. Cunningham, A.; Yapp, A. Liquid Polyol Compositions. U.S. Patent 3,827,993, AUGUST 6, 1974.
25. Bussell, G.W. Maleinized Fatty Acid Esters of 9-Octatetracyclo-4.4.1<sup>2,5</sup>O<sup>1,8</sup>O<sup>8,10</sup> Undecan-4-ol. U.S. Patent 3,855,163, DECEMBER 17, 1974.
26. Hodakowski, L.E.; Osborn, C.L.; Harris, E.B. Polymerizable Epoxide-Modified Compositions. U.S. Patent 4,119,640, JULY 10, 1975.
27. Trecker, D.J.; Borden, G.W.; Smith, O.W. Method for Curing Acrylated Epoxidized Soybean Oil Amine Compositions. U.S. Patent 3,979,270, SEPTEMBER 7, 1976.
28. Trecker, D.J.; Borden, G.W.; Smith, O.W. Acrylated Epoxidized Soybean Oil Amine Compositions and Method. U.S. Patent 3,931,075, JANUARY 6, 1976.
29. Salunkhe, D.K.; Chavan, J.K.; Adsule, R.N.; Kadam, S.S. *World Oilseeds: Chemistry, Technology and Utilization*, 1st ed.; Van Nostrand Reinhold: Nova Iorque, 1992.
30. Force, C.G.; Starr, F.S. Vegetable Oil Adducts as Emollients in Skin and Hair Care Products. U.S. Patent 4,740,367, APRIL 26, 1988.
31. Li, F.; Larock, R.C.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *78*, 1044.
32. Li, F.; Larock, R.C.; *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **2000**, *38*, 2721.
33. Li, F.; Larock, R.C.; *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **2001**, *39*, 60.
34. Li, F.; Perrenoud, A.; Larock, R.C.; *Polymer.* **2001**, *42*, 133.
35. Jain, P.; Choudhary, V.; Varma, I.K.; *J. Macromol. Sci-Pol. R.* **2002**, *42*, 139.
36. Lu, S.Y.; Hamerton, I.; *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 1661.
37. Sacristán, M.; Ronda, J.C.; Galià, M.; Cádiz, V.; *Biomacromolecules.* **2009**, *10*, 2678.
38. Sacristán, M.; Hull, T.R.; Stec, A.A.; Ronda, J.C.; Galià, M.; Cádiz, V.; *Polym. Degrad. Stabil.* **2010**, *95*, 1269.
39. Sacristán, M.; Ronda, J.C.; Galià, M.; Cádiz, V.; *Polymer.* **2010**, *51*, 6099.
40. Dian, N.H.M.; Sundram, K.; Idris, N.A.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2006**, *83*, 739.
41. Lotero, E.; Liu, Y.; Lopez, D.E.; Suwannakarn, K.; Bruce, D.A.; Goodwin, J.G.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 5353.
42. Du, G.; Tekin, A.; Hammond, E.G.; Woo, L.K.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2004**, *81*, 477.
43. Piazza, G.J.; Nuñez, A.; Foglia, T.A.; *J. Mol. Catal. B-Enzym.* **2003**, *21*, 143.

44. Bunker, S.P.; Wool, R.P.; *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2002**, *40*, 451.
45. Boquillon, N.; Fringant C.; *Polymer.* **2000**, *41*, 8603.
46. Lu, J.; Khot, S.; Wool, R.P.; *Polymer.* **2005**, *46*, 71.
47. Warwell, S.; Brüse, F.; Demes, C.; Kunz, M.; gen Klaas, M.R.; *Chemosphere.* **2001**, *43*, 39.
48. Ashby, R.D.; Foglia, T.A.; *Appl. Microbial. Biot.* **1998**, *49*, 431.
49. Nicolau, A.; Mariath, R.M.; Martini, E.A.; Martini, D.S.; Samios, D.; *Mat. Sci. Eng. C-Bio S.* **2010**, *30*, 951.
50. Bakare, I.O.; Pavithran, C.; Okieimen, F.E.; Pillai, C.K.S.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *100*, 3748.
51. Hazer, B.; Demirel, S.I.; Borcakli, M.; Eroglu, M.S.; Cakmak, M.; Erman, B.; *Polymer.* **2001**, *46*, 394.
52. Shiotani, S.T.; Kobayashi, G.; JPN patent 93,049, 1993.
53. Hazer, B.; Torul, O.; Borcakli, M.; Lenz, R.W.; Fuller, R.C.; Goodwin, S.D.; *J. Environ. Polym. Degr.* **1998**, *6*, 109.
54. Leung, D.Y.C.; *Appl. Energ.* **2010**, *87*, 1083.
55. Zhou, Z.F.; Huang, H.; Liu, N.C.; *Eur. Polym. J.* **2001**, *37*, 1967.
56. Velayutham, T.S.; Abd Majid, W.H.; Ahmad, A.B.; Kang, G.Y.; Gan, S.N.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *112*, 3554.
57. Yahya, M.Z.A.; Aro, A.K.; *Eur. Polym. J.* **2003**, *39*, 897.
58. Issariyakul, T.; Kulkarni, M.G.; Meher, L.C.; Dalai, A.K.; Bakhshi, N.N.; *Chem. Eng. J.* **2008**, *140*, 77.
59. Kusdiana, D.; Saka, S.; *Bioresource Technol.* **2004**, *91*, 289.
60. Marchetti, J.M.; Miguel, V.U.; Errazu, A.F.; *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2007**, *11*, 1300.
61. Marchetti, J.M.; Miguel, V.U.; Errazu, A.F.; *Fuel.* **2007**, *86*, 906.
62. Liu, K.S.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1994**, *71*, 1179.
63. Warwel, S.; Brüse, F.; Demes, C.; Kunz, M.; *Ind. Crop. Prod.* **2004**, *20*, 301.
64. Warwel, S.; Brüse, F.; Demes, C.; Kunz, M.; Klaas, M.R.; *Chemosphere.* **2001**, *43*, 39.
65. Suarez, P.A.Z.; Meneghetti, M.R.; Wolf, C.R.; *Quim. Nova.* **2007**, *30*, 676.
66. Motawie, A.M.; Sadek, E.M.; Awad, M.M.B.; El-Din, A.F.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *67*, 577.
67. Monteavaro, L.L.; Silva, E.O.; Costa, A.P.O.; Samios, D.; Gerbase, A.E.; Petzhold, C.L.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2005**, *82*, 564.
68. Li, F.; Hanson, M.V.; Larock, R.C.; *Polym.* **2001**, *42*, 1567.

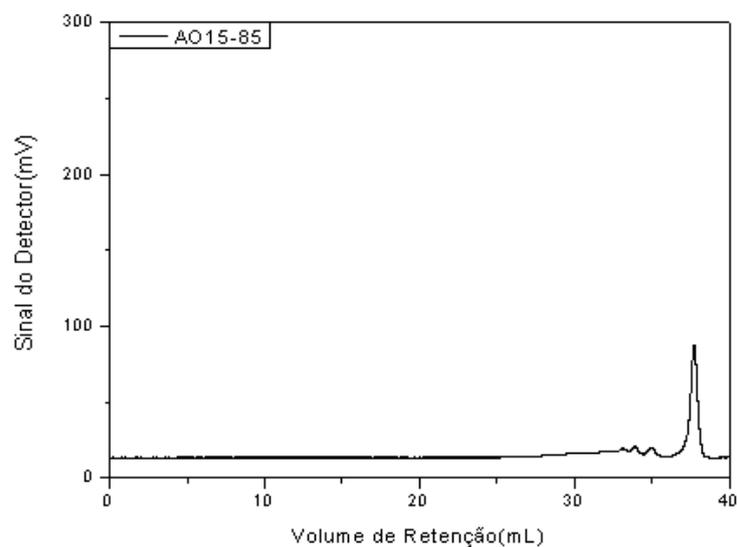
69. Akbas, T.; Beker, U.G.; Güner, F.S.; Erciyes, A.T.; Yagci, Y.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *88*, 2373.
70. Bakare, I.O.; Pavithran, C.; Okieimen, F.E.; Pillai, C.K.S.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *100*, 3748.
71. Aydın, S.; Akçay, H.; Ozkan, E.; Güner, F.S.; Erciyes, A.T.; *Prog. Org. Coat.* **2004**, *51*, 273.
72. Verziu, M.; Cojocaru, B.; Hu, J.; Richards, R.; Ciuculescu, C.; Filip, P.; Parvulescu, V.I.; *Green Chem.* **2008**, *10*, 373.
73. Fukuda, H.; Kondo, A.; Noda, H.; *J. Biosci. Bioeng.* **2001**, *92*, 405.
74. Holleben, M.L.A.; Schuch, C.M.; *Quim. Nova*, **1997**, *20*, 58.
75. Biermann, U.; Friedt, W.; Lang, S.; Luhs, W.; Machmuller, G.; Metzger, J.O.; Klaas, M.R.; Schafer, H.J.; Schneider, M.P.; *Angew. Chem. Int. Edit.* **2000**, *39*, 2206.
76. Gunstone, F.D.; Padley, F.B. *Lipid Technologies and Applications*, 1st ed.; Marcel Dekker: New York, 1997.
77. Kuo, M.C.; Chou, T.C.; *Can. J. Chem. Eng.* **1990**, *68*, 831.
78. Foglia, T.A.; Sonnet, P.E.; Nunez, A.; Dudley, R.L.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1998**, *75*, 601.
79. Warwel, S.; Klaas, M.R.; *J. Mol. Catal. B-Enzym.* **1995**, *1*, 29.
80. Notari, B.; *Adv. Catal.* **1996**, *41*, 253.
81. Sato, K.; Aoki, M.; Ogawa, M.; Hashimoto, T.; Panyella, D.; Noyori, R.; *B. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 905.
82. de Vos, D.E.; Sels, B.F.; Reynaers, M.; Subba Rao, Y.V.; Jacobs, P.; *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 3221.
83. Biermann, U.; Friedt, W.; Lang, S.; Lubs, W.; Machmuller, G.; Metzger, J.O.; Klaas, M.R.; Schafer, H.J.; Schneider, M.P.; *Angew. Chem. Int. Edit.* **2000**, *39*, 2206.
84. Sonnet, P.E.; Foglia, T.A.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1996**, *73*, 461.
85. May, C.A. *Epoxi Resins: Chemistry and Technology*, 2a ed.; Marcel Dekk: New York, 1998.
86. Miranda, M.I.G.; Tomedi, C.; Bica, C.I.D.; Samios, D.; *Polymer.* **1997**, *38*, 1017.
87. Warwel, S.; Wiege, B.; Fehling, E.; Kunz, M.; *Eur. Polym. J.* **2000**, *36*, 2655.
88. Shecheter, L.; Wynstra, J.; Kurkjy, R.P.; *Ind. Eng. Chem.* **1956**, *48*, 94.
89. Fisch, W.; Hofmann, W.; *J. Appl. Chem.* **1956**, *6*, 429.
90. Tanaka, Y.; Kakiuchi, H.; *J. Pol. Sci. Pol. Chem.* **1964**, *2*, 3405.
91. Feltzin, J.; Barsh, M.K.; *J. Macromol. Sci. Pure.* **1969**, *3*, 261.

92. Matejka, L.; Lovy, J.; Pokorni, S.; Bouchol, K.; *J. Pol. Sci. Pol. Chem.* **1983**, *21*, 2873.
93. Nicolau, A.; Nucci, A.M.; Martini, E.M.A.; Samios, D.; *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 2708.
94. Meier, M.A.R.; Metzger, J.O.; Schubert, U.S.; *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1788.
95. Motawie, A.M.; Sadek, E.M.; Awad, M.M.B.; El-Din, A.F.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *67*, 577.
96. Vyazovkin, S.; Sbirrazzuoli, N.; *Macromolecules.* **1996**, *29*, 1867.
97. Gonis, J.; Simon, G.P.; Cook, W.D.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *72*, 1479.
98. Liu, Y.; Zhao, M.; Shen, S.; Gao, J.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *70*, 1479.
99. Quintela, A.L.; Prendes, P.; Pellin, M.P.; *Macromolecules.***1998**, *31*, 4770.
100. Nucci, A.M.; Nicolau, A.; Martini, E.M.A.; Samios, D.; *Eur. Polym. J.* **2006**, *42*, 195.
101. Costa, A.P.O., *Preparação e Caracterização de Compósitos de Poliuretanas Elastoméricas Rígidas Obtidas a Partir de Fontes Renováveis*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2007.
102. Guzatto, R., *Otimização da Metodologia TDSP para a Produção de Biodiesel e Projeto de Planta Piloto*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2010.
103. Petrovic, Z.S.; Milic J.; Xu, Y.; Cvetkovic, I.; *Macromolecules*, **2010**, *9*, 43.
104. Lee, M.Y.; Park, W.H.; *Polym. Degrad. Stabil.* **1999**, *65*, 137.
105. Park, W.H.; *Polym. Degrad. Stabil.* **1999**, *63*, 287.
106. Horowitz, H.H.; Metzger, G.; *Anal. Chem.* **1963**, *35*, 1464.

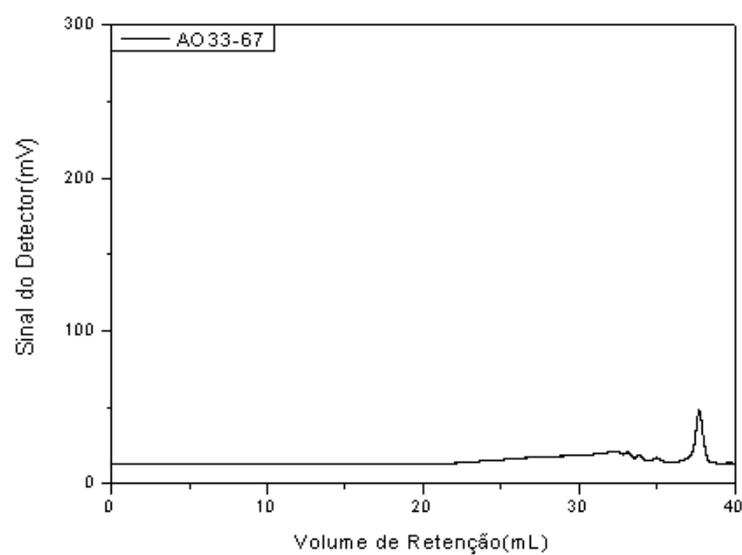
---

## Anexo A

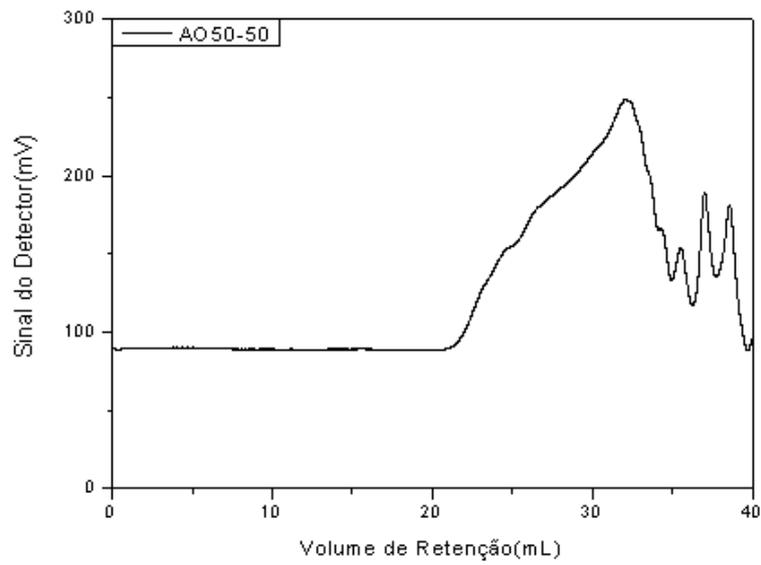
Gráficos de GPC das amostras derivadas do biodiesel epoxidado do óleo de oliva.



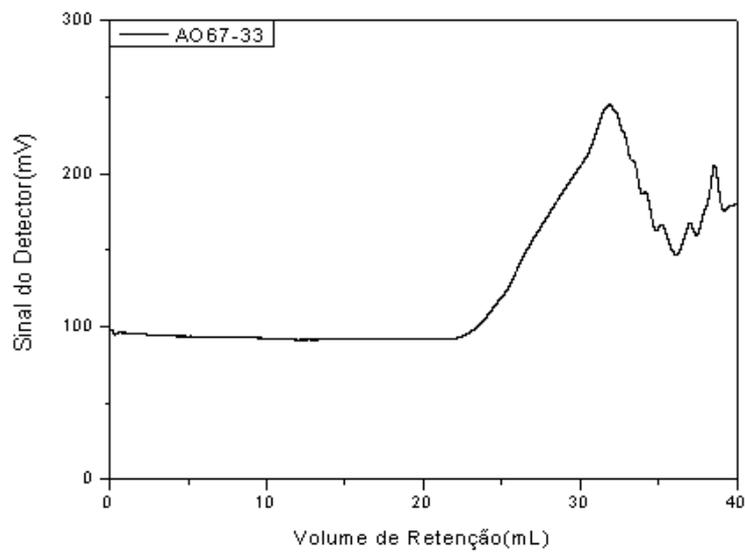
**Figura 48: Gráfico de GPC da amostra AO15-85.**



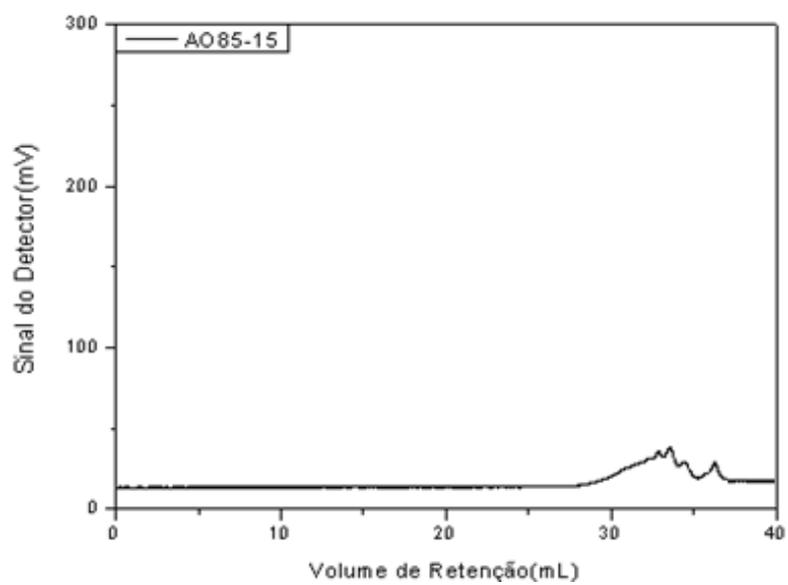
**Figura 49: Gráfico de GPC da amostra AO33-67.**



**Figura 50: Gráfico de GPC da amostra AO50-50.**



**Figura 51: Gráfico de GPC da amostra AO67-33.**



**Figura 52: Gráfico de GPC da amostra AO85-15.**