

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

Aline Nicolau

**POLÍMEROS OBTIDOS A PARTIR DO ÁCIDO OLEICO: OBTENÇÃO E
CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA NO ESTADO SÓLIDO E EM SOLUÇÃO**

Prof. Dr. Dimitrios Samios

Prof. Dr. Emilse Agostini Martini

Porto Alegre, agosto/2009

Produção científica gerada a partir desta tese:

Artigos Publicados

◆ Nicolau, A.; Mariath, R.M.; Samios, D.; Study of the properties of polymers obtained from vegetable oil derivatives by light scattering techniques, *Materials Science and Engineering C* 2009, 29, 452

◆ Samios, D.; Pedrotti, F.; Nicolau, A.; Reznatt, Q.B.; Martini, D.D.; Dalcin, F.M.; A transesterification double step process-TDSP for biodiesel preparation from fatty acids triglycerides, *Fuel Processing Technology* 2009, 90, 599

Artigo Submetido

◆ Nicolau, A.; Mariath, R.M.; Martini, E.S.; Martini, D.D.; Samios, D.; Polyesters obtained from epoxidized oleic fatty acid and cyclic anhydrides: chemical structure, thermal and electrical properties, submetido para *European Polymer Journal*.

Artigo em preparação

◆ Nicolau, A.; Mariath, R.M.; Martini, E.S.; Samios, D.; *Biodiesel polycarboxilic polyelectrolites studied by light scattering techniques*.

Congressos

◆ A. Nicolau, D.Samios, R.M. Mariath, Propriedades estruturais, térmicas e elétricas de polímeros obtidos a partir de derivados do óleo de oliva, In: 32 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza

◆ A. Nicolau, D.Samios, R.M. Mariath, *Biodiesel polycarboxilic polyelectrolites studied by light scattering techniques*. In: *Frontiers in Polymer Science* 2009, Mainz, Alemanha

◆ Aline Nicolau, Rúbia Martignago Mariath, Dimitrios Samios, *Study of the properties of polymers obtained from vegetable oil derivatives by light scattering techniques*. In: 2nd "French-Brazilian-Polymer" FBPOL2008, 2008, Florianópolis-Santa Catarina.

- ◆ Nicolau, A., Denise dos Santos Martini, Reiznautt, Q. B., Fabrício Pedrotti, Felipe Maia Dalcim, João Frankenberg, Dimitrios Samios. *Esters and Polyesters produced in solution from unsaturated fatty acids*. In: XI International Macromolecular Colloquium, 2007, Gramado. XI International Macromolecular Colloquium and the 6 International Symposium on Natural Polymers and Composites, 2007, Gramado, Rio Grande do Sul, Brazil, 2007.

- ◆ Nicolau, A., Denise dos Santos Martini, Reiznautt, Q. B., Fabrício Pedrotti, Felipe Maia Dalcim, João Frankenberg, Dimitrios Samios. Different Macromolecular Weight Polyesteric Structures Produced by Epoxidized Methyl Esters. In: XI International Macromolecular Colloquium and the 6 International Symposium on Natural Polymers and Composites, 2007, in Gramado, Rio Grande do Sul, Brazil, 2007, Gramado. XI International Macromolecular Colloquium, 2007.

- ◆ Nicolau, A., Denise dos Santos Martini, Reiznautt, Q. B., Fabrício Pedrotti, Felipe Maia Dalcim, João Frankenberg, Dimitrios Samios. *Obtenção e caracterização de Ésteres e Poliésteres a partir de ácidos graxos insaturados*. In: 30 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia.

- ◆ Nicolau, A, Fabrício Pedrotti, Dimitrios Samios, Felipe Maia Dalcin, Elton Denardin, L G ; WOTTRICH, Martin ; URANGA, Paulo R R ; NUCCI, Ana Maria ; NITSCHKE, William K . *Estudo preliminar da Obtenção de Metil Ésteres de Ácidos Graxos por Processos Heterogêneos*. In: Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Águas de Lindóia, 2006.

Índice Geral

1. Introdução.....	1
2. Revisão Bibliográfica.....	4
2.1 Os óleos vegetais e seus ácidos graxos.....	4
2.2 O uso de óleos vegetais na produção de materiais poliméricos.....	6
2.2.1 Óleos oxipolimerizados.....	7
2.2.2 Poliésteres.....	8
2.2.3 Poliuretanas.....	12
2.2.4 Copolimerização com monômeros vinílicos.....	17
2.2.5 Epóxidos.....	19
2.2.6 Reações de metátese.....	22
2.2.7 Compósitos baseados em óleos vegetais.....	24
3. Objetivos.....	26
4. Metodologia Experimental.....	27
4.1 Materiais Utilizados.....	27
4.1.1 Ácido Oleico.....	27
4.1.2 Oleato de Metila.....	27
4.1.3 Ácido Oleico Epoxidado.....	28
4.1.4 Oleato de Metila Epoxidado.....	29
4.1.5 Anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico.....	30
4.1.6 1,4-Butanodiol diglicidil éter.....	30
4.1.7 Trietilamina.....	31
4.2 Esterificação do Ácido Oleico.....	32
4.3 Epoxidação do Ácido Oleico e Oleato de Metila.....	32

4.4 Reações de Polimerização.....	33
4.5 Reações de Saponificação.....	33
4.6 Técnicas de Caracterização.....	34
4.6.1 Ressonância Nuclear Magnética.....	34
4.6.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier.....	34
4.6.3 Calorimetria Exploratória Diferencial.....	34
4.6.4 Espectroscopia de Impedância Elétrica.....	35
4.6.5 Espalhamento de Luz (LS).....	36
4.6.5.1 Espalhamento de Luz Estático (SLS).....	38
4.6.5.2 Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS).....	40
4.6.6 Espectroscopia na Região do UV-VIS.....	41
5. Resultados e discussão.....	42
5.1 Análise da Estrutura Química do Ácido Oleico, do Oleato de Metila e de seus respectivos Epóxidos.....	42
5.2 Avaliação do Processo de Polimerização do Ácido Oleico Epoxidado e do Oleato de Metila Epoxidado via DSC.....	47
5.3 Caracterização da Estrutura Química dos Produtos Obtidos a partir das Reações de Polimerização.....	51
5.4 Proposta de Mecanismo para a Reação de Abertura Anel epoxidílico do OME ou AOE com o Anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico em Presença de Trietilamina.....	59
5.5 Caracterização em Solução Via Espalhamento de Luz.....	61
5.5.1 Polímeros provenientes do oleato de metila epoxidado (OEM).....	61
5.5.2 Polímeros provenientes do ácido oleico epoxidado (AOE).....	69
5.6 Caracterização no Estado Sólido: Propriedades Térmicas e Elétricas.....	80
5.7 Reações de Saponificação dos Polímeros.....	90
5.7.1 Caracterização dos Polieletrólitos.....	91
5.7.2 Eficiência do Polieletrólito na Remoção de cátions cúpricos.....	100

6 Conclusões.....	104
7 Referências Bibliográficas.....	107

Índice de Figuras

Figura 1: Estrutura química de um triglicerídeo.....	5
Figura 2: Preparação de resinas alquídicas.....	8
Figura 3: Preparação de poliuretanas a partir de glicerídeos parciais.....	13
Figura 4: Rota sintética para a preparação do a) EPU1 e b)EPU2.....	14
Figura 5: a) Poliol baseado no óleo de canola com grupo funcional terminal e b) óleo de mamona (poliol com grupo funcional em posição intermediária).....	16
Figura 6: Síntese de diisocianato saturado a partir do ácido oleico.....	16
Figura 7: Epoxidação com ácido peracético.....	19
Figura 8: Epoxidação via lipase.....	20
Figura 9: Síntese de poliol metoxilado.....	22
Figura 10: Diferentes materiais poliméricos preparados a partir de reações de metátese de triglicerídeos.....	24
Figura 11: a) Soypolyol 204 e b) Jeffol G-30-650.....	25
Figura 12: Estrutura química do ácido oleico.....	27
Figura 13: Estrutura química do oleato de metila.....	28
Figura 14: Ácido oleico epoxidado.....	28
Figura 15: Estrutura química do ácido oleico epoxidado.....	29
Figura 16: Oleato de metila epoxidado.....	29
Figura 17: Estrutura química do oleato de metila epoxidado.....	29
Figura 18: Estrutura química do anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico.....	30
Figura 19: Estrutura química do 1,4-butanodiol diglicidil éter.....	31
Figura 20: Estrutura química da trietilamina.....	31
Figura 21: célula utilizada para as medidas de EIE.....	36
Figura 22: geometria básica de um experimento de espalhamento de luz.....	37
Figura 23: Espectros de RMN de ^1H a) ácido oleico b) oleato de metila c) oleato de metila epoxidado d) ácido oleico epoxidado.....	43
Figura 24: Espectros de RMN de ^{13}C a) ácido oleico b) oleato de metila c) oleato de metila epoxidado e d) ácido oleico epoxidado.....	44
Figura 25: deslocamentos químicos para hidrogênios vinílicos e adjacentes a estes para um éster e seu respectivo epóxido.....	45

Figura 26: Estrutura química do ácido oleico epoxidado e do oleato de metila epoxidado.....	47
Figura 27: Fluxo de calor durante a reação (W/g) como função da temperatura (°C).....	48
Figura 28: ln K versus (1/T) para a) amostra 1 e b) amostra 3.....	50
Figura 29: Espectros de infravermelho dos polímeros baseados no OME (Figuras 30a e 30b) e AOE (Figuras 30c e 30d).....	52
Figura 30: Espectro de infravermelho a) ácido oleico b) oleato de metila	53
Figura 31: Espectros de RMN de ¹ H-para os produtos obtidos.....	55-56
Figura 32: Espectros de RMN de ¹³ C para os produtos obtidos.....	57-58
Figura 33: Proposta de mecanismo para a polimerização dos sistemas formado pelo AOE /CH/TEA e OME/CH/TEA.....	60
Figura 34: gráfico de Zimm para a amostra 2.....	62
Figura 35: Gráfico de $d(\theta)$ versus $\cos(\theta)$ para a concentração 6,67 mg/mL da amostra 2.....	63
Figura 36: Funções de correlação normalizadas para a concentração 7,6 mg/mL da amostra 2.....	64
Figura 37: Funções de distribuição dos tempos de relaxação da amostra 2 na concentração de 7,6 mg/mL em diferentes ângulos.....	65
Figura 38: Relação linear entre Γ e q^2 para diferentes concentrações da amostra 2 em acetona.....	66
Figura 39: Relação entre o coeficiente de difusão (D) e a concentração da amostra 2.....	67
Figura 40: Funções de autocorrelação normalizadas obtidas em diferentes ângulos para a amostra 3 em acetona (6,5 mg/mL).....	69
Figura 41: Funções de distribuição dos tempos de relaxação em diferentes ângulos da amostra 3 em acetona (6,5 mg/mL).....	70
Figura 42: Raios hidrodinâmicos determinados a 90° em função da concentração para a amostra 3	71
Figura 43: Coeficiente de difusão em função da concentração para os modos lento e rápido da amostra 3 determinados a 90°.....	72
Figura 44: gráfico de Zimm para a amostra 3.....	73

Figura 45: Gráfico de $d(\theta)$ versus $\cos(\theta)$ para diferentes concentrações da amostra 3.....	74
Figura 46: Gráfico de Zimm para a amostra 4.....	75
Figura 47: Gráfico de $d(\theta)$ versus $\cos(\theta)$ para a amostra 4.....	75
Figura 48: Funções correlação normalizadas em diferentes ângulos para a amostra 4 em acetona (6,48 mg/mL).....	76
Figura 49: Relação linear entre Γ e q^2 para diferentes concentrações da amostra 4 em acetona.....	77
Figura 50: Relação entre o coeficiente de difusão (D) e a concentração da amostra 4.....	78
Figura 51: Termogramas obtidos através da técnica de DSC para os produtos sintetizados a partir do a) OME e b) AOE.....	81
Figura 52a: Termogramas obtidos por análise termogravimétrica para os produtos sintetizados a partir do OME.....	82
Figura 52b: Termogramas obtidos por análise termogravimétrica para os produtos sintetizados a partir do AOE.....	83
Figura 53: Diagramas de Nyquist referentes aos polímeros obtidos a partir do OME.....	86
Figura 54: Diagramas de Nyquist referentes aos polímeros obtidos a partir do AOE.....	86
Figura 55: Diagramas de Bode obtidos para polímeros sintetizados a partir do OME e AOE.....	88
Figura 56: Síntese de polieletrólitos através de reações de saponificação.....	90
Figura 57: espectro de infravermelho para o polieletrólito sintetizado a partir da amostra 3.....	92
Figura 58: termograma de DSC para o polieletrólito.....	93
Figura 59: intensidade de luz estática espalhada a 90° (I_{90°) em função da concentração de soluções aquosas de polieletrólito.....	94
Figura 60 Diagrama de Nyquist obtido para solução aquosa de PE 0,0449 mg/mL.....	96
Figura 61: Log σ em função da concentração de polieletrólito.....	96

Figura 62: Funções de correlação normalizadas para solução aquosa de polieletrólito (0,0449 mg/mL).....	97
Figura 63: Relação linear entre Γ e q^2 para diferentes concentrações do polieletrólito.....	98
Figura 64: Coeficiente de difusão versus concentração de polieletrólito.....	98
Figura 65: Gráfico $d(\theta)$ versus $\cos(\theta)$ para a concentração 0,1335 mg/mL de polieletrólito em água.....	99
Figura 66: Solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ cobre antes (balão volumétrico) e após (cubeta) a adição de determinada quantidade de polieletrólito.....	100
Figura 67: Espectros obtidos através da espectroscopia na região de UV-VIS de solução aquosa de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,08 mol/L) e do polieletrólito da amostra 1 (0,44 mg/mL) em uma faixa de comprimento de onda de $200 < \lambda < 900$ nm.....	101
Figura 68: curva de calibração de soluções aquosas com diferentes concentrações de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	103
Figura 69: Concentração remanescente de Cu^{+2} em função da quantidade de PE adicionado.....	103

Índice de Tabelas

Tabela 1: Estrutura química dos principais ácidos graxos em óleos vegetais.....	5
Tabela 2: Composição química de alguns óleos vegetais em porcentagem de ácido graxo.....	6
Tabela 3: Propriedades físicas de alguns ácidos graxos.....	6
Tabela 4: Estrutura química de diferentes anidridos.....	9
Tabela 5: Diisocianatos aromáticos e alifáticos mais freqüentemente utilizados na formulação de poliuretanas.....	12
Tabela 6: Especificações dos óleos de soja usados pelo grupo de Larock.....	17
Tabela 7: Frações molares X_{EOA} , X_{EMO} , X_{CH} e X_{BDGE} das amostras.....	33
Tabela 8: Resultados obtidos através de SLS e DLS.....	79
Tabela 9: Temperaturas de degradação para os produtos obtidos a partir do OME e AOE.....	83
Tabela 10: Valores de C , ρ , τ determinados através dos diagramas de Bode (Figura 55).....	89

Símbolos

AO – Ácido oleico

OM – Oleato de Metila

TEA – Trietilamina

BDGE - 1,4-Butanodiol Diglicidil Éter

AN – Anidrido-Cis-1,2-Ciclohexanodicarboxílico

AOE- Ácido Oleico Epoxidado

OME- Oleato de Metila Epoxidado

PE – Polieletrólito

x – Fração Molar

x_{AOE} – Fração Molar de Ácido Oleico Epoxidado

x_{OME} – Fração Molar de Oleato de Metila Epoxidado

x_{AN} – Fração Molar de Anidrido-Cis-1,2-Ciclohexanodicarboxílico

x_{BDGE} – Fração Molar de 1,4-Butanodiol Diglicidil Éter

x_{TEA} – Fração Molar de Trietilamina

NC – Número de Carbonos

ND – Números de Duplas

AESO - Óleo de Soja Epoxidado Acrilado

MAESO - Óleo de Soja Epoxidado Acrilado Maleinizado

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

PA - Anidrido Ftálico

THPA – Anidrido-cis-1,2,3,6-tetrahidroftálico

CH – Anidrido-cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico

2-MI - 2-Metil-Imidazólio

PU – Poliuretana

HMDI – Hexametilendiisocianato

TDI – Toluenodiisocianato

MDI - Metileno-4,4-difenildiisocianato

IPDI – Isoforonadiisocianato

PEG – Polietilenoglicol
IPN - Polímeros Interpenetrantes
PMMA – Polimetilmetacrilato
MTO - Complexo Metiltrioxorênio
ROMP - Polimerização Via Metátese com Abertura de Anel
ADMET - Polimerização Via Metátese de Dienos Acíclicos
FTIR - Espectroscopia de Infravermelho
DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial
TGA - Análise termogravimétrica
EIE - Espectroscopia de Impedância Elétrica
LS - Espalhamento de Luz
DLS – Espalhamento de Luz Dinâmico
SLS – Espalhamento de Luz Estático
DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial
TGA - Análise Termogravimétrica
EIE - Espectroscopia de Impedância Elétrica
UV-VIS – Ultra Violeta Visível
TMS – Tetrametilsilano
FRA – Analisador de Resposta em Frequência
ILT - Transformada inversa de Laplace
V(t) - Potencial Senoidal
V_m - Amplitude Máxima
I(t) – Onda Senoidal de Resposta em Corrente
I_m - Amplitude da Onda Senoidal de Resposta em Corrente
S - Área Total das Placas do Capacitor
L – Espessura
 α - Constante de Proporcionalidade
 \vec{E} - Campo Elétrico Incidente
q - Vetor de Onda
 $\vec{\kappa}_i$ - Vetor de Onda da Radiação Incidente
 $\vec{\kappa}_f$ - Vetor de Onda da Radiação Espalhada

I_S - Intensidade da Luz Espalhada
 I_0 - Intensidade da Luz Incidente
 C - Concentração
 n - Índice de Refração do Solvente
 θ - Ângulo
 λ - Comprimento de Onda
 N_A - Constante de Avogadro
 $\frac{\partial n}{\partial C}$ - Incremento do Índice de Refração
 R_θ - Razão de Rayleigh
 $g_2(t)$ - Função de Correlação da Intensidade da Luz Espalhada Normalizada
 β - Fator de Coerência
 $w(\Gamma)$ - Função Distribuição dos Tempos de Relaxação
 Γ - Inverso do Tempo de Relaxação
 τ - Tempo de Relaxação
 $A(\tau)$ - Transformada Inversa de Laplace
 δ - Deslocamento Químico
 ND_i - Número de Ligações Duplas Iniciais
 ND_f - Número de Duplas Restantes
 d - Área dos Sinais dos Hidrogênios Vinílicos
 FN - Fator de Normalização
 ΔH - Entalpia de Reação
 A - Fator Pré-Exponencial
 E_a - Energia de Ativação
 $f(\alpha)$ - Função do Grau de Conversão
 H_{tot} - Entalpia de Reação Total
 H - Entalpia de Reação em um Dado Tempo
 T - Temperatura
 K - Graus Kelvin
 M_w - Massa Molecular Ponderal Média
 R_g - Raio de Giro

$d(\theta)$ - Dissimetria

D – Coeficiente de Difusão

D_o - Coeficiente de Difusão a Diluição Infinita

k_D - Coeficiente Virial Dinâmico

A_2 - Segundo Coeficiente Virial

R_h - Raio Hidrodinâmico

c^* - Concentração Crítica

T_g - Temperatura de Transição Vítrea

Z – Impedância

R – Resistência

C – Capacitância

ρ - Resistividade

Z'' - Impedância complexa

Z' - Impedância real

τ - Constante de Tempo

CMC – Concentração Micelar Crítica

I_{90° - Intensidade de Luz Estática Espalhada a 90°

σ - Condutividade

RESUMO

O ácido oleico (AO), principal ácido graxo dos óleos de oliva e canola, foi utilizado como substrato para a síntese de materiais poliméricos. Nesse sentido o ácido oleico foi esterificado com metanol originando o oleato de metila (OM). As ligações insaturadas do AO e OM foram epoxidadas usando ácido perfórmico gerado in situ. Esses materiais intermediários foram modificados por reações de polimerização. Para isso, o ácido oleico epoxidado (AOE) e o oleato de metila epoxidado (OME) foram polimerizados com o anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico (CH) como agente de cura e trietilamina (TEA) como iniciador da reação. Em algumas reações uma pequena quantidade da resina tetrafuncional 1,4-butanodiglicidil éter (BDGE) foi adicionada. A estrutura química dos materiais produzidos em cada etapa de reação foi elucidada através das técnicas de ressonância nuclear magnética e espectroscopia de infravermelho. As observações feitas a partir dos espectros de infravermelho e ressonância nuclear magnética de ^1H e ^{13}C indicam a formação de oligoésteres ou poliésteres para as reações de polimerização envolvendo o ácido oleico epoxidado ou oleato de metila epoxidado. O comportamento térmico e elétrico dos materiais poliméricos produzidos foi investigado através das técnicas de calorimetria exploratória diferencial, análise termogravimétrica e espectroscopia de impedância elétrica. As propriedades em solução desses materiais foram determinadas através das técnicas de espalhamento de luz. Os resultados obtidos indicam que os polímeros produzidos são termicamente estáveis em temperaturas inferiores a 200°C , além de serem bons isolantes elétricos. De acordo com o espalhamento de luz apresentam dimensões relativamente pequenas e conformação de novelo aleatório em acetona. Polieletrólitos foram desenvolvidos a partir de reações de saponificação de um dos polímeros produzidos. Esses materiais formam agregados esféricos, tais como micelas, em solução aquosa. Adicionalmente, resultados obtidos a partir da espectrofotometria na região do UV-VIS indicam que esses polieletrólitos possuem a capacidade de remover íons cúpricos em solução aquosa.

ABSTRACT

The oleic acid (OA), principal fatty acid of the olive and canola oils, is used in this research for the production of different polymeric materials. The oleic acid was firstly esterified with methanol originating the methyl oleate (MO). The unsaturation bond in the OA and MO was epoxidized with performic acid generated in situ. The epoxides of the oleic acid (EOA) and methyl oleate (EMO) were polymerized with cis-1,2-cyclohexanedicarboxylic anhydride (CH) as cure agent and triethylamine (TEA) as initiator. In some reactions a small amount of 1,4-butanediol diglycidil ether (BDGE) was added. The chemical structure of the epoxide intermediates and the polymers was analyzed by using nuclear magnetic resonance and infrared spectroscopy, which indicate the formation of oligoesters and polyesters for reactions involving the polymerization of epoxidized oleic acid and epoxidized methyl oleate. The thermal and electric behavior of the polymeric materials was investigated by differential scanning calorimetry, thermogravimetric analyses and electric impedance spectroscopy. The properties in solution of these materials were determined using light scattering techniques. The results indicate that the polymers produced are good electrical insulators and thermally stable at temperatures below 200°C. Light scattering technique reveals random coil conformation behavior and relatively small dimensions. Polyelectrolytes (PE) have been developed from saponification reactions of the polymers. These materials are spherical aggregates such as micelles in aqueous solution. Additionally, results obtained from UV-VIS spectrophotometry indicate that these materials have capacity to remove cupric ions in aqueous solution.

1. INTRODUÇÃO

O uso de recursos renováveis tais como óleos vegetais têm atraído atenção devido ao grande potencial na produção de novos materiais. Esses materiais possuem freqüentemente propriedades comparáveis a de polímeros de origem petroquímica, podendo substituí-los. A motivação para a síntese de novos materiais a partir de fontes renováveis é o aumento gradativo do preço do petróleo, a diminuição de suas reservas, além do fato destes serem menos agressivos ao meio ambiente.^{1,2} A preocupação com o meio ambiente está levando os pesquisadores a descobrirem novos materiais, que tenham o menor impacto ambiental possível. Dentro desse contexto, a busca por materiais que sirvam de base para compostos poliméricos menos agressivos ao meio ambiente, assumem grande importância. Polímeros de óleos vegetais representam uma alternativa para essa questão, pois conferem aos compostos poliméricos uma fonte renovável e de baixo custo.

A diversidade das aplicações de óleos vegetais mostra a importância destes em gerar novos produtos e justifica o empenho no desenvolvimento de novas tecnologias, a fim de promover modificações em sua estrutura. Sendo assim, a investigação de novos processos industriais, bem como a modificação de processos clássicos de transformação química dos óleos vegetais, torna-se necessária para atender às necessidades econômicas atuais do país e às exigências de melhoria da qualidade de vida e preservação do meio ambiente.

Esses óleos são triglicerídeos de ácidos graxos, os quais possuem diferentes graus de insaturação. A estrutura dos monômeros usados na preparação de polímeros, além das condições de síntese, influi diretamente nas suas propriedades. Dessa forma, as moléculas de triglicerídeos de óleos podem gerar produtos com diferentes propriedades, dependendo da distribuição dos diferentes tipos de ácidos graxos. Estes podem apresentar cadeias totalmente saturadas, com insaturações, com grupos hidroxila, epóxi, entre outros.

Para serem utilizados como substratos em reações de polimerização, óleos vegetais e seus ácidos graxos precisam ter a sua reatividade aumentada pela introdução de outras funcionalidades na molécula. Uma grande variedade de reações químicas tem sido realizada para converter os óleos vegetais em intermediários de maior valor agregado. Entre essas, as reações de epoxidação têm importante papel na funcionalização de ácidos graxos. Os epóxidos são estruturas muito versáteis em síntese orgânica, pois reagem facilmente com um grande número de substratos. Devido a essa versatilidade, os epóxidos são suscetíveis ao processo de polimerização quando submetidos ao calor na presença de um agente de reticulação, os quais são geralmente aminas e anidridos.

Uma linha de pesquisa está em andamento no Laboratório de Instrumentação e Dinâmica Molecular, na qual metil ésteres de ácidos graxos, constituintes do biodiesel, são utilizados como material de partida na produção de materiais poliméricos. O objetivo desta linha de pesquisa é investigar a viabilidade da produção de poliésteres e oligoésteres a partir de biodiesel epoxidado e caracterizar as suas propriedades químicas e físicas. Dentro desse contexto, estão em desenvolvimento trabalhos utilizando os óleos de oliva, girassol, soja, linhaça entre outros. Esses óleos são formados por diferentes ácidos graxos, os quais diferem entre si pelo tamanho da cadeia carbônica, número e orientação das ligações duplas. Nesses óleos os ácidos graxos mais abundantes são o oleico (18 carbonos, 1 insaturação), linoleico (18 carbonos, 2 insaturações) e o linolênico (18 carbonos, 3 insaturações).

Portanto, o biodiesel é formado por uma mistura de ésteres os quais possuem diferentes características, representando um substrato complexo para reações de polimerização. No presente trabalho, o ácido oleico puro e seu metil éster (oleato de metila) são utilizados na produção de poliésteres e oligoésteres. Sendo assim, o ácido oleico e o oleato de metila constituem um sistema modelar (pois não são misturas) para a elucidação dos processos de produção e caracterização físico-química de polímeros obtidos a partir de biodiesel.

O ácido oleico é o principal constituinte de óleos de oliva e canola, sendo que no de oliva está presente em mais de 70%. É obtido a partir da hidrólise de algumas gorduras animais e de certos óleos vegetais. É muito utilizado na indústria cosmética como aditivo em base de sabões, sabonetes e cremes para dar lubricidade e emoliência. Um aumento no interesse em óleos vegetais ricos em ácido oleico ou no ácido oleico puro vem se dando nos últimos anos, porque possuem muitas das qualidades requeridas para lubrificantes, tais como: alta viscosidade, baixa volatilidade e boa lubricidade. Além disso são não-tóxicos e biodegradáveis.^{3,4}

Para a obtenção de poliésteres e oligoésteres o ácido oleico e seu metil-éster foram epoxidados com ácido per fórmico gerado in situ e, posteriormente, polimerizados. A estrutura química dos epóxidos obtidos foi avaliada através da técnica de ressonância nuclear magnética de ^1H e ^{13}C . A conversão e seletividade das reações de epoxidação foram calculadas através da análise quantitativa dos espectros de RMN de ^1H .

O ácido oleico e o oleato de metila epoxidados possuem o mesmo número de anéis epoxidílicos por molécula e estes estão localizados na mesma posição na cadeia carbônica. No entanto, o processo de polimerização desses substratos foi avaliado utilizando a técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial. O objetivo foi determinar condições reacionais

adequadas (como tempo e temperatura), as quais permitissem o consumo de todos os anéis epoxidílicos para ambos os substratos durante a reação.

As reações de polimerização foram feitas com o anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico (agente de cura) e trietilamina (iniciador). A razão estequiométrica 1:1 entre o substrato epoxidílico e o agente de cura foi utilizada. Em algumas reações uma pequena quantidade da resina tetrafuncional 1,4-butanodiol diglicidil éter foi utilizada. O objetivo da adição desta resina é o aumento da massa molar, já que esta possui quatro sítios reacionais. As propriedades dos produtos das reações de polimerização foram investigadas em massa e solução. Assim, a caracterização da estrutura química desses materiais foi feita através das técnicas de ressonância nuclear magnética e espectroscopia de infravermelho. As propriedades térmicas e elétricas foram investigadas usando as técnicas de calorimetria exploratória diferencial, análise termogravimétrica e espectroscopia de impedância elétrica.

A caracterização em solução foi realizada através das técnicas de espalhamento de luz. A referida técnica permite obter valiosas informações em um nível molecular coletivo ou de apenas uma cadeia polimérica, permitindo a determinação da massa molar, forma, assim como a dimensão da partícula. Essa tese constitui um dos primeiros trabalhos, onde as propriedades em solução de polímeros obtidos a partir de derivados de óleos vegetais são abordadas. Isso se deve ao fato que, tradicionalmente, a molécula de triglicérido é polimerizada, rendendo materiais termorrígidos. Como polímeros termorrígidos são insolúveis, os pesquisadores focam somente na investigação das suas propriedades em massa.^{1,2}

Além disso, polieletrólitos foram desenvolvidos neste trabalho. Para isso, um dos polímeros sintetizados foi saponificado em solução aquosa de hidróxido de potássio. A caracterização da estrutura química do polieletrólito foi feita através da espectroscopia de infravermelho. A concentração micelar crítica desses materiais foi determinada através de espalhamento de luz e medidas de condutividade. O espalhamento de luz também permitiu determinar a forma e o tamanho desses agregados. Vislumbrando alguma aplicação aos polieletrólitos desenvolvidos, foi testado o potencial destes na remoção de íons cúpricos em solução aquosa. Para esta finalidade foi utilizada a técnica de espectroscopia na região do UV-VIS.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. OS ÓLEOS VEGETAIS E SEUS ÁCIDOS GRAXOS

Fontes renováveis tais como óleos vegetais, podem ser quimicamente tratados para produzir materiais que podem substituir derivados do petróleo. A motivação para a pesquisa de novos materiais produzidos a partir de fontes renováveis são a diminuição das reservas e gradual aumento do preço do petróleo, além de serem biodegradáveis e, portanto, menos agressivos ao meio ambiente.

Os óleos vegetais são constituídos predominantemente de substâncias conhecidas como triglicerídeos (Figura 1). Os triglicerídeos são compostos de três ácidos graxos (ácidos carboxílicos de cadeia longa) ligados ao glicerol. Os ácidos graxos diferem entre si pelo tamanho da cadeia carbônica, número e orientação das ligações duplas. Os óleos vegetais mais comuns possuem de 14 a 22 carbonos e podem ser saturados ou insaturados, com 1 a 3 ligações insaturadas. Se as ligações duplas da cadeia são separadas por no mínimo dois átomos de carbono, as duplas ligações são chamadas de isoladas. Se ligações simples e duplas se alternam, são chamadas de conjugadas.^{1,2}

As diferentes distribuições de ácidos graxos conferem diferentes propriedades físicas e químicas aos óleos vegetais e aos produtos deles provenientes. As Tabelas 1 e 2 apresentam, respectivamente, a estrutura dos principais ácidos graxos e a composição química de alguns óleos vegetais em porcentagem de ácido graxo. Assim, um dos parâmetros que mais afetam as propriedades dos óleos e ácidos graxos é o grau de insaturação. A média de insaturação é medida pela quantidade de iodo (mg) que reage com as ligações insaturadas. Portanto, os óleos vegetais de acordo com seus valores de iodo podem ser de secagem, semi- secagem e não- secagem. Os óleos de secagem possuem valor de iodo maior que 130 e os de semi-secagem entre 90-130. Se o valor de iodo é menor que 90, o óleo é dito, portanto, de não secagem. Além das diferentes distribuições de insaturações, ácidos graxos naturais podem apresentar cadeias totalmente saturadas, ligações triplas, grupos hidroxila, epóxi, entre outros. Devido essas diferenças estruturais, os ácidos graxos possuem diferentes propriedades físicas, como é exemplificado na Tabela 3.^{1,2}

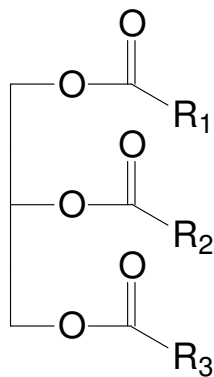


Figura 1: Estrutura química de um triglicerídeo (R_1 , R_2 e R_3 representam cadeias de ácidos graxos saturados ou insaturados).

Tabela 1: Estrutura química dos principais ácidos graxos em óleos vegetais

Nome	(NC:ND)	Estrutura
Ácido mirístico	(16:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
Ácido palmítico	(16:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
Ácido palmitoleico	(16:1)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Ácido esteárico	(18:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
Ácido oleico	(18:1)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Ácido linoleico	(18:2)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Ácido linolênico	(18:3)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

NC= número de carbonos ND=número de duplas

Tabela 2: Composição química de alguns óleos vegetais em porcentagem de ácido graxo

Ácido graxo	soja	girassol	linhaça	oliva	canola
Ácido palmítico	11,0	6,0	5,0	13,7	4,1
Ácido esteárico	4,0	4,0	4,0	2,5	1,8
Ácido oleico	23,4	42,0	22,0	71,1	60,9
Ácido linoleico	53,3	47,0	17,0	10,0	21,0
Ácido linolênico	7,8	1,0	52,0	0,6	8,8

Tabela 3: Propriedades físicas de alguns ácidos graxos

Nome	Viscosidade (cp, 110°C)	Densidade (g/cm ³ , 80°C)	Ponto de fusão (°C)
Ácido mirístico	2,78	0,8439	54,4
Ácido palmítico	3,47	0,8414	62,9
Ácido esteárico	4,24	0,8390	69,6
Ácido oleico	3,41	0,85	16,3

Como mencionado anteriormente, as propriedades físicas dos óleos vegetais variam de acordo com os ácidos graxos que os constituem. Por isso, a escolha do triglicerídeo adequado é fundamental para as propriedades requeridas do polímero.

2.2. O uso de óleos vegetais na produção de materiais poliméricos

Óleos vegetais são excelentes fontes renováveis para a preparação de polímeros. No entanto, a sua reatividade deve ser aumentada pela introdução de novas funcionalidades na molécula. Reações de epoxidação e a introdução de grupos hidroxila na posição das ligações insaturadas têm sido muito utilizadas para este propósito. Os polímeros produzidos poderão ser reticulados ou não dependendo do número de grupos hidroxila ou epóxidos introduzidos

no óleo e da posição desses grupos na cadeia do ácido graxo. Diferentes materiais poliméricos tais como óleos oxipolimerizados, resinas alquídicas, poliuretanas, poliamidas, resinas acrílicas e resinas epóxi têm sido preparados a partir de triglicerídeos.

Abaixo serão apresentadas diferentes metodologias para a obtenção de polímeros baseados em óleos vegetais e as características dos materiais obtidos. Dependendo da utilização esses polímeros devem exibir algumas características específicas como estabilidade térmica, flexibilidade, resistência química, condutividade elétrica, adesão e propriedades de isolantes elétricos.

2.2.1. Óleos oxipolimerizados:

A polimerização oxidativa é um dos métodos mais utilizados na modificação de triglicerídeos. Os óleos vegetais, por possuírem em sua composição ácidos graxos insaturados, sofrem um processo de cura, na presença do oxigênio do ar, denominado polimerização oxidativa ou "secagem oxidativa". Este processo, de grande importância para a indústria de revestimentos e tintas, conduz à formação de filmes sólidos que dependem, fundamentalmente, do teor e do tipo de insaturações do óleo de origem.⁵⁻⁷ Óleos oxidados são muito utilizados na indústria de tintas e vernizes. O óleo de linhaça, por exemplo, é comumente utilizado na preparação de tintas, pois consiste, principalmente, de ácidos graxos triinsaturados que curam facilmente com a oxidação atmosférica. A polimerização oxidativa ocorre de maneira mais eficiente em presença de catalisadores, que são na maioria dos casos metais de transição.

As propriedades físicas de óleos oxipolimerizados mudam durante a reação. Portanto, do ponto de vista de processamento essas propriedades devem ser monitoradas. Güner⁶ investigou a polimerização oxidativa do óleo de linhaça. A reação foi conduzida nas temperaturas de 80 °C, 120 °C e 200 °C e fluxo de ar de 2 e 5 L/min. Mudanças na viscosidade, densidade, índice de refração e valores de iodo foram determinados durante a reação e algumas equações empíricas foram obtidas. Alguns pesquisadores têm investigado os mecanismos de polimerização oxidativa de óleos de secagem. Gardette⁷ e colaboradores estudaram o mecanismo de oxipolimerização do óleo de linhaça na presença e ausência de um catalisador de cobalto. Os autores concluíram que a adição do catalisador metálico provoca somente mudanças na cinética, mas não na estequiometria da reação.

2.2.2. Poliésteres

Resinas alquídicas são poliésteres modificados com ácidos graxos ou óleos vegetais que possuem, em comparação aos óleos puros, propriedades de grande interesse das indústrias de tintas: secagem rápida, resistências química e às intempéries.⁸⁻¹³

As duas principais metodologias utilizadas na preparação dessas resinas envolvem processos em uma ou duas etapas. No processo em uma etapa as resinas são preparadas através de uma reação de policondensação entre ácidos graxos, polióis e um ácido dibásico ou anidrido. Um catalisador ácido é requerido. No processo em duas etapas, o primeiro estágio é a alcoolize do óleo devido à presença de um poliol. Na segunda etapa, ocorre a reação entre o produto obtido (mistura de mono- e diglicerídeos) e o poliácido ou anidrido (Figura 2). Nesse exemplo, o glicerol é utilizado como poliol.

As alquídicas são classificadas de acordo com o seu comprimento em óleo, o qual indica a porcentagem utilizada deste componente. A resina curta contém até 40% de óleo, a média entre 40-60% e a longa acima de 60%.¹² O comprimento em óleo é um fator importante, o qual afeta as propriedades do produto final. Vários óleos vegetais têm sido utilizados na preparação de resinas alquídicas. Uma propriedade comum a todos esses óleos é elevado grau de insaturação. O óleo escolhido tem grande efeito nas propriedades finais da resina.

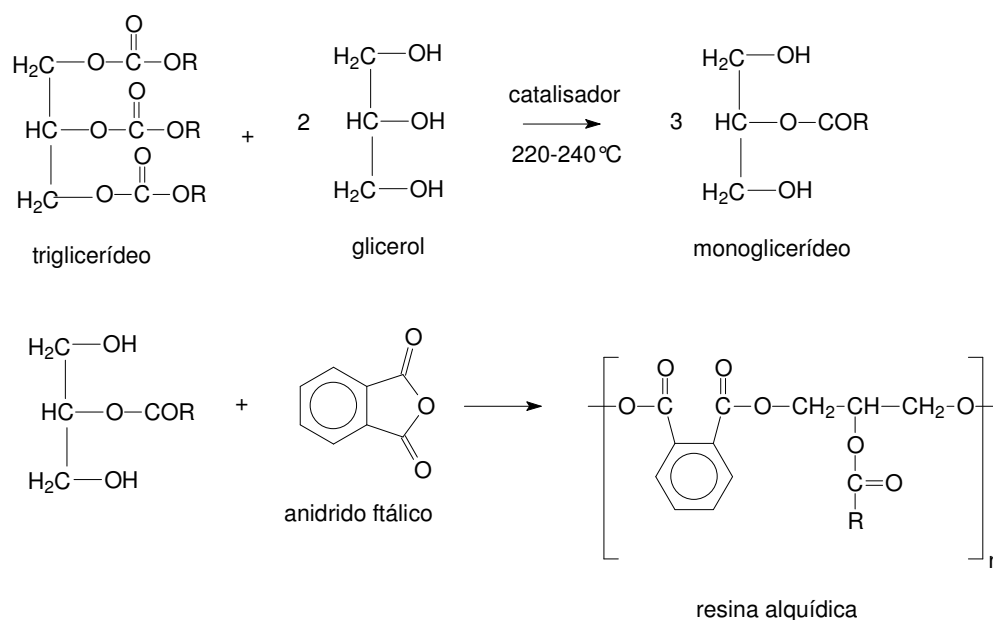
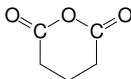
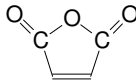
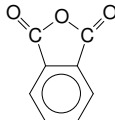
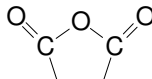


Figura 2: Preparação de resinas alquídicas

A viscosidade e as propriedades de filme das resinas alquídicas dependem do tipo e quantidade dos reagentes utilizados na síntese. Os anidridos glutárico, ftálico, maleico e succínico foram usados em formulações de alquídicas produzidas a partir do óleo de girassol e a viscosidade e as propriedades de filme foram determinadas.⁸ A Tabela 4 apresenta a estrutura química desses anidridos. Uma das mais importantes propriedades de filme de materiais de revestimento é o tempo de secagem, o qual se refere ao tempo de formação do filme. As amostras sintetizadas com o mesmo tipo de anidrido apresentaram diminuição do tempo de secagem com o aumento da quantidade de anidrido na formulação. Para as amostras formuladas com a mesma quantidade de anidrido, resinas preparadas com o anidrido maleico tiveram menor tempo de secagem.

Tabela 4: Estrutura química de diferentes anidridos⁸

Anidrido	Estrutura química
Glutárico	
Maleico	
Ftálico	
Succínico	

Wool et al sintetizaram resinas termorrígidas a partir de triglicerídeos de soja funcionalizados.⁹ Para isso o óleo foi epoxidado e, posteriormente, acrilado resultando no óleo de soja epoxidado acrilado (AESO). O AESO foi maleinizado, a fim de inserir grupos ácidos na molécula, originando o óleo de soja epoxidado acrilado maleinizado (MAESO). O monômero resultante foi, então, copolimerizado com diferentes quantidades de estireno. Análises dinâmico-mecânicas mostraram que o módulo dos polímeros variou de 1,9-2,2 GPa e a temperatura de transição vítrea superior a 100°C. Com o aumento da concentração de estireno os autores observaram uma elevação do módulo de armazenamento e temperatura de

transição vítrea. Ambas as propriedades são comparáveis a de resinas comercialmente disponíveis.

Óleos vegetais, os quais não são comumente usados para fins alimentícios, vêm sendo utilizados na produção de resinas poliésteres.¹⁰⁻¹³ Nesse sentido, Pillai e colaboradores sintetizaram poliésteres a partir de monoglicerídeos oriundos de um óleo vegetal muito comum na África (“rubber seed oil”).¹⁰ Inicialmente, os monoglicerídeos foram obtidos a partir da alcoolize do óleo, o qual foi utilizado na forma pura ou modificado por tratamento com anidrido maleico a 230°C. As resinas poliésteres foram preparadas pela condensação dos monoglicerídeos maleinizados e não maleinizados com anidrido ftálico. Os resultados mostraram que os poliésteres preparados a partir de monoglicerídeos modificados apresentam melhores propriedades, no que diz respeito à resistência química à solução de ácido diluído, solução de cloreto de sódio e água destilada, do que os preparados com monoglicerídeos sem nenhum tratamento. Karak et al sintetizaram resinas poliésteres a partir do óleo da semente da *Mesua Ferrea*, uma planta nativa da Índia.¹¹ Monoglicerídeos foram obtidos a partir do método da alcoolize do óleo. Posteriormente, as resinas foram sintetizadas pela reação do monoglicerídeo com anidrido ftálico e/ou anidrido maleico. Os poliésteres obtidos apresentaram excelente resistência química à solução de HCl diluído, solução de cloreto de sódio e água destilada. O óleo de tabaco tem cerca de 66-76% de ácido linoleico, 17-27% de ácido oleico e apenas, aproximadamente, 3% de ácidos graxos saturados. Diferentes porcentagens em óleo de tabaco (35%, 47%, 60% e 78%) foram utilizadas na preparação de resinas alquídicas.¹² Essa variação conferiu diferentes propriedades como tempo de secagem, espessura do filme e viscosidade aos materiais. Resinas preparadas com menor quantidade de óleo apresentaram maior viscosidade e menor tempo de secagem. As quatro amostras apresentaram valores de viscosidade comparáveis a de resinas comerciais. É também relatada a obtenção de resinas alquídicas pela transesterificação de óleo de *Albizia benth sp* na presença de glicerol, pentaeritritol e anidrido ftálico, empregando hidróxido de sódio (0,08% em relação à massa de óleo) como catalisador.¹³ Esta resina, após ser clorada, apresentou propriedades mecânicas e químicas otimizadas, constituindo-se em um material retardante de chama.

A produção de resinas alquídicas de baixa viscosidade é um importante objetivo da indústria de revestimentos. Resinas de baixa viscosidade requerem menor quantidade de solvente na formulação. Para a preparação desses materiais é necessário o uso de polímeros com baixa massa molar ou com uma distribuição estreita da mesma. Para este propósito muitos pesquisadores têm sugerido novos métodos para a preparação de resinas de baixa viscosidade.¹⁴⁻¹⁶ Um dos métodos envolve a reação de ácido carboxílicos/anidridos e alcoóis

com dicitohexilcarbodiimida na presença de piridina sob temperatura ambiente. Resinas alquídicas preparadas dessa maneira apresentam baixo M_n e M_w/M_n e, conseqüentemente, menor viscosidade que aquelas preparadas pelo método convencional.

Novas estruturas de oligoésteres e poliésteres foram obtidas usando biodiesel do óleo de girassol epoxidado.¹⁷ Os metil ésteres foram epoxidados com ácido perfórmico gerado in situ. As reações de polimerização foram conduzidas com anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico (agente de cura) e trietilamina (iniciador). Em algumas reações uma pequena quantidade da resina tetrafuncional 1,4-butanodiol diglicidil éter (BDGE) foi adicionada. As técnicas de FTIR e RMN foram usadas para elucidar a estrutura química dos epóxidos e produtos finais. Os produtos obtidos a partir da cura dos ésteres epoxidados com diferentes composições apresentaram estruturas químicas similares, no entanto a massa molar e propriedades térmicas mostraram depender da composição. A adição da resina BDGE provocou um aumento da massa molar e da temperatura de transição vítrea dos polímeros. Adicionalmente, foi mostrado que o emprego de biodiesel epoxidado e pequenas quantidades de BDGE na reação de cura permitiu a formação de poliésteres altamente reticulados com boa estabilidade térmica e baixa solubilidade em solventes polares e não-polares. Esse estudo reforça a viabilidade da utilização do biodiesel como material de partida a fim de produzir oligoésteres e poliésteres, os quais estão associados a um amplo espectro de aplicações.

Uma série de poliésteres foram produzidos a partir da cura do biodiesel de linhaça epoxidado com os anidridos ftálico (PA), cis-1,2,3,6-tetrahidroftálico (THPA) e cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico (CH) na presença de 2-metil-imidazólio (2-MI) como iniciador.¹⁸ O processo de cura foi avaliado através da calorimetria exploratória diferencial e as condições ótimas de cura foram determinadas. Amostras com diferentes composições de biodiesel epoxidado/anidrido foram preparadas e os valores de entalpia obtidos sugerem que a composição estequiométrica deve ser 1 mol de biodiesel epoxidado para 2 mols de anidrido. Os valores de entalpia experimentais expressos em KJ/equivalente de epóxido (KJ/ee) obtidos para reações estequiométricas com os anidridos PA, THPA e CH são, respectivamente, 37,9 KJ/ee, 46,8 KJ/ee e 51 KJ/ee. Os autores relatam que a cura do biodiesel de linhaça com THPA usando 2-MI como iniciador é favorecida cineticamente em relação à mesma reação com o óleo de linhaça epoxidado.

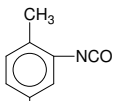
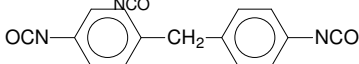
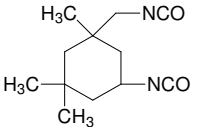
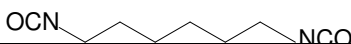
2.2.3. Poliuretanas

Poliuretanas (PUs) são polímeros que possuem ligações uretânicas (-NHCOO-) na cadeia principal. As poliuretanas são produzidas pela reação de diisocianatos e polióis. Os diisocianatos aromáticos e alifáticos mais frequentemente utilizados na formulação de poliuretanas estão listados na Tabela 5.¹ As poliuretanas podem ser classificadas como espumas flexíveis, espumas rígidas, elastômeros, fibras, moldados, adesivos e de revestimento.

A síntese de poliuretanas baseada em óleos vegetais tem recebido muita atenção nas últimas décadas, principalmente devido à natureza renovável desta matéria-prima e seu apelo ecológico. O óleo de mamona é o candidato, por excelência, para obtenção de poliuretanas, pois apresenta em sua composição de 85 a 95% de ácido ricinolêico (ácido 12-hidroxi-*cis*-octadec-9-enóico), o qual possui um grupamento hidroxila secundário e pode ser empregado diretamente como matéria-prima alternativa. Este polioliol, potencialmente, trifuncional (considerando os três grupamentos hidroxila passíveis de estarem presentes na estrutura do triglicérideo) pode dar origem a redes de poliuretanas. Cabe citar que algumas iniciativas, no sentido de converter óleos vegetais, tais como o de soja em polióis foram exploradas.¹⁹⁻²¹

Poliuretanas baseadas em óleos vegetais são obtidas pela reação de diisocianatos com óleos que possuem grupos hidroxilas, como o óleo de mamona, ou com glicérideos parciais preparados a partir do óleo vegetal e glicerol. O óleo de mamona é o único polioliol encontrado na natureza na forma em que é utilizado. A Figura 3 apresenta um esquema genérico para a preparação de poliuretanas baseadas em óleos vegetais usando glicérideos parciais (componente polioliol) e HMDI.

Tabela 5: Diisocianatos aromáticos e alifáticos mais frequentemente utilizados na formulação de poliuretanas

Diisocianato	Estrutura química
Toluenodiisocianato (TDI)	
Metileno-4,4-difenildiisocianato (MDI)	
Isoforonadiisocianato (IPDI)	
Hexametilenodiisocianato (HMDI)	

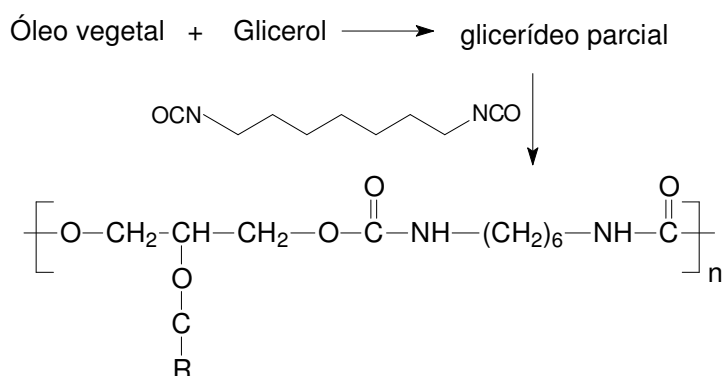


Figura 3: Preparação de poliuretanas a partir de glicerídeos parciais

Um desafio para a produção de PU usando polióis a partir de óleos vegetais é a variação da quantidade de insaturação do óleo. Se a quantidade de ligações insaturadas não é controlada, a natureza do polioli mudará, afetando o desempenho da poliuretana final. Petrovic e colaboradores sintetizaram poliuretanas a partir da reação do MDI e polióis baseados nos óleos de girassol, canola, soja, milho e linhaça.²² As poliuretanas produzidas a partir dos óleos de canola, milho, soja e girassol apresentaram similares densidades de reticulação, temperatura de transição vítrea e propriedades mecânicas apesar da diferente distribuição de ácidos graxos nesses óleos. As poliuretanas baseadas no óleo de linhaça apresentaram maior densidade de reticulação e melhores propriedades mecânicas.

Os mesmos autores estudaram a estabilidade térmica de PUs baseadas em diferentes óleos vegetais e compararam com uma poliuretana comercial.²⁰ De acordo com a análise termogravimétrica a PU comercial degradou em uma única etapa, enquanto os baseados em óleos vegetais apresentaram processo de degradação em duas etapas. Todos os polímeros preparados a partir de óleos vegetais apresentaram maior estabilidade térmica que a amostra comercial.

Poliuretanas reticuladas baseadas no óleo de mamona e polietilenoglicol (PEG), como fonte de polióis, foram sintetizadas através da reação de pré-polímeros de poliuretana terminados em epóxi (EPU1 e EPU2) com o agente de cura 1,6-hexametilendiamina (Figuras 4a e 4b).²³ Os resultados mostraram que a velocidade de degradação e as propriedades mecânicas das poliuretanas obtidas podem ser controladas pela quantidade de óleo de mamona ou PEG nos pré-polímeros, EPU1 e EPU2.

O óleo de mamona tem sido utilizado como uma fonte promissora para a obtenção de poliuretanas para a preparação de redes de polímeros interpenetrantes (IPNs). Devido a tri funcionalidade do óleo de mamona, este é bastante utilizado na obtenção de polímeros interpenetrantes formando redes de poliuretana. Na maioria dos estudos publicados, os pesquisadores focaram as propriedades físicas, térmicas e mecânicas dos IPNs baseados no óleo de mamona e monômeros acrílicos e vinílicos.²⁴⁻²⁸ No entanto, as insaturações nas cadeias dos ácidos graxos dos óleos vegetais são sujeitos a ataques por radicais livres a partir da polimerização do monômero vinílico, resultando na formação de longos enxertos no IPN.²⁸ Esses enxertos resultam em materiais diferentes de IPNs nos quais somente entrelaçamentos físicos devem ocorrer.

Além disso, os grupos hidroxila de óleos como o de mamona, vernonia e lesquerela ficam localizados no meio da cadeia do ácido graxo. Com isso, grupos pendentes causam um significativo impedimento estérico quando o polioliol é reticulado. Isso restringe o processo de polimerização e as aplicações industriais. Devido a este fato, alguns grupos estão utilizando polióis com hidroxilas terminais e ausência de insaturação na cadeia do ácido graxo.²⁹ Para a produção desses materiais reações de ozonólise e hidrogenação são utilizadas. Narine e colaboradores publicaram recentemente um estudo de IPNs produzidos com óleo de canola. Estes foram preparados usando poliuretana produzida com polioliol baseado no óleo de canola, com grupos hidroxila terminais e ausência de insaturações (Figura 5a), e polimetilmetacrilato (PMMA).²⁹ As propriedades físicas dos novos IPNs foram comparadas com as propriedades de IPNs sintetizados a partir do óleo de mamona comercial, o qual é um polioliol com grupo funcional em posição intermediária, e PMMA (Figura 5b). Os resultados obtidos indicaram que o processo de polimerização do IPN preparada a partir do polioliol baseado no óleo de canola foi acelerada devido a utilização de um polioliol com grupos funcionais primários. Além disso, IPNs preparados com o polioliol do óleo de canola e 75% de PMMA apresentaram propriedades mecânicas comparáveis aos preparados com óleo de mamona com correspondente composição. No entanto, com a diminuição da quantidade de PMMA os IPNs preparados com óleo de canola começam a comportar-se como borracha, enquanto os sintetizados com mamona ainda comportam-se como plástico rígido.

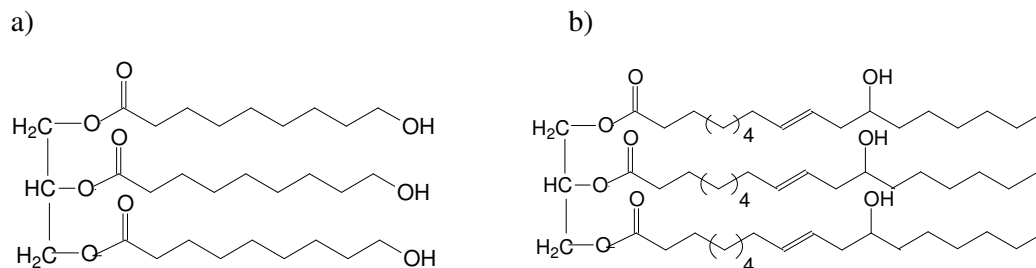
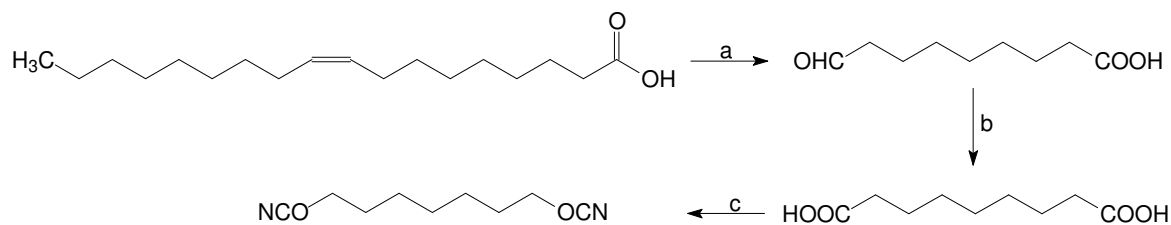


Figura 5: a) Polioli baseado no óleo de canola com grupo funcional terminal e b) óleo de mamona (polioli com grupo funcional em posição intermediária).

Narine e colaboradores sintetizaram um diisocianato saturado a partir do ácido oleico (Figura 6).³⁰ A viabilidade da utilização desse novo material para a produção de poliuretanas foi demonstrada através da reação deste com polióis do óleo de canola e de polióis de origem petroquímica. As propriedades físico-químicas das PUs preparadas com o diisocianato de origem vegetal foram comparadas com as propriedades de poliuretanas produzidas com os polióis citados e o diisocianato petroquímico hexametilenodiisocianato. Os autores concluíram que o diisocianato derivado do ácido oleico foi capaz de produzir PUs com propriedades semelhantes a de poliuretanas produzidas com o hexametilenodiisocianato.



a: 1. CH_2Cl_2 , O_3 , -78°C 2. Me_2S b: CuCl , CH_3CN , $t\text{-BuOOH}$ c: 1. Et_3N , THF, etilclorofornato 2. NaN_3 em água 3. refluxo, THF

Figura 6: Síntese de diisocianato saturado a partir do ácido oleico

2.2.4. Copolimerização com monômeros vinílicos

Um dos mais antigos métodos para a modificação de óleos vegetais é a copolimerização de óleos de secagem e semi-secagem com monômeros vinílicos como estireno, α -metilestireno, divinilbenzeno e ciclopentadieno. Como os produtos obtidos possuem boas propriedades de filme, estes podem ser utilizados na formulação de materiais de revestimento. Estireno é o mais importante monômero para este propósito. A copolimerização do óleo com estireno segue o método clássico de polimerização radicalar, a qual envolve um radical livre para iniciar a polimerização (como o peróxido de benzoíla). Hewvit e Armitage propuseram dois tipos de mecanismos de reação de copolimerização de estireno e óleos vegetais com ligações duplas conjugadas e não-conjugadas.³¹

Atualmente, Larock é um dos principais pesquisadores na área de copolimerização de óleos vegetais com monômeros vinílicos.³²⁻⁴⁵ O grupo de Larock tem preparado uma grande faixa de biopolímeros a partir da copolimerização catiônica de diferentes óleos vegetais, tais como soja, milho e tungue. Polímeros derivados do óleo de soja tem sido extensivamente investigado por Larock et al.^{35,37,38,40,44-45} As especificações dos óleos de soja usados pelo grupo de Larock estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Especificações dos óleos de soja usados pelo grupo de Larock

	C=C	Número de duplas ^c
^a Óleo de soja regular	não-conjugadas	4,5
^a Óleo de soja pouco saturado	não-conjugadas	5,1
^b Óleo de soja pouco saturado conjugado	conjugadas	5,1

^aóleo de soja comercial

^bobtido por isomerização catalisada com ródio

^c número médio de ligações duplas foi calculado por RMNde ¹H

A copolimerização catiônica dos óleos de soja regular, pouco saturado e pouco saturado conjugado com divinilbenzeno iniciada por BF₃-OEt₂ ou iniciadores modificados resultou em copolímeros variando de borrachas a plásticos rígidos, dependendo dos reagentes, estequiometria e iniciadores empregados.³⁵ No entanto, as reações com BF₃-OEt₂ foram heterogêneas. A natureza heterogênea dessas reações se deve à pobre miscibilidade entre os óleos e o iniciador. A copolimerização homogênea dos vários óleos foi alcançada quando o

iniciador, $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$, foi modificado com éster etílico de óleo de peixe, ésteres metílicos do óleo de soja e THF . A análise dinâmico-mecânica mostrou que os polímeros obtidos com o iniciador modificado são típicos plásticos termorrígidos, com módulo de armazenamento variando de 4.10^8 a 10^9 Pa e temperatura de transição vítrea entre 60-80°C. A análise termogravimétrica evidenciou três regiões de degradação: 200-400°C, 400-530°C e superior a 530°C. Essas regiões correspondem, respectivamente, a degradação de óleo não reagido, degradação da estrutura reticulada e oxidação de resíduos com o ar.

Em outro trabalho, uma grande faixa de plásticos termorrígidos foi preparada pela copolimerização catiônica dos óleos de oliva, amendoim, gergelim, canola, milho, semente de uva, girassol, soja com baixa saturação, nozeira e linhaça com divinilbenzeno ou uma combinação estireno/divinilbenzeno catalisada por $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$ modificado com éster etílico de óleo de peixe.⁴⁶ As propriedades químicas, físicas e térmicas desses novos polímeros foram investigadas como função da composição do óleo vegetal. Os autores observaram que os tempos de gelificação de todos os copolímeros obtidos são independentes do grau de insaturação do óleo. De acordo com a análise termogravimétrica os copolímeros obtidos a partir de óleo-divinilbenzeno e óleo-divinilbenzeno/estireno são termicamente estáveis abaixo de 200°C. A maioria dos polímeros baseados em óleo-divinilbenzeno/estireno apresentou uma única transição vítrea variando de 50-66°C, enquanto os copolímeros baseados em óleo-divinilbenzeno apresentaram duas temperaturas de transição vítrea. Como esperado, copolímeros preparados a partir de óleos mais insaturados apresentaram maior densidade de reticulação.

Óleo de milho regular e com insaturações conjugadas foram polimerizados através da copolimerização catiônica com estireno e divinilbenzeno.⁴² Os copolímeros obtidos a partir do óleo conjugado mostraram melhores propriedades mecânicas e maior estabilidade térmica do que os preparados a partir do óleo regular.

O óleo de tungue é um dos mais antigos óleos de secagem e encontra inúmeras aplicações na indústria de tintas. Tem como principal ácido graxo o ácido alaeostérico, o qual possui três ligações duplas conjugadas. Larock e colaboradores copolimerizaram cationicamente o óleo de tungue na presença de $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$.⁴⁷ Os autores observaram que a copolimerização catiônica do óleo de tungue foi muito reativa, formando polímeros sólidos em poucos segundos após a adição do iniciador a temperatura ambiente. O tempo de gel variou de poucos segundos a 1 minuto, dependendo da razão óleo/monômero utilizada.

2.2.5. Epóxidos

As insaturações dos ácidos graxos podem ser utilizadas para introduzir grupos funcionais, como anéis epoxidílicos. Triglicerídeos ou ácidos graxos epoxidados possuem uma ampla faixa de aplicações como: estabilizantes e plastificantes de polímeros, aditivos de lubrificantes e ainda como intermediários na produção de outros materiais.⁴⁸ As principais tecnologias utilizadas para a epoxidação de substratos olefínicos são:

- ◆ epoxidação com ácidos percarboxílicos, a qual pode ser catalisada por ácidos orgânicos ou enzimas
- ◆ epoxidação com metais de transição
- ◆ epoxidação com oxigênio molecular

A epoxidação com ácidos percarboxílicos (também chamada de Prileschajew) é a mais utilizada em escala industrial (Figura 7). Nesse tipo de epoxidação o oxidante é um perácido formado in situ devido à reação de um ácido carboxílico com peróxido de hidrogênio.⁴⁹⁻⁵⁵ O perácido reage com os carbonos insaturados, formando o anel epoxidílico. Os ácidos carboxílicos mais utilizados são os ácidos acético e fórmico. A utilização do ácido acético (Figura 7) requer a presença de um ácido orgânico, como o ácido sulfúrico, para catalisar a formação do perácido. Esses ácidos orgânicos podem levar a formação de produtos laterais, tais como dióis, devido à abertura do anel oxirânico. Já o ácido fórmico dispensa o uso de catalisadores para a formação do perácido. Isso minimiza, mas não evita a formação de produtos laterais.

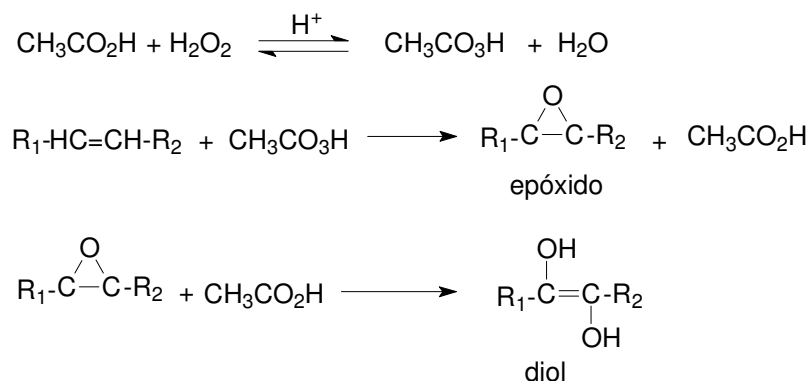


Figura 7: Epoxidação com ácidos peracético

Warwel e Klass reportaram um processo mais seletivo, no qual uma lipase é usada para catalisar a formação do perácido (Figura 8).⁵⁶ Os autores mostraram que esta é uma técnica muito promissora para a epoxidação de ligações insaturadas por apresentar muitas vantagens em relação à catálise química como: reação em condições brandas, significativa supressão de reações laterais e alta conversão.

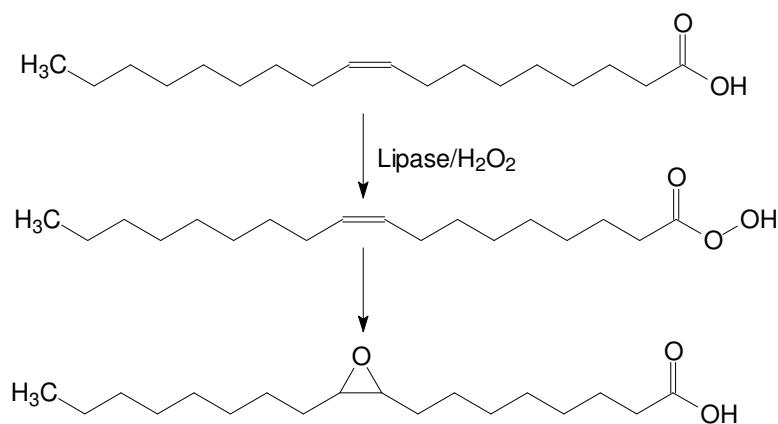


Figura 8: epoxidação via lipase

Um grande número de catalisadores baseados em metais de transição tem sido desenvolvido para serem utilizados na epoxidação de olefinas. Assim, complexos metal-peroxo formados a partir do peróxido de hidrogênio, transferem um átomo de oxigênio para a olefina. Dentre esses metais pode-se destacar o complexo metiltrioxorrênio (MTO), o qual tem sido utilizado com muito sucesso para a epoxidação de óleos vegetais e animais.⁵⁷⁻⁶¹ Estudos posteriores com esse sistema revelaram que a adição de um grande excesso de bases nitrogenadas, particularmente a piridina, contribui para um aumento da seletividade.⁶²⁻⁶⁵ Woo et al investigaram a epoxidação do linoleato de metila através de diferentes complexos de metais de transição.⁵⁴ Com uma quantidade catalítica de MTO e piridina, o éster foi completamente epoxidado em quatro horas. Com o complexo tetrafenilporfirina de magnésio apenas uma epoxidação parcial das insaturações foi alcançada.

A epoxidação via oxigênio molecular é restrita para substratos como etileno e butadieno, que não possuem hidrogênio alílico.⁶⁶ A epoxidação para outros alcenos apresenta baixa seletividade, já que a oxidação preferencial na posição alílica levaria a uma grande variedade de produtos. Portanto, apesar do O₂ ser um oxidante barato e inofensivo ao

ambiente, tem uma aplicação bastante limitada. A epoxidação de óleos vegetais com oxigênio degrada o óleo para compostos voláteis menores e ácidos dicarboxílicos de cadeia curta.

Óleos epoxidados podem ser usados para obter vários tipos de polímeros, como poliuretanas e poliésteres. O processo de síntese de poliuretanas a partir de óleos vegetais epoxidados ocorre geralmente em duas etapas, a primeira corresponde a epoxidação das ligações insaturadas do óleo. A segunda etapa é a abertura, catalisada por ácido, do anel oxirano com metanol, resultando em um polioliol metoxilado (Figura 9). Dependendo das condições reacionais, pode-se obter tanto polióis com alta funcionalidade de OH ou polióis com conversão parcial. O teor de OH do polioliol pode ser controlado pelo teor de epoxidação do óleo. Petzhold e co-autores estudaram poliuretanas a partir de polióis de soja epoxidados com diferentes quantidades de OH.⁶⁷ Assim, polióis com funcionalidades de OH entre 1.9 e 3.2 foram polimerizados com diferentes diisocianatos na razão molar NCO/OH=0,8 e 60°C durante 24 h. Os pesquisadores observaram que quanto maior a funcionalidade em grupos OH dos polióis, maior a temperatura de transição vítrea e densidade de reticulação da poliuretana.

A obtenção de poliésteres a partir de triglicerídeos epoxidados envolve a cura destes com um anidrido.^{17,18,68} Rosch e Mulhaupt sintetizaram resinas poliéster e blendas a partir da cura de óleo de soja epoxidado com diferentes anidridos.⁶⁸ As propriedades térmicas e mecânicas das resinas dependeram do tipo de anidrido usado. Quando a conversão de insaturações em anéis epoxidílicos foi baixa, ou seja, usando pequena quantidade de acelerador ou anidridos menos reativos, os poliésteres reticulados foram altamente flexíveis.

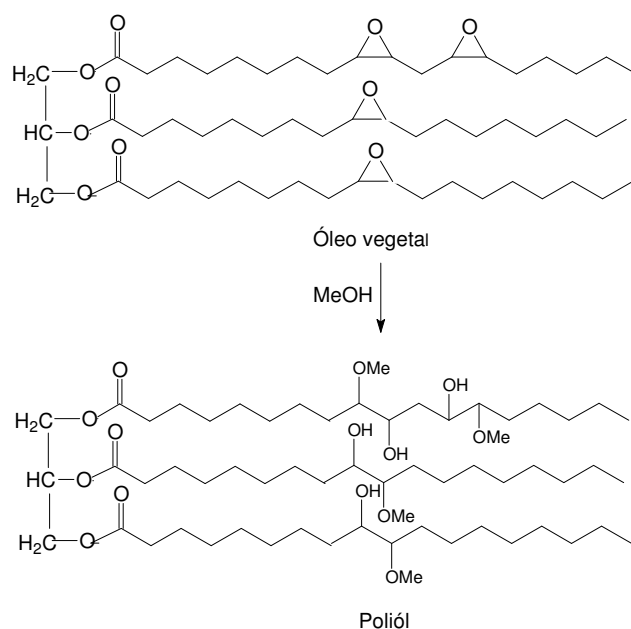


Figura 9: Sínteses de polioli metoxilado

2.2.6. Reações de metátese

Grande parte dos ácidos graxos e seus derivados apresentam, em sua estrutura molecular, ligações carbono-carbono insaturadas. Assim esses substratos vêm sendo estudados como matérias-primas para a produção de compostos de maior valor agregado, através de transformações nas quais a etapa principal está sedimentada em reações de metátese da porção olefínica da molécula. A reação de metátese de olefinas é promovida por um catalisador e as ligações insaturadas são rompidas, levando a formação de novas olefinas.⁶⁹

A primeira geração de catalisadores para reação de metátese consistiu de sistemas a base de sais ou óxidos de W, Mo e Re na presença de um ácido de Lewis e/ou alquil metal. Dessa geração de catalisadores, o sistema que emprega WCl_6Me_4Sn é considerado bastante eficiente. Entretanto, esse sistema catalítico apresenta grande sensibilidade na presença de umidade e oxigênio.⁷⁰ Os trabalhos do grupo de Grubbs levaram a uma nova geração de catalisadores, como $(Cy_3P)_2Cl_2Ru=CHPh$, os quais são, em geral, mais ativos e quimicamente mais tolerantes à presença de outros grupos funcionais no substrato e a certas impurezas.^{71 72}

Os processos químicos para produção de polímeros, por intermédio de reações de metátese de olefinas, são conduzidos, em geral, através de dois processos reacionais: polimerização via metátese com abertura de anel (ROMP) e polimerização via metátese de

dienos acíclicos (ADMET). Este último permite a produção de polímeros com elevada massa molecular juntamente com a formação, e posterior remoção, de um subproduto volátil, tal como eteno. Os processos ROMP e ADMET têm sido usados em reações de metátese a partir de óleos vegetais para a produção de polímeros.^{73,74}

Nos primeiros estudos de polimerização cruzada de triglicerídeos, empregando catalisadores de 1ª geração, foram verificadas baixas atividades. Estes resultados indicaram uma rápida desativação do sistema devido à grande sensibilidade frente a impurezas e funcionalidades polares existentes no meio reacional. No entanto, os materiais produzidos apresentaram propriedades secativas particulares. Por exemplo, estudos indicam que a adição de 5% de óleo de soja modificado por reação de metátese diminui drasticamente o tempo de secagem do material.⁷⁵

Com o surgimento dos catalisadores de 2ª geração, como os compostos organometálicos de Ru de Grubbs, o processo de produção de materiais poliméricos via metátese de óleos vegetais tornou-se mais promissor. Larock e colaboradores realizaram uma série de estudos de homometátese com óleos vegetais, principalmente a partir do óleo de soja, obtendo novos materiais classificados como óleos modificados ou polímeros.⁷⁶⁻⁷⁸ Os produtos de polimerização do óleo de soja por metátese empregando um catalisador de Grubbs, na maioria das condições de reação estudadas, resultaram em uma mistura de substâncias com característica visual, após isolamento, oleosa ou elastomérica. Foi verificado que estas frações eram constituídas, além do próprio óleo de partida, pelo produto de isomerização do óleo (com parte de suas duplas de configuração *cis* isomerizadas para *trans*), até dímeros, trímeros, tetrâmeros e pentâmeros. Oligômeros mais pesados e cíclicos também foram identificados, mostrando que, muito provavelmente, haja uma segunda rota de oligomerização por intermédio de ligações cruzadas. Observou-se também a presença de hidrocarbonetos insaturados de massa molecular que variou de 102 a 330. Contudo, quando a reação ocorria à pressão reduzida, a variação no tipo de hidrocarbonetos obtidos era bem menor e o rendimento da reação aumentava em relação à formação de produtos insolúveis em etanol. Reações a baixas pressões aparentemente facilitaram a polimerização removendo os subprodutos de baixa massa molecular, deslocando o equilíbrio em favor das reações de oligomerização do óleo ou a formação de macrociclos.

Warwel e colaboradores sintetizaram uma série de polímeros (poliolefinas, poliésteres, poliamidas e poliéteres) a partir de reações de metátese. O óleo vegetal foi, primeiramente, transesterificado e os metil ésteres obtidos foram convertidos em ésteres terminalmente insaturados através de reações de metátese com etileno. Os ésteres terminalmente insaturados serviram como substrato para a obtenção dos diferentes materiais poliméricos (Figura 10).⁷⁹

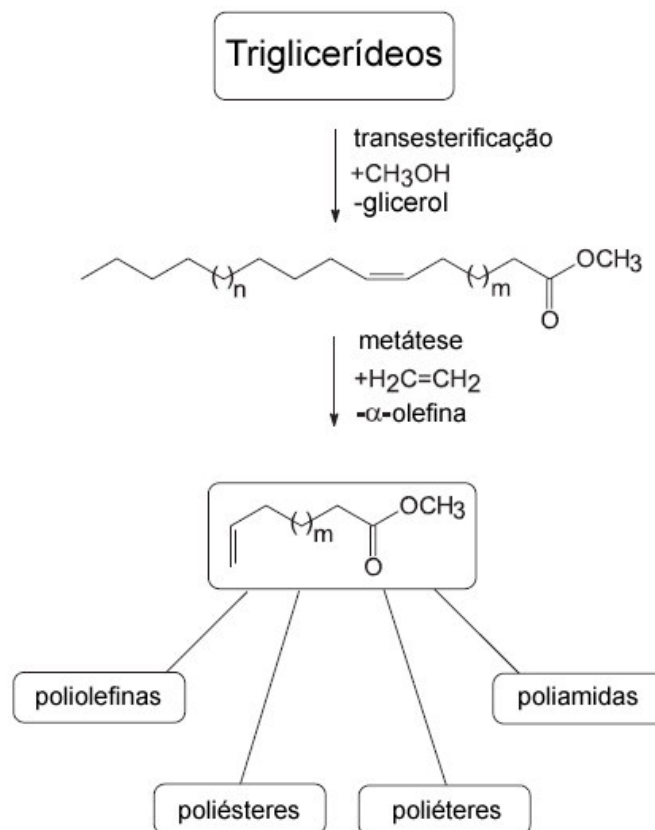


Figura 10: Diferentes materiais poliméricos preparados a partir de reações de metátese de triglicerídeos

2.2.7. Compósitos baseados em óleos vegetais

Compósitos poliméricos tem uma grande faixa de aplicações, tais como a indústria aeroespacial, eletro-eletrônicos, transportes entre outros. Atualmente, compósitos baseados em polímeros preparados a partir de óleos vegetais têm sido foco de pesquisa de diversos grupos.⁸⁰⁻⁸³ Compósitos termorrígidos foram produzidos através da polimerização de óleo de soja com insaturações conjugadas reforçado com casca de soja.⁸⁰ Os autores avaliaram os efeitos da quantidade e tamanho da partícula de reforço. Os resultados mostraram que a utilização de altas concentrações de casca de soja tem um efeito negativo nas propriedades de tensão dos novos materiais. Wool e colaboradores produziram compósitos a partir de óleo de

soja epoxidado acrilado (AESO) e diferentes quantidades de fibras naturais.^{81, 82} Os materiais obtidos apresentaram excelentes propriedades mecânicas. Poliuretanas obtidas a partir de dois diferentes polióis comerciais foram usadas como matriz na preparação de compósitos de fibra de vidro.⁸³ Os polióis utilizados são o “soypolyol 204” (derivado do óleo de soja) e o Jeffol G-30-650 (de origem petroquímica), como mostra a Figura 11. Os resultados mostraram que as propriedades mecânicas dos compósitos baseados no “soypolyol” e “Jeffol” são comparáveis. No entanto, os compósitos obtidos através do “soypolyol”, apresentaram melhores propriedades térmicas, oxidativas e hidrolíticas.

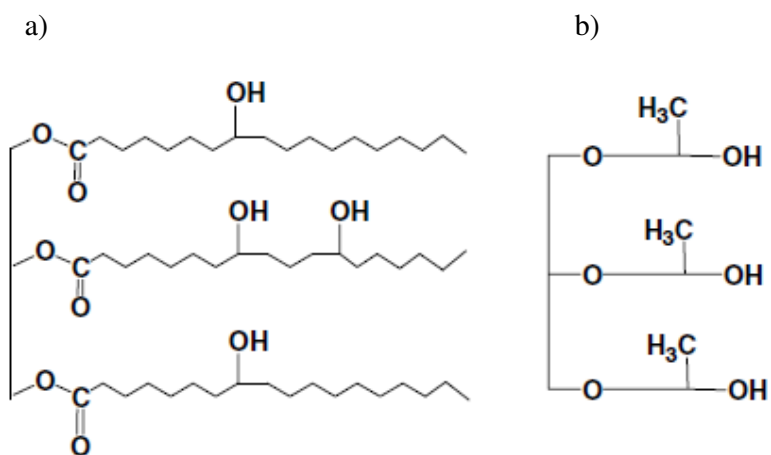


Figura 11: a) Soypolyol 204 e b) Jeffol G-30-650

3. OBJETIVOS

O objetivo principal do presente estudo é produzir e caracterizar poliésteres e oligoésteres a partir do ácido oléico (AO) e de seu metil éster, o oleato de metila (OM). O ácido oleico é o principal ácido graxo dos óleos de oliva, de canola e de outros óleos e constitui parte do biodiesel na forma de ésteres metílicos. Assim, o presente trabalho utiliza o ácido oleico e oleato de metila como sistema modelar para a elucidação dos processos de produção e caracterização físico-química de materiais poliméricos obtidos a partir do biodiesel. O objetivo principal é alcançado através das seguintes metas:

- ◆ Esterificação do ácido oleico com metanol.
- ◆ Epoxidação do ácido oleico e do oleato de metila com alta conversão e seletividade.
- ◆ Caracterização da estrutura química dos produtos obtidos através das reações de esterificação e epoxidação pelas técnicas de Ressonância Nuclear Magnética (RMN) de ^1H e ^{13}C .
- ◆ Avaliação do processo de polimerização do ácido oleico epoxidado (AOE) e oleato de metila epoxidado (OME) utilizando a técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).
- ◆ Polimerização do AOE e OME usando o anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico em presença de trietilamina. Em algumas amostras uma pequena quantidade da resina tetrafuncional 1,4-butanodiol diglicidil éter (BDGE) foi adicionada, objetivando um aumento de massa molar.
- ◆ Caracterização da estrutura química dos produtos obtidos a partir das reações polimerização através das técnicas de RMN de ^1H e ^{13}C e Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR).
- ◆ Proposta de mecanismo para as reações de polimerização.
- ◆ Determinação do comportamento térmico e elétrico dos polímeros através das técnicas de DSC, Análise termogravimétrica (TGA) e Espectroscopia de Impedância Elétrica e (EIE)
- ◆ Determinação das propriedades dinâmicas e estáticas em solução dos polímeros através do Espalhamento de Luz (LS) Dinâmico (DLS) e Estático (SLS)
- ◆ Saponificação dos polímeros obtidos a fim de produzir polieletrólitos solúveis em meio aquoso.
- ◆ Caracterização do polieletrólito (PE) através das técnicas de FTIR e LS.
- ◆ Determinação da concentração micelar crítica do PE.
- ◆ Avaliação da capacidade de remoção de íons metálicos, como o Cu^{+2} , do meio aquoso por pelo polieletrólito usando a técnica de espectrometria na região do UV-VIS.

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1. MATERIAIS UTILIZADOS

Os reagentes listados a baixo foram utilizados nas reações esterificação, epoxidação, polimerização e saponificação.

4.1.1. Ácido oleico

O ácido oleico ou ácido (9Z)-octadecenóico é um ácido graxo de cadeia longa possuindo dezoito carbonos e uma insaturação cis entre os carbonos 9 e 10 (Figura 12). Trata-se de um líquido viscoso de cor amarelada. No presente trabalho foi utilizado o ácido oleico PA da marca Synth. Abaixo estão relacionadas algumas das suas propriedades físico-químicas:

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

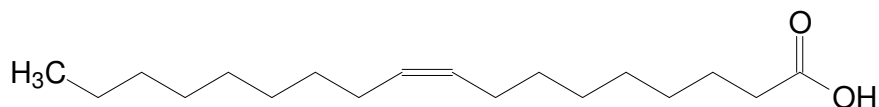


Figura 12: Estrutura química do ácido oleico.

4.1.2. Oleato de metila

O oleato de metila utilizado foi sintetizado de acordo com o tópico 4.2 da presente tese. É um metil-éster derivado do ácido oleico com dezoito carbonos e uma insaturação cis entre os carbonos 9 e 10 (Figura 13). Trata-se de um líquido de cor amarelada. Abaixo estão relacionadas algumas das suas propriedades físico-químicas:

- ◆ Massa molar: 286,49 g/mol
- ◆ Densidade: 0,879 g/mL
- ◆ Ponto de fusão: -5°C
- ◆ Ponto de ebulição: 351°C

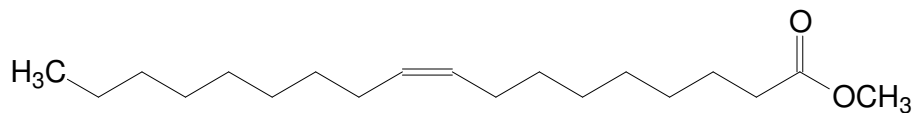


Figura 13: Estrutura química do oleato de metila.

4.1.3. Ácido oleico epoxidado

O ácido oleico epoxidado utilizado neste trabalho foi sintetizado de acordo com o tópico 4.3. Trata-se de um sólido de cor branco-amarelada, como mostra a Figura 14. Possui dezoito carbonos e um anel oxirânico entre os carbonos 9 e 10 (Figura 15).



Figura 14: Ácido oleico epoxidado.

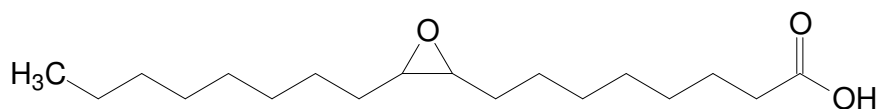


Figura 15: Estrutura química do ácido oleico epoxidado.

4.1.4. Oleato de metila epoxidado

O oleato de metila epoxidado utilizado foi sintetizado de acordo com o tópico 4.3. Trata-se de um líquido de cor amarela, como mostra a Figura 16. Possui dezoito carbonos e um anel oxirânico entre os carbonos 9 e 10 (Figura 17).



Figura 16: Oleato de metila epoxidado.

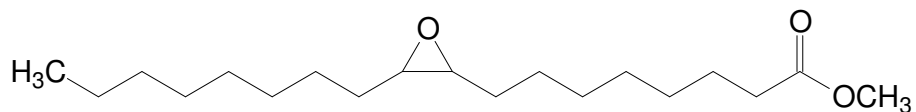


Figura 17: Estrutura química do oleato de metila epoxidado.

4.1.5. Anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico

O anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico apresenta-se na forma de um sólido de cor branca. Neste trabalho foi utilizado o anidrido da marca Across com 99% de pureza. Na Figura 18 está apresentada a estrutura química deste reagente. Algumas de suas propriedades físico-químicas são:

- ◆ Massa molar: 154,17 g/mol
- ◆ Ponto de fusão: 32-34°C
- ◆ Ponto de ebulição: 158°C

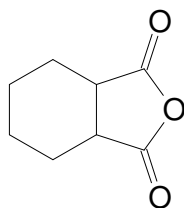


Figura18: Estrutura química do anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico .

4.1.6. 1,4-Butanodiol diglicidil éter

O 1,4-butanodiol diglicidil éter é uma resina epóxi de origem petroquímica. Foi utilizada a resina da marca Aldrich com 95% de pureza. A Figura 19 apresenta a estrutura química deste reagente e abaixo estão listadas algumas das suas propriedades físicas químicas.

- ◆ Massa molar: 202,25 g/mol
- ◆ Densidade: 1,049 g/mL
- ◆ Ponto de ebulição: 155-160°C

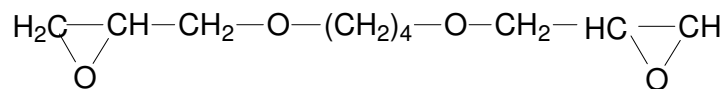


Figura 19: Estrutura química do 1,4-butanodiol diglicidil éter.

4.1.7. Trietilamina

No presente trabalho foi utilizada a trietilamina da marca Merck com 99% de pureza. A Figura 20 apresenta a estrutura química da trietilamina e algumas das suas propriedades físico-químicas são apresentadas abaixo.

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

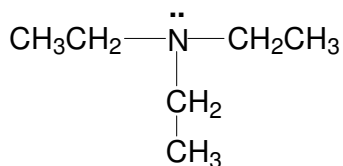


Figura 20: Estrutura química da trietilamina.

Os demais reagentes utilizados são os seguintes:

- ◆ metanol (99,9%) – Synth
- ◆ hidróxido de potássio – Nuclear
- ◆ ácido sulfúrico (98%) – Merck;
- ◆ Tolueno (99,5%) – Synth
- ◆ H₂O₂ (30%) – Nuclear

- ◆ Ácido Fórmico (85%) – Synth
- ◆ acetona (99,5%) – Synth
- ◆ hidróxido de potássio – Synth

4.2. ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO OLEICO

A esterificação do ácido oleico foi conduzida sob metodologia adaptada no laboratório para este ácido graxo. Uma razão molar metanol/ácido oleico igual a 4 e 1% mol de ácido sulfúrico foram utilizados. Em um balão monotubulado de 250 mL foram colocados o ácido oleico, o metanol e o ácido sulfúrico. A reação foi conduzida sob refluxo e agitação constante por 2 h. Após este período a mistura reacional foi transferida para um funil de separação e foram realizadas sucessivas lavagens com água destilada. A mistura sem resíduos de ácido sulfúrico foi transferida para outro balão e sulfato de sódio anidro foi adicionado, a fim de eliminar a água residual. O sulfato de sódio foi filtrado e o metanol evaporado sob vácuo.

4.3. EPOXIDAÇÃO DO ÁCIDO OLEICO E OLEATO DE METILA

As reações de epoxidação do ácido oleico e oleato de metila foram realizadas com ácido fórmico gerado in situ, usando tolueno para minimizar a abertura do anel.^{51,84} A razão molar de peróxido de hidrogênio 30% /ácido fórmico/duplas ligações foi de 20/2/1. Para cada 15 g de ácido oleico ou oleato de metila 90 mL de tolueno foram utilizados. Em um balão tritubulado de 500 mL foram adicionados o ácido oleico ou o seu metil-éster, o ácido fórmico e o tolueno. Sob refluxo, agitação constante e temperatura ambiente o peróxido de hidrogênio foi adicionado gota à gota, através de um funil de adição, ao balão reacional. Ao término da adição, a temperatura foi elevada até 80°C. Ainda sob refluxo e agitação constante a reação foi conduzida por mais 2 h e 30 min. Transcorrido esse tempo, o aquecimento foi desligado e 50 mL de bissulfito de sódio 10% foram colocados no balão. O sistema ficou sob agitação por mais 10-15 minutos. Em seguida, a mistura foi transferida para um funil de adição. A fase inferior (aquosa) foi desprezada e a fase orgânica (contendo o epóxido) foi lavada com água destilada por quatro vezes. Posteriormente, a mistura foi transferida para um balão limpo e sulfato de sódio anidro foi adicionado. Após 24 horas, o secante foi filtrado e o epóxido concentrado num evaporador rotatório sob vácuo.

4.4. REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

Os polímeros foram preparados através da reação do ácido oleico epoxidado ou oleato de metila epoxidado com o anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico e trietilamina como iniciador da reação. Em algumas amostras uma pequena quantidade da resina tetrafuncional 1,4-butanodiol diglicidil éter foi adicionada. A Tabela 7 resume as composições molares em termos das frações molares x_{AOE} , x_{OME} , x_{CH} and x_{BDGE} . Para todas as amostras foi utilizada uma fração molar de TEA (x_{TEA}) igual a $8,5 \cdot 10^{-3}$. Em um balão monotubulado de 50 mL, acoplado a um condensador de refluxo e sob agitação magnética, foram colocadas quantidades apropriadas dos reagentes. A reação foi realizada a 165°C durante 3 h e 30 min.

Tabela 7: Frações molares em termos de x_{EOA} , x_{EMO} , x_{CH} e x_{BDGE} das amostras

Amostra	x_{OME}	x_{CH}	x_{BDGE}
1	0,5	0,5	0
2	0,45	0,5	0,05

Amostra	x_{AOE}	x_{CH}	x_{BDGE}
3	0,5	0,5	0
4	0,45	0,5	0,05

4.5. REAÇÕES DE SAPONIFICAÇÃO

Polieletrólitos foram sintetizados a partir da reação da amostra 3 com hidróxido de potássio em meio aquoso. Foram utilizadas aproximadamente 5g da amostra 3 e 0,68g de hidróxido de potássio em 50 mL de água. A reação foi conduzida sob temperatura ambiente, refluxo e agitação constante até a completa solubilização do polímero, o que levou cerca de 2 h. Transcorrido esse período, a mistura reacional resultou em uma solução homogênea de cor amarelada com uma camada de espuma em sua superfície. Em seguida, solução saturada de cloreto de potássio foi adicionada ao balão reacional, a fim de precipitar o polieletrólito. O produto precipitado foi colocado no funil de Buchner, de um sistema de filtração a vácuo, e foi lavado com água destilada por aproximadamente 10 vezes para eliminar o hidróxido de potássio não reagido e o cloreto de potássio utilizado no processo de precipitação. O produto foi seco em estufa a 60°C até atingir peso constante.

4.6. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Os materiais produzidos neste trabalho foram caracterizados através das técnicas de Ressonância Nuclear Magnética (RMN de ^1H e ^{13}C), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia de impedância elétrica (EIE), espalhamento de luz (LS) e espectroscopia na região UV-VIS.

4.6.1. Ressonância nuclear magnética

As análises de ressonância nuclear magnética foram realizadas em um equipamento Varian modelo Inova-300 MHz. Todas as amostras foram preparadas em CDCl_3 . A posição de um dado deslocamento químico (δ), expresso em partes por milhão, foi medida com referência ao pico do tetrametisilano (TMS, $\delta=0$ ppm). Para as análises de RMN- ^1H 20 mg de amostra foram dissolvidas em 1 mL de CDCl_3 , enquanto para as de RMN- ^{13}C 100 mg de amostra foram utilizadas.

4.6.2. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

As análises foram realizadas em um equipamento da marca Shimadzu-FTIR-8300, usando cristal de NaCl. Os espectros foram obtidos por medidas de transmitância, na faixa de $4000\text{-}450\text{ cm}^{-1}$, com 32 varreduras.

4.6.3. Calorimetria exploratória diferencial

As amostras foram analisadas num calorímetro diferencial de varredura DSC 2920-TA Instruments. A técnica de DSC foi utilizada, inicialmente, para avaliar processos de polimerização envolvendo o ácido oleico epoxidado e o oleato de metila epoxidado. Para isso, aproximadamente, 2,5 mg de mistura reacional das amostras 1 e 3 (conforme Tabela 7) foi colocada em uma cápsula de alumínio apropriada e a reação foi conduzida dentro do calorímetro entre $50\text{-}300^\circ\text{C}$ a $10^\circ/\text{min}$.

Para avaliar o comportamento térmico dos produtos obtidos através das reações de polimerização, aproximadamente, 5 mg de amostra foram pesadas em uma cápsula de alumínio apropriada. A faixa de temperatura utilizada variou de -80°C a 200°C a $20^\circ/\text{min}$.

4.6.4. Espectroscopia de impedância elétrica

Considerando que a espectroscopia de impedância elétrica não é uma técnica amplamente utilizada, princípios básicos desta são apresentados abaixo. Esses princípios guiarão o leitor para um melhor entendimento dos resultados obtidos com a referida técnica.

A espectroscopia de impedância elétrica pode ser utilizada para avaliar a resposta dielétrica de um polímero entre as placas de um capacitor. O sistema responderá a um potencial senoidal aplicado $V(t)$:

$$V(t)=V_m \exp(j\omega t) \quad (1)$$

onde V_m é a amplitude da onda senoidal de potencial $\omega=2\pi f$ e $j=\sqrt{-1}$. A resposta em corrente tem a forma:

$$I(t)=I_m \exp(j\omega t+\theta) \quad (2)$$

Onde I_m é a amplitude da onda senoidal resposta e θ é o ângulo da diferença de fase entre as ondas senoidais de potencial e corrente. A impedância elétrica é definida como a razão entre a tensão aplicada (V) a um sistema e a resposta em corrente gerada (I):

$$Z=V/I \quad (3)$$

Portanto, quanto maior a dificuldade de um sistema à passagem de corrente, quando submetida a uma diferença de potencial, maior a sua impedância.

Para realizar as medidas de EIE foi utilizada uma célula (Figura 21), a qual consiste de um capacitor, com parte externa constituída de aço inox embutida em teflon e parte interna (eletrodos) de latão.^{85,86} A amostra foi colocada entre os eletrodos, e por meio de cabos esta foi conectada a um Analisador de Resposta em Frequência (FRA), interfaciado com um computador. Uma onda senoidal de potencial 5 V com amplitude de 20 mV foi aplicada na faixa de frequência de 1Hz a 1MHz. Para cada amostra 10 valores de frequência por década foram analisados. Depois de cada medida, os dados foram corrigidos pela constante de célula $K=S/L$ de cada polímero. S é a área total das placas do capacitor e L a espessura de cada amostra avaliada em 16 diferentes pontos da amostra.

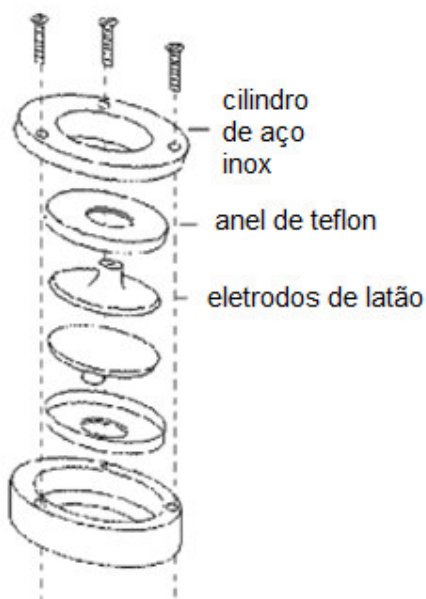


Figura 21: célula utilizada para as medidas de EIE

A técnica de espectroscopia de impedância foi também utilizada para determinar a condutividade de soluções aquosas de polieletrólito com diferentes concentrações. Os resultados obtidos foram usados na determinação da concentração micelar crítica de soluções aquosas do polieletrólito. Nesse caso, a célula descrita na Figura 21 foi substituída por uma célula de condutividade de constante de célula $0,1 \text{ cm}^{-1}$. Uma onda senoidal de potencial 0 V com amplitude de 10 mV foi aplicada na faixa de frequência de $0,01 \text{ Hz}$ a 10000 MHz .

4.6.5. Espalhamento de Luz (LS)

A técnica de espalhamento de luz também não é amplamente utilizada. Devido a este fato, princípios básicos desta são apresentados abaixo.

Luz é uma radiação eletromagnética, produzida pela interação de um campo magnético e um campo elétrico, oscilando ortogonalmente entre si na direção de propagação. Quando uma radiação eletromagnética interage com a matéria, a maior parte da radiação irá passar através das partículas sem nenhuma interação. A menor parte da energia incidente, através de seu campo elétrico oscilante, induz na matéria a formação de um momento de dipolo que, oscilando, gera um campo elétrico que espalha radiação em todas as direções. A magnitude desse dipolo induzido é dada pela relação:

$$\vec{\rho} = \alpha \cdot \vec{E} \quad (4)$$

onde a constante de proporcionalidade α é a polarizabilidade da molécula e \vec{E} é o campo elétrico incidente.

A relação entre o comprimento de onda da radiação eletromagnética incidente e o tamanho do objeto que está espalhando luz é estabelecida pelo vetor de onda q .⁸⁷ A geometria básica de um experimento de espalhamento de luz é dada pela Figura 22.

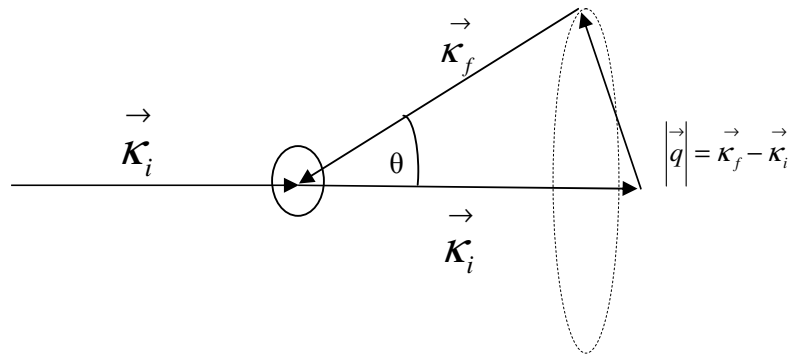


Figura 22: Geometria básica de um experimento de espalhamento de luz

Os vetores $\vec{\kappa}_i$ e $\vec{\kappa}_f$ são respectivamente, o vetor de onda da radiação incidente e da radiação espalhada. As suas magnitudes são, respectivamente, $2\pi n/\lambda_i$ e $2\pi n/\lambda_f$, sendo n o índice de refração do solvente. Como se trata de um espalhamento elástico, ou seja, o comprimento de onda da radiação incidente é igual ou muito próximo ao da radiação espalhada, tem-se:

$$\left| \vec{\kappa}_i \right| \cong \left| \vec{\kappa}_f \right| \quad (5)$$

A magnitude do vetor q pode ser calculada pela lei dos cossenos:⁸⁸

$$q = 2 \kappa_i \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (6)$$

A intensidade da luz espalhada (I_s) depende da direção de polarização do feixe incidente, do ângulo de espalhamento e de algumas características da solução:⁸⁹

$$I_s = \frac{4\pi^2 M^2 (\sin^2 \phi) (dn/dc)^2 I_0}{N_A 2\lambda^4 R^2} = \frac{I_0}{R^2} \quad (7)$$

Nessa equação, M é a massa molar, dn/dc é o incremento do índice de refração da solução, I_0 é a intensidade da luz incidente, N_A é o número de Avogadro, λ é o comprimento de onda luz incidente e R é a distância do ponto de espalhamento ao ponto de observação. ϕ é definido como sendo o ângulo formado entre a direção de propagação da luz espalhada com o campo elétrico da radiação incidente.

A forma de aquisição da intensidade de luz espalhada por uma amostra é que define a técnica de espalhamento de luz. Quando a forma de aquisição leva em consideração as pequenas flutuações de intensidade geradas pelo movimento browniano do sistema, tem-se o espalhamento de luz dinâmico, também denominado de espalhamento quase-elástico. Quando as flutuações de intensidade não são consideradas tem-se o espalhamento de luz estático, também chamado de espalhamento elástico.

4.6.5.1. Espalhamento de luz estático (SLS)

O SLS, através do método de Zimm, é uma das técnicas mais utilizadas para a caracterização de polímeros. O conhecimento da média das intensidades espalhadas pelas n partículas contidas no volume de espalhamento juntamente com o incremento do índice de refração do sistema polímero-solvente, dn/dc , permite determinar a massa molecular ponderal, M_w , além dos valores do raio de giro, R_g , e o segundo coeficiente virial, A_2 . Essa determinação é feita medindo-se o excesso de intensidade de luz espalhada pela solução comparada à intensidade de luz espalhada pelo solvente puro a diferentes ângulos e diferentes concentrações da solução polimérica. A relação de Zimm é dada pela equação (8).⁹⁰

$$\frac{KC}{R\theta} = \left[1 + \frac{16\pi^2 n^2 R_g^2 \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)}{3\lambda^2} \right] \left(\frac{1}{M_w} + 2A_2 C \right) \quad (8)$$

K , o contraste ótico é dado por $K = 4\pi^2 n^2 \left(\frac{\partial n}{\partial C} \right)^2 / N_A \lambda^4$ sendo:

C = concentração do polímero

n = índice de refração do solvente

θ = ângulo de medida

λ = comprimento de onda

N_A = constante de Avogadro

$\frac{\partial n}{\partial C}$ = incremento do índice de refração

R_θ é a razão de Rayleigh, $R_\theta = I_s / I_0 = 16\pi^4 \alpha^2 / \lambda^4 r^2$. I_s é a intensidade de luz total espalhada menos a intensidade de luz espalhada pelo solvente puro, I_0 é a intensidade da luz incidente, α é a polarizabilidade da molécula e r é a distância entre o detector e o centro espalhador. Como na prática a determinação do valor absoluto da intensidade primária é bastante difícil, costuma-se obter o R_θ do sistema espalhante em relação ao R_θ de um padrão, como benzeno ou tolueno, e a razão de Rayleigh é dada como:

$$R_\theta = \frac{i_{\text{solução}} - i_{\text{solvente}}}{i_{\text{padrão}}} R_{\theta \text{ padrão}} \quad (9)$$

O método de Zimm é aplicado graficando-se KC/R_θ versus $\sin^2(\theta/2) + kc$, onde k é uma constante para garantir a separação gráfica das curvas de espalhamento obtidas a diferentes concentrações. Extrapolando-se os dados para $c = 0$ e $\theta = 0$, o inverso da massa ponderal média é obtido pela intersecção com o eixo das ordenadas. Das inclinações das retas obtidas para $c = 0$ e $\theta = 0$, é obtido, respectivamente, o raio de giro e o segundo coeficiente virial.

4.6.5.2. Espalhamento de luz dinâmico (DLS)

O espalhamento de luz dinâmico (DLS) mede as flutuações da intensidade de luz espalhada, as quais têm origem nas modificações locais do índice de refração da solução, como resultado de processos de difusão e/ou relaxações internas das cadeias poliméricas. Essas flutuações são analisadas em termos da função de correlação da intensidade da luz espalhada normalizada, $g_2(t)$.

$$g_2(t) = 1 + \beta |g_1(t)|^2, \quad (10)$$

onde β é o fator de coerência and $g_1(t)$ é dado por

$$g_1(t) = \int w(\Gamma) \exp(-\Gamma t) d\Gamma, \quad (11)$$

$w(\Gamma)$ é uma função distribuição, Γ é inverso do tempo de relaxação, τ . As funções de correlação $g_2(t)$ foram transformadas em funções de distribuição dos tempos de relaxação, $A(\tau)$, usando a transformada inversa de Laplace (ILT) através do programa REPES.

O equipamento de espalhamento de luz utilizado é constituído por um goniômetro (BI-200M/Brookhaven Instruments) e um correlador digital (BI-9000 AT/Brookhaven Instruments). A fonte de luz utilizada é um laser He-Ne ($\lambda=632.8$ nm), com potência de 30 mW. Todos os experimentos foram feitos a 293 K. Soluções de diferentes concentrações, das amostras apresentados na Tabela 7, foram preparadas utilizando acetona como solvente. As soluções foram filtradas para cubetas óticas isentas de poeira. A limpeza das cubetas foi realizada através de uma fonte de acetona, que através de esguichos de acetona no interior da cubeta remove a poeira da mesma. A filtração das amostras foi realizada com filtros hidrofóbicos Millipore de porosidade 0,5 μm .

Para o polieletrólito, obtido através das reações de saponificação, foi usada água deionizada como solvente. Neste caso, A filtração das amostras foi realizada com filtros hidrofílicos Sartorius de porosidade 0,45 μm . As medidas de espalhamento de luz estático e dinâmico foram obtidas através da variação do ângulo de observação para cada concentração.

4.6.6. Espectroscopia na região do UV-VIS

A capacidade do polieletrólito em remover cátions cúpricos foi avaliada através da técnica de espectroscopia na região do UV-VIS. Para a construção da curva de calibração foi realizada uma varredura preliminar das soluções de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e de polieletrólito na faixa de 200 a 900 nm, em cubetas de quartzo, à temperatura ambiente. O objetivo dessas medidas foi determinar o comprimento de onda máximo de absorção. Para a avaliação da capacidade de remoção de cátions bivalentes de cobre pelo polieletrólito, diferentes massas de polieletrólito foram colocados em contato com 5mL de solução de cobre por 24 horas. Após esse tempo as soluções foram centrifugadas para separação do precipitado formado. A concentração residual do metal no filtrado foi determinada. A concentração da solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ utilizada neste trabalho foi de 0,008 mol/L.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. ANÁLISE DA ESTRUTURA QUÍMICA DO ÁCIDO OLEICO, DO OLEATO DE METILA E DE SEUS RESPECTIVOS EPÓXIDOS

Os seguintes materiais foram sintetizados a partir do ácido oleico: oleato de metila, oleato de metila epoxidado e ácido oleico epoxidado. A estrutura química desses materiais foi confirmada através da técnica de RMN. Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C do ácido oleico, oleato de metila, oleato de metila epoxidado e ácido oleico epoxidado são mostrados, respectivamente, nas Figuras 23 e 24 com indicações dos respectivos deslocamentos químicos.

A esterificação do ácido oleico em oleato de metila é confirmada pelo aparecimento do pico em $\delta=3,66$ ppm, referente aos prótons da metila da função éster (Figura 23b). Comparando-se os espectros de RMN ^{13}C do ácido oleico (Figura 24a) e do oleato de metila (Figura 24b) é observado o desaparecimento do pico em 180 ppm (carbono carbonílico de ácidos graxos) e o aparecimento do pico em 174 ppm (carbono carbonílico de ésteres).

De acordo com as Figuras 23c e 23d as epoxidações do oleato de metila e do ácido oleico foram confirmadas pelo desaparecimento dos sinais de ressonância de prótons olefínicos em 5,3 ppm e aparecimento de um novo sinal entre 2,9-3,1 ppm, característico de prótons epoxidílicos.^{54,91} Ainda nessas figuras, o desaparecimento do pico em 2,02 ppm (prótons vicinais às insaturações) e o surgimento do pico em 1,5 ppm (prótons vicinais aos grupos oxirânicos) também evidenciam a epoxidação dos referidos substratos. Essa situação é exemplificada no esquema da Figura 25.⁹¹ As epoxidações do ácido oleico e do seu respectivo metil éster foram, ainda, confirmadas a partir do RMN de ^{13}C . As Figuras 24c e 24d apresentam, respectivamente, os espectros de RMN de ^{13}C do oleato de metila e ácido oleico epoxidados. Nesses espectros, são evidenciados o completo desaparecimento do sinal de ressonância de carbono insaturado em 130 ppm e a emergência de novos sinais devido à carbonos do anel oxirânico entre 53-57 ppm.

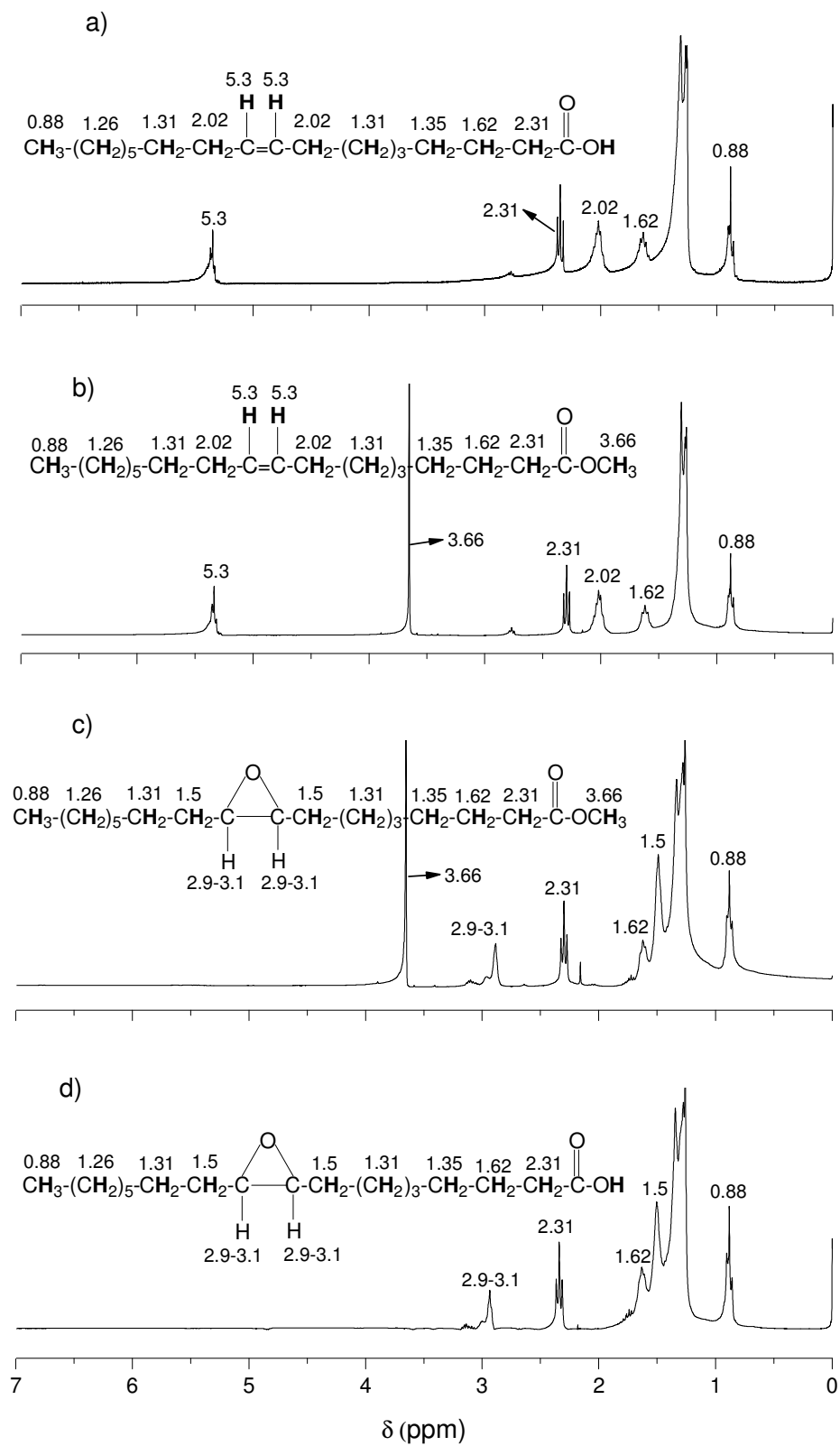


Figura 23: Espectros de –RMN de ¹H a) ácido oleico b) oleato de metila c) oleato de metila epoxidado d) ácido oleico epoxidado.

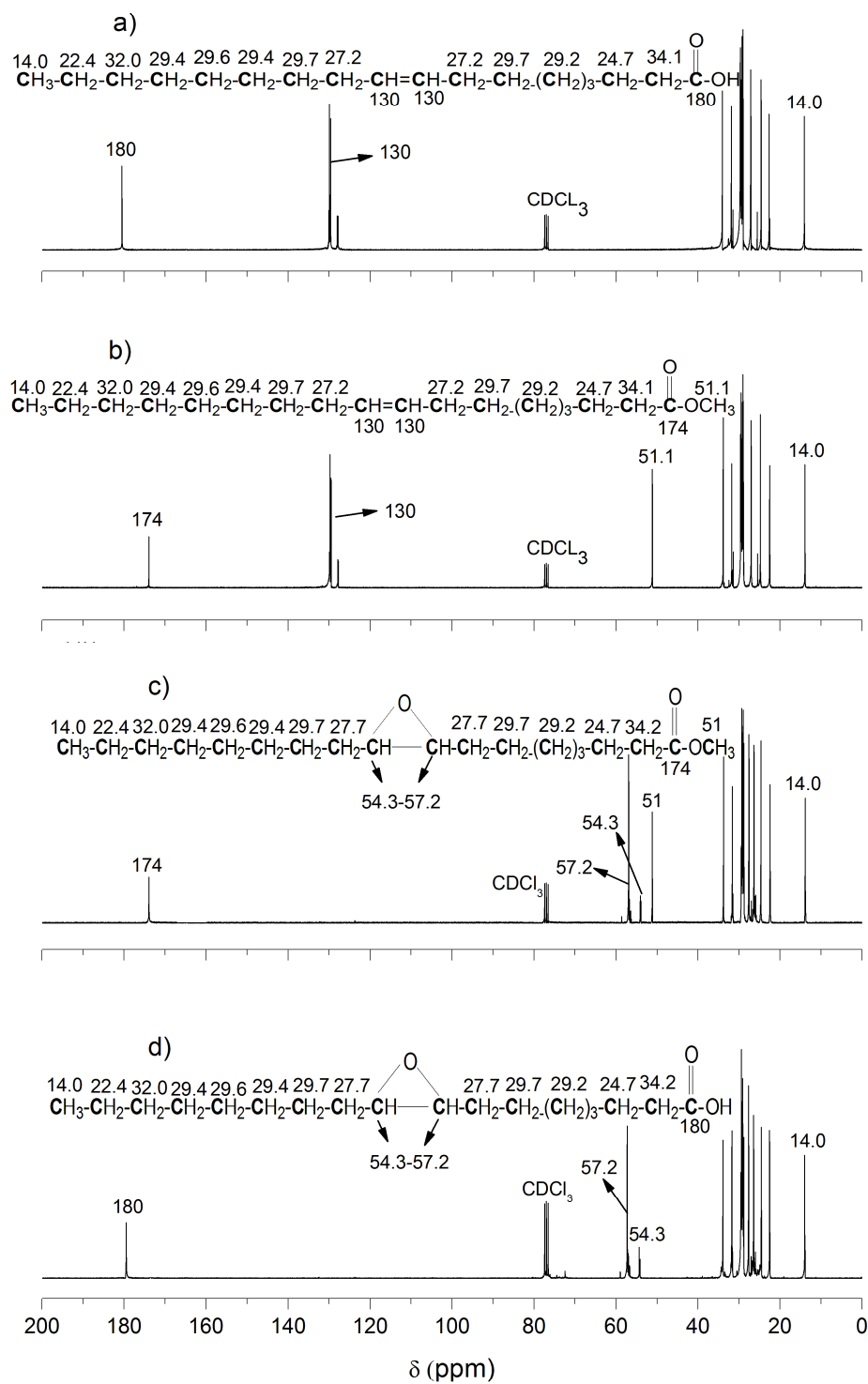


Figura 24: Espectros de RMN de ^{13}C a) ácido oleico b) oleato de metila c) oleato de metila epoxidado e d) ácido oleico epoxidado

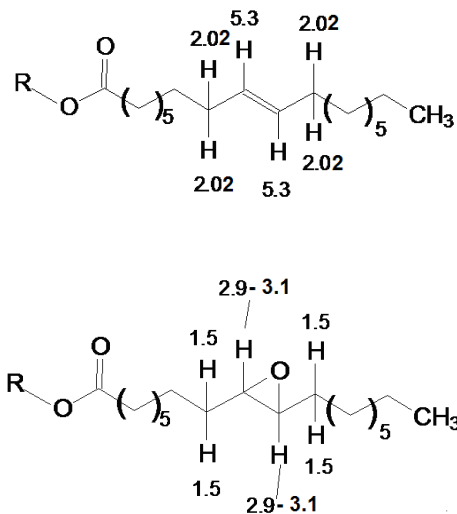


Figura 25: deslocamentos químicos para hidrogênios vinílicos e adjacentes a estes para um éster e seu respectivo epóxido

As conversões e seletividades das reações de epoxidação foram determinadas através da análise quantitativa dos espectros de RMN de ^1H . As epoxidações do ácido oleico e do oleato de metila foram consideradas completas, ou seja, com 100% de conversão das duplas ligações. Isso se deve ao total desaparecimento dos deslocamentos químicos em $\delta = 5,3$ ppm (prótons olefínicos) e $\delta = 130$ ppm (carbonos insaturados) nas figuras 23c, 23d e 24c e 24d, respectivamente.

Em geral, reações de epoxidação utilizando-se metais de transição como catalisadores apresentam uma excelente seletividade, já que neste tipo de processo não ocorre a hidrólise do anel epoxidílico. A epoxidação de substratos insaturados através de um perácido formado in situ a partir do peróxido de hidrogênio é amplamente empregada em escala industrial e por isso foi utilizada neste trabalho. Esse procedimento pode resultar na hidrólise parcial dos anéis epoxidílicos, levando à formação de dióis devido a traços de água em condições ácidas. Levando em consideração o exposto acima, as seletividades das reações de epoxidação foram determinadas de acordo com as equações 12 a 17:^{92, 93}

$$FN = \frac{e}{3} \quad (12)$$

$$ND_i = \frac{d}{2FN} \quad (13)$$

$$ND_f = \frac{d}{2FN} \quad (14)$$

$$Convers\tilde{a}o(\%) = \frac{(d)_i - (d)_f}{ND_i} \times 100 \quad (15)$$

$$Ep\acute{o}xido(\%) = \frac{m}{2FN \times ND_i} \quad (16)$$

$$Seletividade(\%) = \frac{Ep\acute{o}xido(\%)}{Convers\tilde{a}o(\%)} \quad (17)$$

onde ND_i é o número de ligações duplas iniciais no ácido oleico ou oleato de metila; ND_f é o número de duplas restantes após a epoxidação; d é a área dos sinais dos hidrogênios vinílicos, m é a soma da área dos sinais hidrogênios dos grupos epoxidílicos. FN é o fator de normalização e foi calculado através da área do sinais de hidrogênio dos grupos metila terminais (0,88 ppm).

As seletividades calculadas em epóxidos foram de aproximadamente 93%. Isto indica a formação de dióis, mesmo que em pouca extensão. Esses grupos hidróxi são caracterizados por picos muito pequenos próximos à 3,4 e 4,1 ppm e entre 70-90 ppm (próximo aos picos do $CDCl_3$) no espectros de RMN 1H e ^{13}C respectivamente.

5.2. AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO DO ÁCIDO OLEICO EPOXIDADO E DO OLEATO DE METILA EPOXIDADO VIA DSC

Neste trabalho produtos epoxidílicos foram utilizados como substratos para reações de polimerização: o ácido oleico epoxidado e o oleato de metila epoxidado. Esses substratos, aparentemente, não deveriam apresentar diferenças de reatividade, pois ambos possuem o mesmo número de anéis epoxidílicos por molécula localizados na mesma posição na cadeia carbônica (entre os carbonos 9 e 10), como mostra a Figura 26. Na literatura atual existem muitos trabalhos que utilizam óleos vegetais epoxidados na síntese de materiais poliméricos. Mas essa é a primeira vez que um ácido graxo epoxidado e seu respectivo metil éster são utilizados como substratos para reações de polimerização realizadas sob mesmas condições.

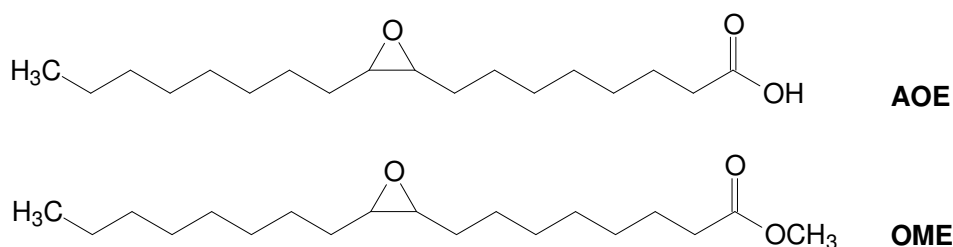


Figura 26: Estrutura química do ácido oleico epoxidado e do oleato de metila epoxidado

Assim, o objetivo desta etapa do trabalho foi investigar se o AOE e o OME apresentam diferenças de reatividade quando utilizados como substratos em reações de polimerização. Para isso, as reações das amostras 1 e 3 (de acordo com a Tabela 7) foram seguidas por DSC.

As Figuras 27a e 27b mostram o fluxo de calor durante a reação como função da temperatura. A evidência da polimerização foi dada pela exotermicidade das reações seguidas pelo DSC. Nessas figuras um largo pico exotérmico caracteriza a polimerização epóxido/anidrido. A integração do pico exotérmico permite a determinação da entalpia de polimerização expressa em KJ/equivalente de epóxido (KJ/ee). Os valores da entalpia de polimerização determinados a partir dos respectivos termogramas são para amostra 1 $\Delta H_{(OME/CH/TEA)}=44.6$ KJ/ee e para amostra 3 $\Delta H_{(AOE/CH/TEA)}=42.7$ KJ/ee. Esses valores estão de acordo aos encontrados na literatura para reações de abertura do anel epoxidílico.^{18, 97}

Martini et al investigando a cinética de cura de reações de polimerização de biodiesel de linhaça epoxidado com uma série de anidridos cíclicos determinaram valores de ΔH entre 37,9 KJ/ee – 51KJ/ee.¹⁸ Boquilon et al estudaram a cinética de cura de polímeros baseados no óleo de linhaça epoxidado e diferentes anidridos cíclicos utilizando aminas terciárias e imidazóis como iniciadores da reação.⁹⁷ Dependendo do tipo de anidrido os valores de ΔH variaram de 31,47 KJ/ee a 49 KJ/ee.

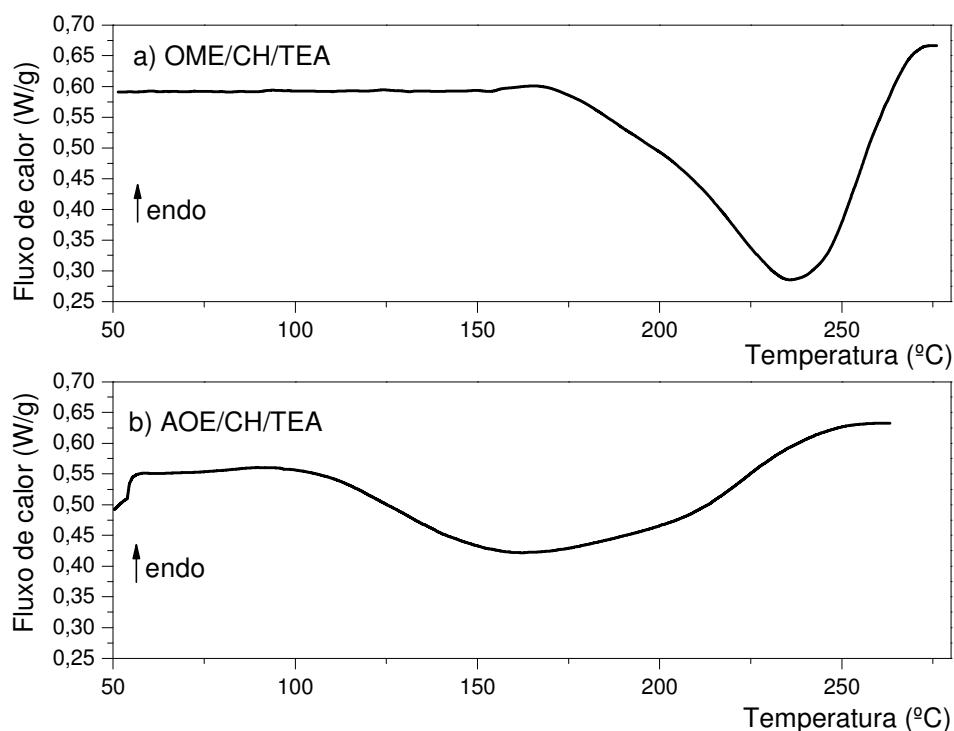


Figura 27: Fluxo de calor durante a reação (W/g) como função da temperatura (°C)

O método de Barret^{18, 97, 98} foi utilizado para avaliar parâmetros cinéticos das reações. A equação geral da velocidade (18) foi utilizada:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)xf(\alpha) \quad (18)$$

Nessa equação $k(T)$ é dada pela equação de Arrhenius $k(T) = Ae^{-E_a/RT}$, onde A é o fator pré-exponencial e E_a é a energia de ativação. $f(\alpha)$ é uma função do grau de conversão e é dado por $\alpha = H/H_{tot}$, onde H_{tot} é a entalpia de reação total e H é a entalpia de reação em um dado tempo. A equação (18) pode ser transformada na seguinte equação (19):

$$k = \frac{dH/dT}{H_T - H} = Ae^{-E_a/RT} \quad (19)$$

A representação de $\ln k$ em função de $1/T$ indica a ordem de reação e permite determinar a energia de ativação E_a e o fator pré-exponencial A . As figuras 28a e 28b mostram os gráficos $\ln k$ em função de $1/T$. Como pode ser visto, as extremidades das curvas estão relacionadas ao início e fim da polimerização. Sendo assim, a parte central foi utilizada para estimar os parâmetros cinéticos das reações. É observado que ambos os processos são de pseudo primeira ordem e os respectivos parâmetros cinéticos são

$E_a = 107$ KJ/mol and $\ln A = 22.43$ para OME/CH/TEA (amostra 1)

$E_a = 50$ KJ/mol e $\ln A = 7.66$ para AOE/CH/TEA (amostra 3)

Os resultados obtidos indicam diferentes características para os sistemas estudados: a) o sistema baseado no ácido oleico epoxidado apresenta reatividade em menores temperaturas (111°C-227°C) do que o baseado no oleato de metila epoxidado (165°C-253°C); b) a reação envolvendo o ácido oleico epoxidado apresenta menor energia de ativação do que a reação com oleato de metila epoxidado.

Essas observações sugerem que o OME é menos reativo do que o AOE sob as mesmas condições. Essas informações permitiram a escolha de parâmetros reacionais adequados (tempo e temperatura), os quais permitissem o consumo de todos os anéis epoxidílicos durante a reação de polimerização para ambos os substratos.

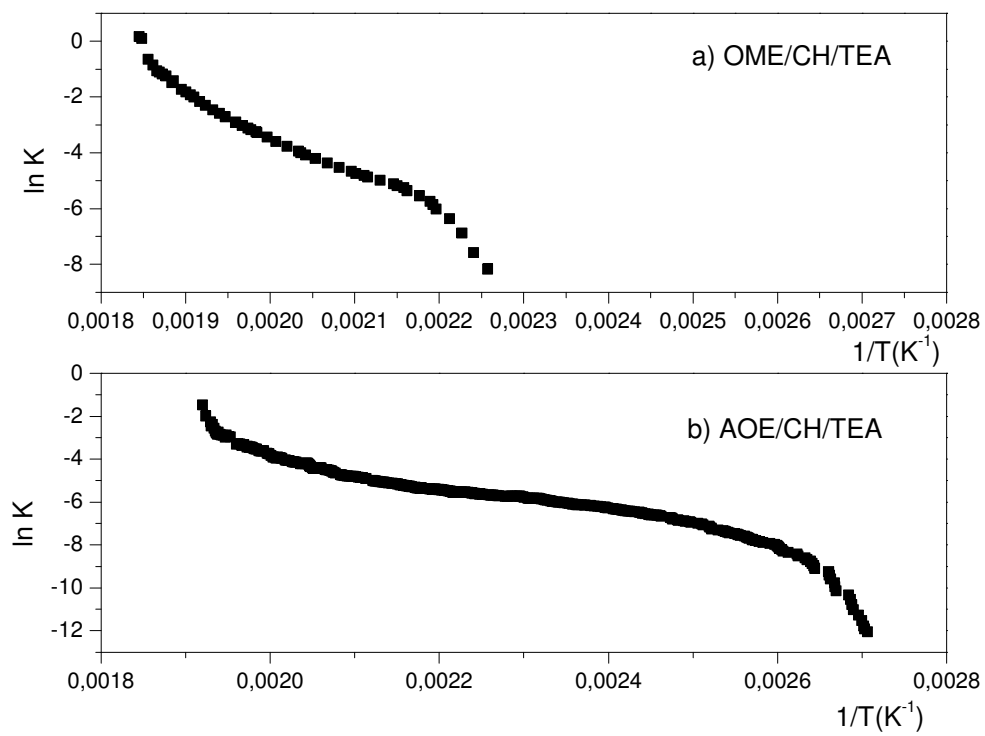


Figura 28: $\ln K$ versus $(1/T)$ para a) amostra 1 e b) amostra 3

5.3. CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA QUÍMICA DOS PRODUTOS OBTIDOS A PARTIR DAS REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

Os espectros de infravermelho dos polímeros baseados no OME (Figuras 29a e 29b) e AOE (Figuras 29c e 29d) são similares, indicando a presença dos mesmo grupos funcionais. As figuras 29a e 29b mostram uma banda intensa em 1735 cm^{-1} , enquanto as figuras 29c e 29d mostram a mesma banda em 1719 cm^{-1} . Essa bandas em 1735 cm^{-1} e 1719 cm^{-1} estão relacionadas ao estiramento da carbonila. As bandas em 1250 e 1170 cm^{-1} são devido ao estiramento C-O-C de éster. As amostras sintetizadas a partir do ácido oleico epoxidado exibem uma intensa banda entre $3010\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ devido ao estiramento O-H da cadeia do ácido oleico. Essas observações indicam a formação de poliésteres ou oligômeros de éster, dependendo do grau de polimerização.

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica muito utilizada na investigação de ligações de hidrogênio.⁹⁹ A presença dessas interações intermoleculares é detectada pelas mudanças características das bandas de absorção dos grupos engajados na formação de ligações de hidrogênio. Dímeros de ácidos graxos, os quais são formados por interações de hidrogênio, exibem um deslocamento da frequência de estiramento da carbonila para menores números de onda. Assim, em ácidos graxos livres esse estiramento é observado em aproximadamente 1760 cm^{-1} , enquanto para dímeros entre $1700 - 1725\text{ cm}^{-1}$.⁹⁹ O espectro de infravermelho do ácido oleico (Figura 30a) indica que este apresenta-se na forma de dímero (estiramento C=O em 1712 cm^{-1}), devido a presença de ligações de hidrogênio. No espectro de infravermelho do oleato de metila (Figura 30b) o respectivo estiramento aparece em aproximadamente 1740 cm^{-1} , indicando que não há presença dessas interações intermoleculares. Essas características do estiramento da carbonila são conservadas, similarmente, para os polímeros preparados a partir do AOE e OME. Os produtos sintetizados a partir do AOE apresentam o estiramento da carbonila em 1719 cm^{-1} , sugerindo a existência de interações de hidrogênio entre as cadeias poliméricas. Já os produtos obtidos a partir do OME apresentam o mesmo estiramento em 1735 cm^{-1} .

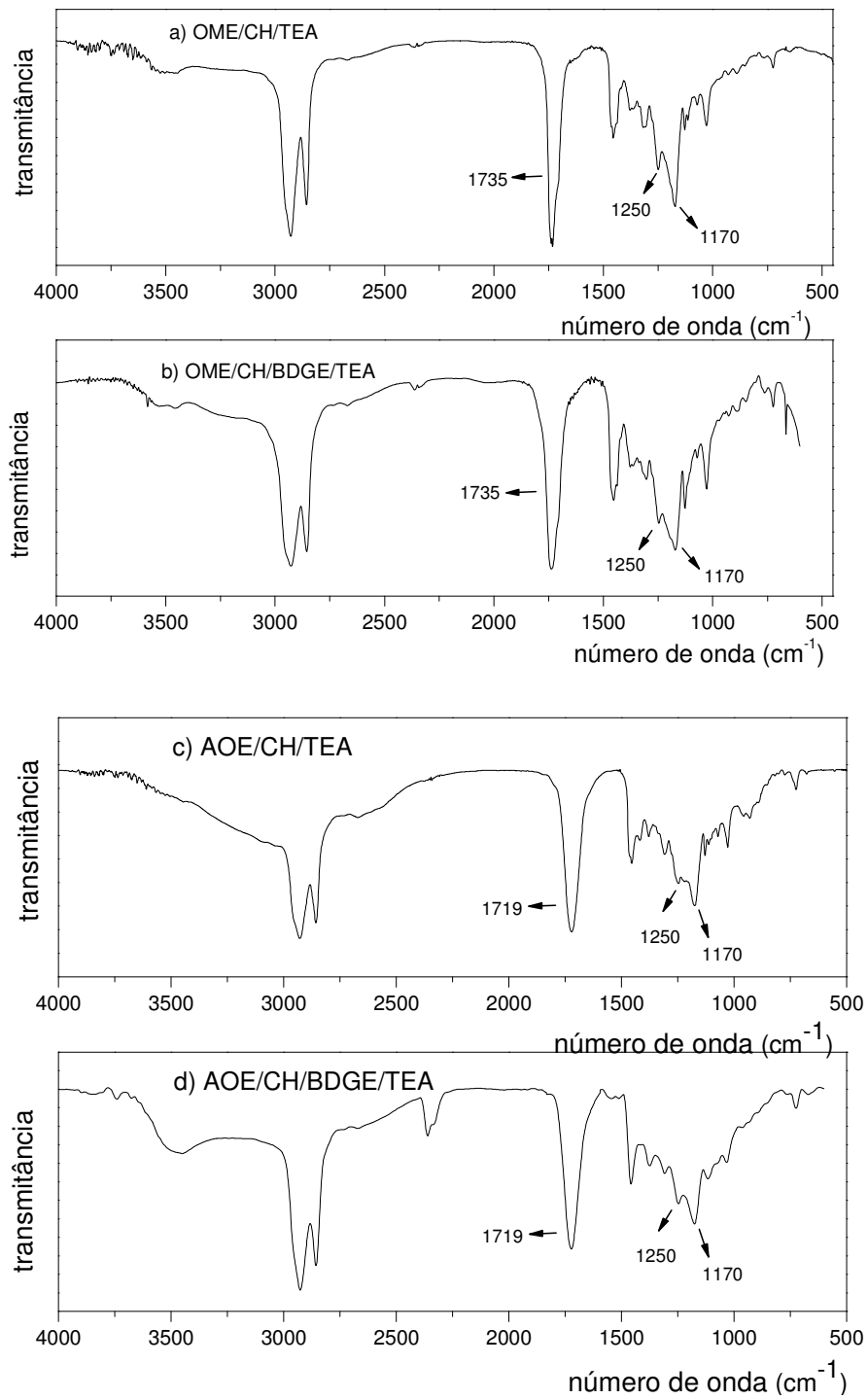


Figura 29: Espectros de infravermelho dos polímeros baseados no OME (Figuras 29a e 29b) e AOE (Figuras 29c e 29d).

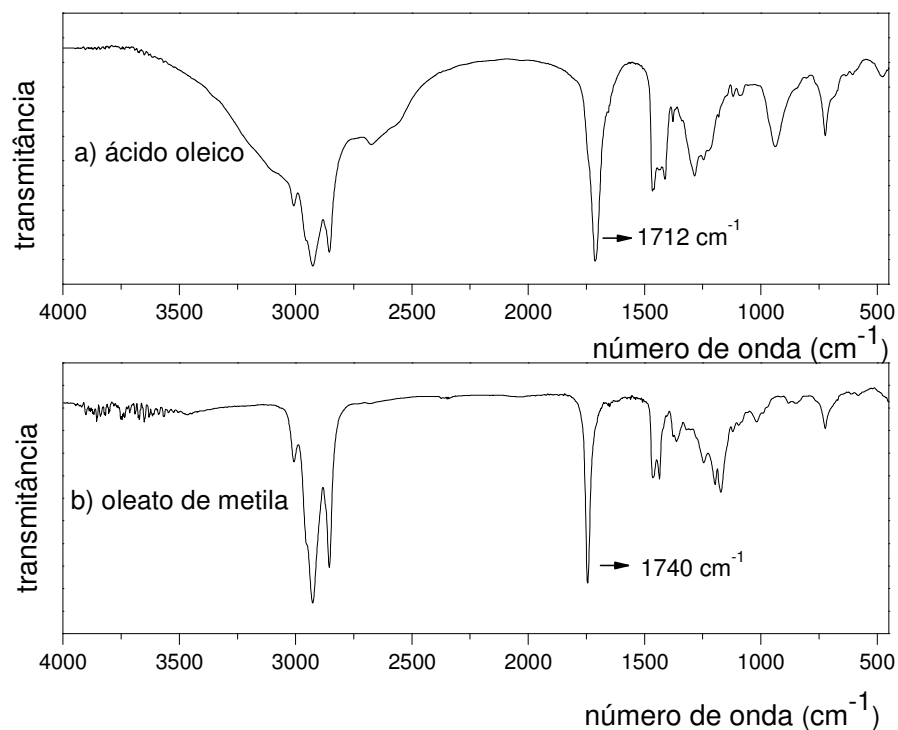


Figura 30: Espectro de infravermelho a) ácido oleico b) oleato de metila

Nas Figuras 31a, 31b e 31c, 31d estão apresentados os espectros de RMN de ^1H para os polímeros obtidos, respectivamente, a partir do OME e AOE. Em todas as figuras é evidenciado o desaparecimento dos picos entre $\delta = 2,9-3,1$ ppm, indicando que ocorreu a abertura de todos os anéis epoxidílicos presentes nas cadeias do OME e AOE. O sinal de ressonância em $\delta = 0,88$ ppm é característico aos grupos metila terminais das cadeias de ácidos graxos. A presença do pico em $\delta = 4,98$ ppm (tanto para os polímeros obtidos a partir do OME e AOE) é referente aos grupos $-\text{CH}$ ligados ao anidrido.^{17,100} Isto indica a incorporação desse à cadeia do AOE ou OME, originando uma ligação éster interna. Além disso, também foi observado o aparecimento de sinais de ressonância em $\delta = 2,86$ ppm, $\delta = 2,60$ ppm, $\delta = 2,06$ ppm e $\delta = 1,79$ ppm, os quais podem ser atribuídos, respectivamente, aos grupos $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}$ do anel ciclohexano do anidrido.

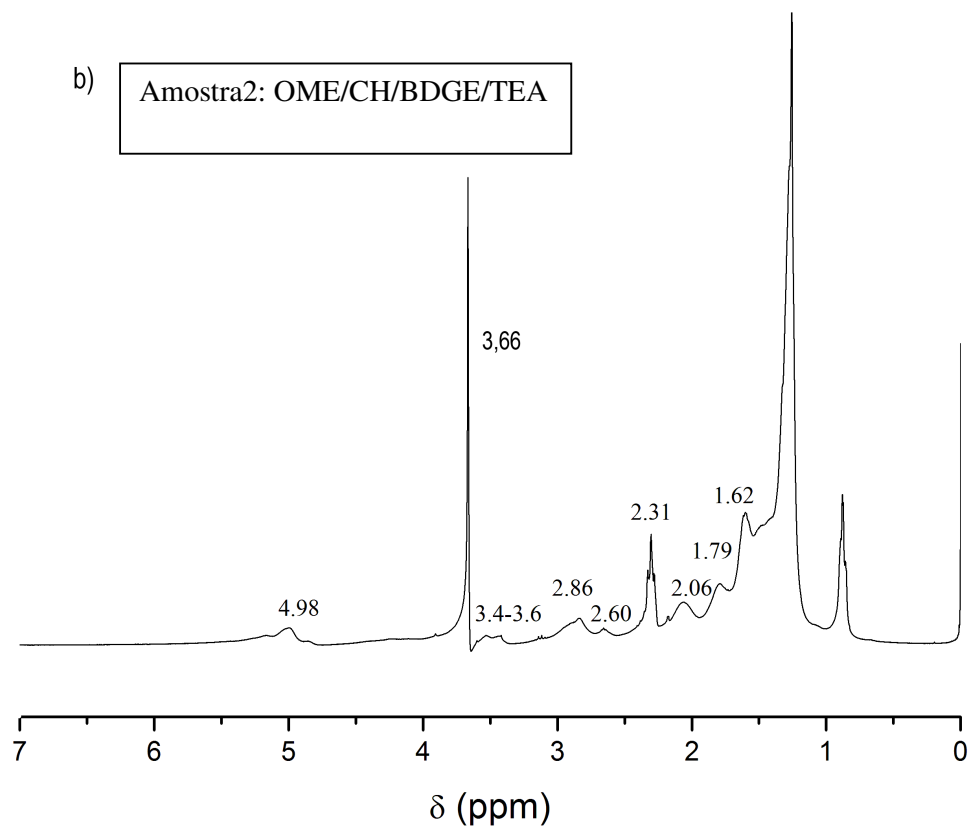
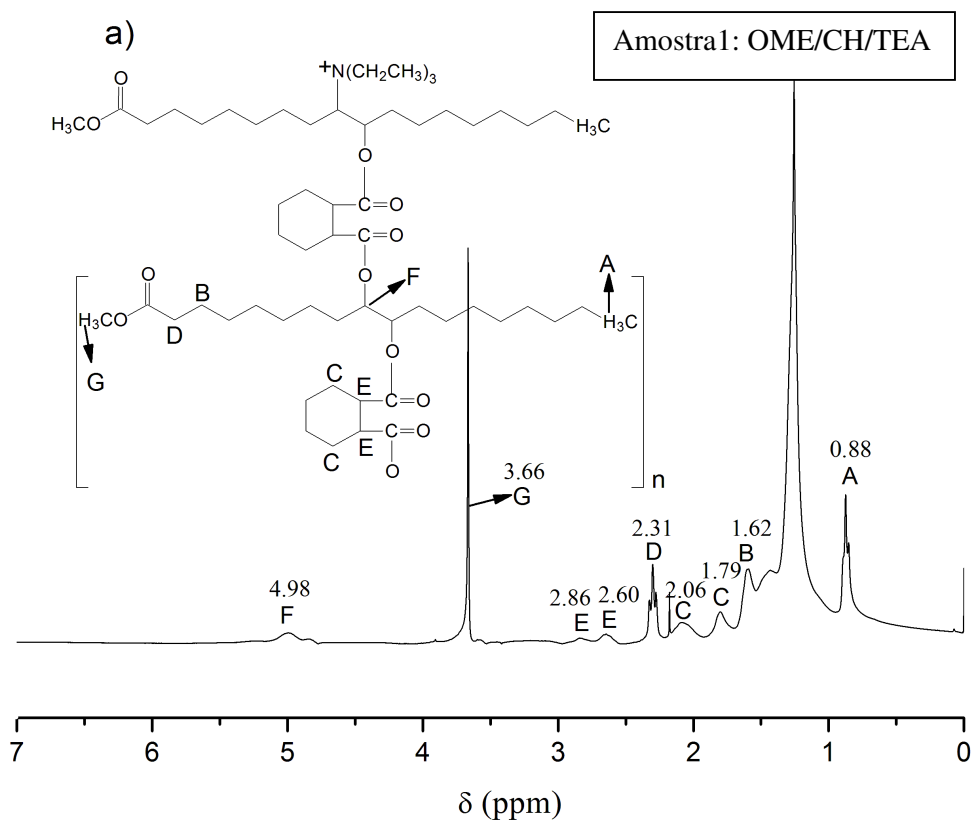
As formulações com BDGE (Figuras 31b e 31d) apresentam pequenos picos em $\delta = 3,4-3,6$ ppm, os quais estão relacionados aos prótons do grupamento éter da resina tetrafuncional ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$).

Os espectros de RMN- ^{13}C dos polímeros obtidos a partir do OME e AOE estão apresentados, respectivamente nas Figuras 32a, 32b, 32c e 32d. Nessas figuras é observado o

desaparecimento dos sinais de ressonância entre $\delta = 54,3-57,2$ ppm, referentes aos carbonos de grupos epoxidílicos, confirmando a abertura de todos os anéis oxirânicos. De acordo com essas figuras, o aparecimento de um novo pico em $\delta=173$ ppm confirma a formação da nova ligação éster. Sendo assim, os materiais obtidos a partir do ácido oleico epoxidado apresentam dois deslocamentos químicos na região de carbonos carbonílicos, um referente ao grupo ácido (180 ppm) e outro devido à nova ligação éster (173 ppm). Já para os materiais obtidos a partir do oleato de metila epoxidado, esses deslocamentos se devem ao grupo estérico da cadeia do éster de partida (174 ppm) e o outro à nova ligação éster (173 ppm). Os picos em $\delta = 14$ ppm são de grupos metila terminais das cadeias do AOE ou OME. Os sinais de ressonância entre $\delta = 21-34$ ppm foram atribuídos aos carbonos de grupos CH_2 internos das cadeias. Os picos em $\delta = 73,7$ ppm se devem aos carbonos dos grupos $-\text{CH}$ ligados à $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}$, os quais também confirmam a formação da nova ligação éster. Os sinais de ressonância em $\delta =42,2$ ppm e $\delta =44,5$ ppm são referentes aos carbonos terciários do ciclohexano do anidrido.¹⁰¹

Para as formulações com BDGE (Figuras 32b e 32d) são observados pequenos picos entre $\delta =68-71$ ppm, os quais foram atribuídos aos carbonos do grupo éter da resina ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$). Ainda nas Figuras 32b e 32d, não foram evidenciados o aparecimento de novos picos entre $\delta =45-60$ ppm. Este fato sugere que, também, ocorreu a abertura total dos anéis epoxidílicos do BDGE, indicando que a resina tetrafuncional foi incorporada à estrutura dos polímeros.¹⁷

As observações feitas a partir dos espectros de infravermelho e RMN de ^1H e ^{13}C indicam a formação de oligoésteres ou poliésteres para as reações de polimerização envolvendo o ácido oleico epoxidado ou oleato de metila epoxidado com o anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico em presença de trietilamina.



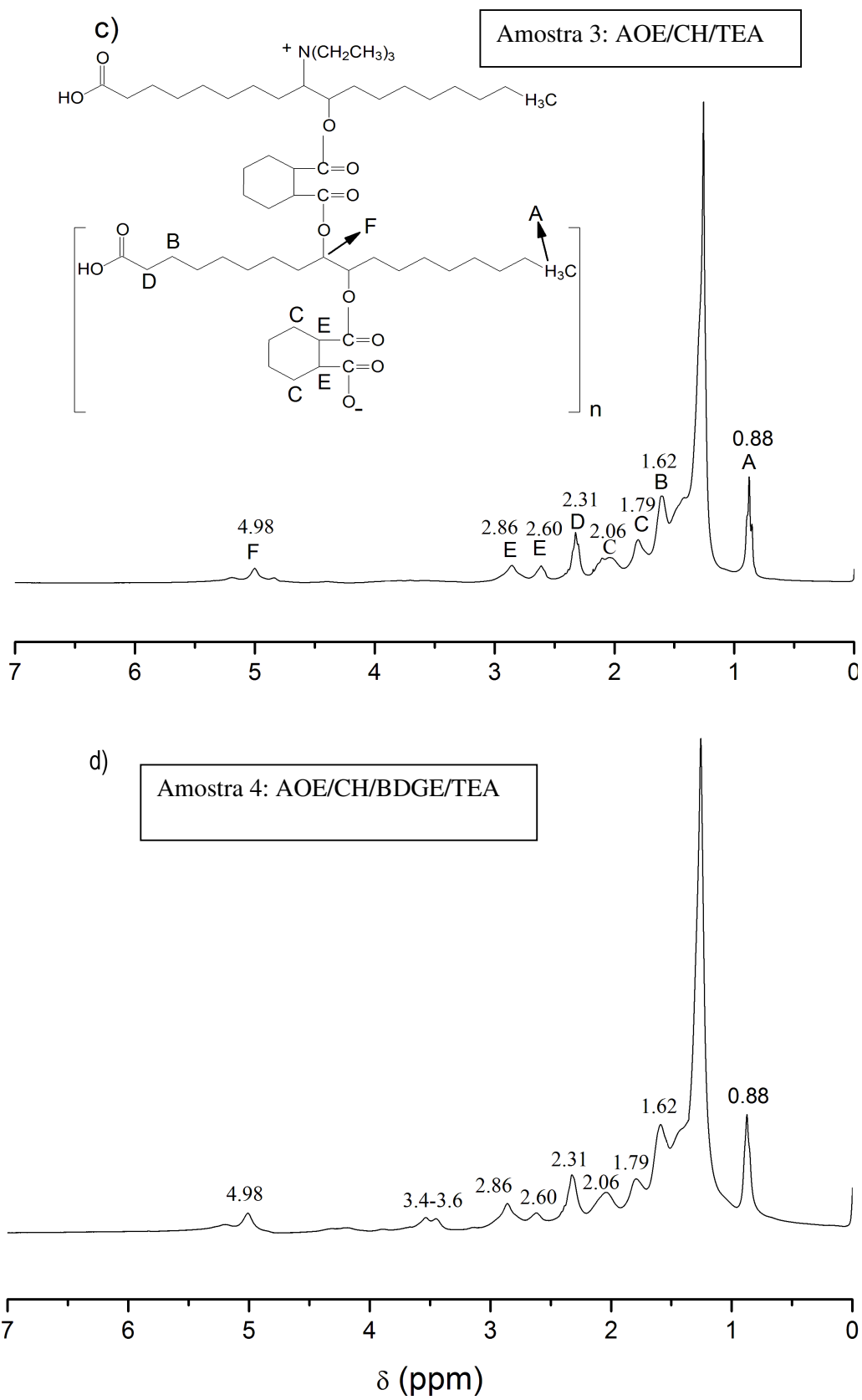
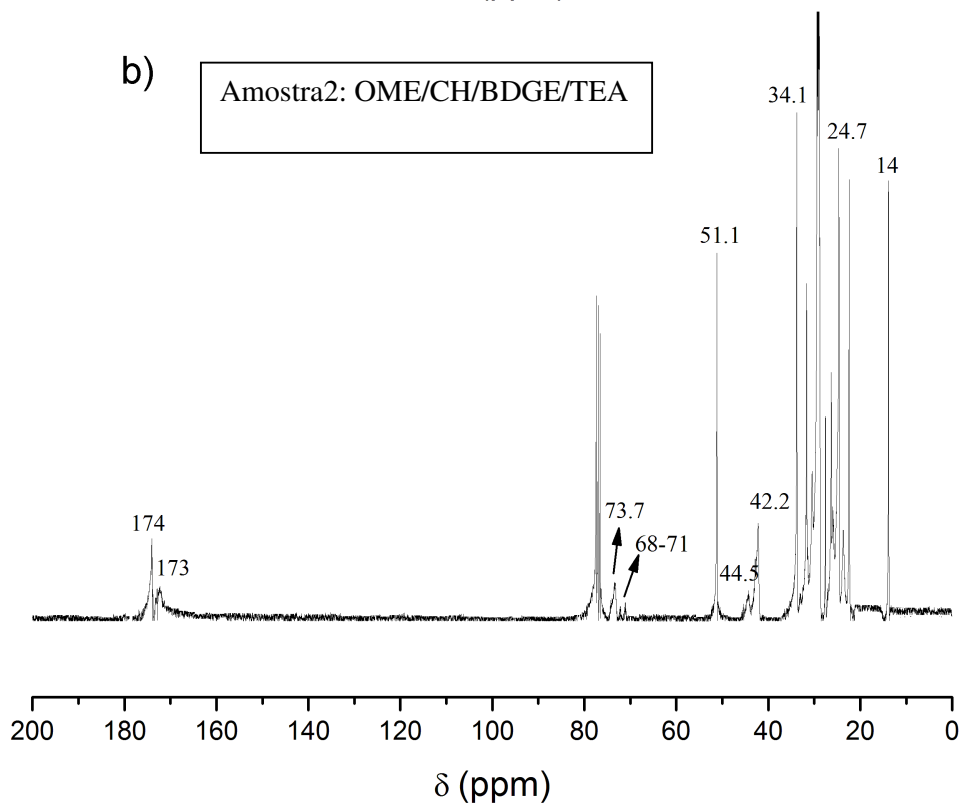
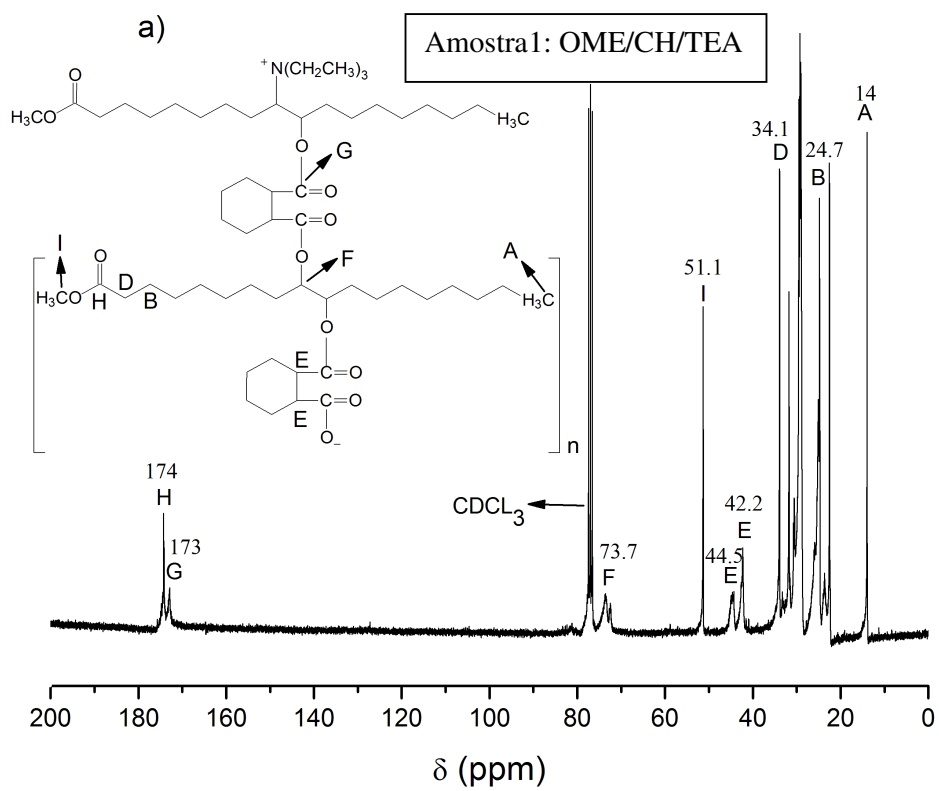


Figura 31: Espectros de RMN de ^1H -para os produtos obtidos



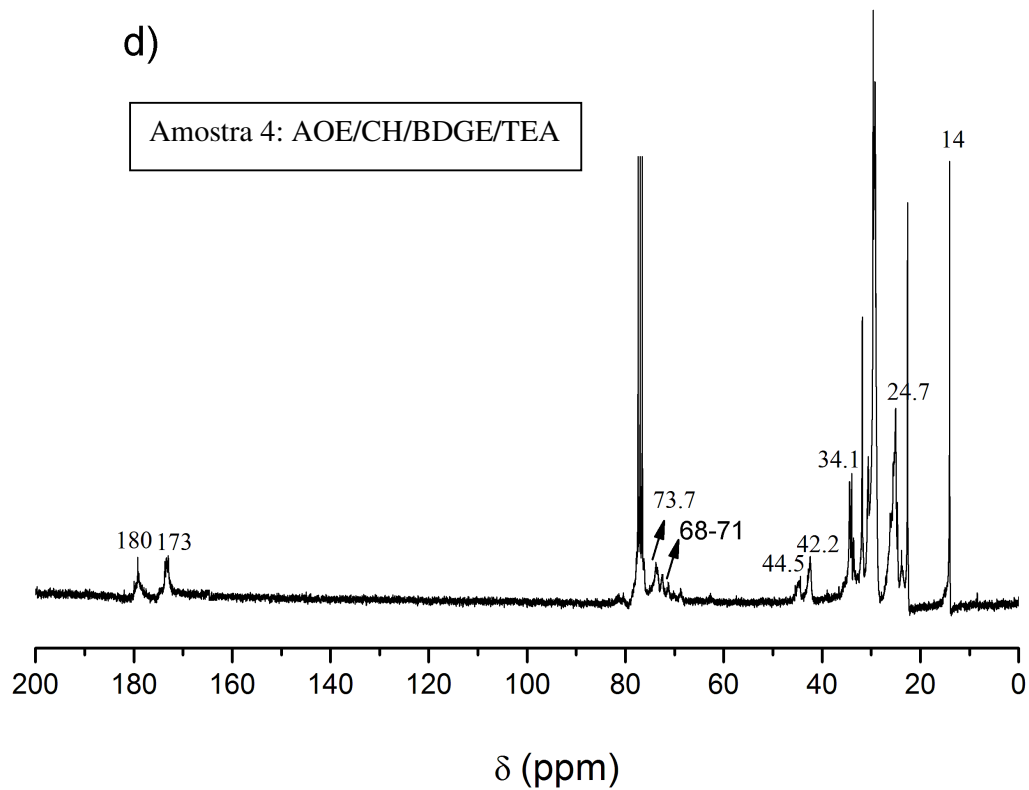
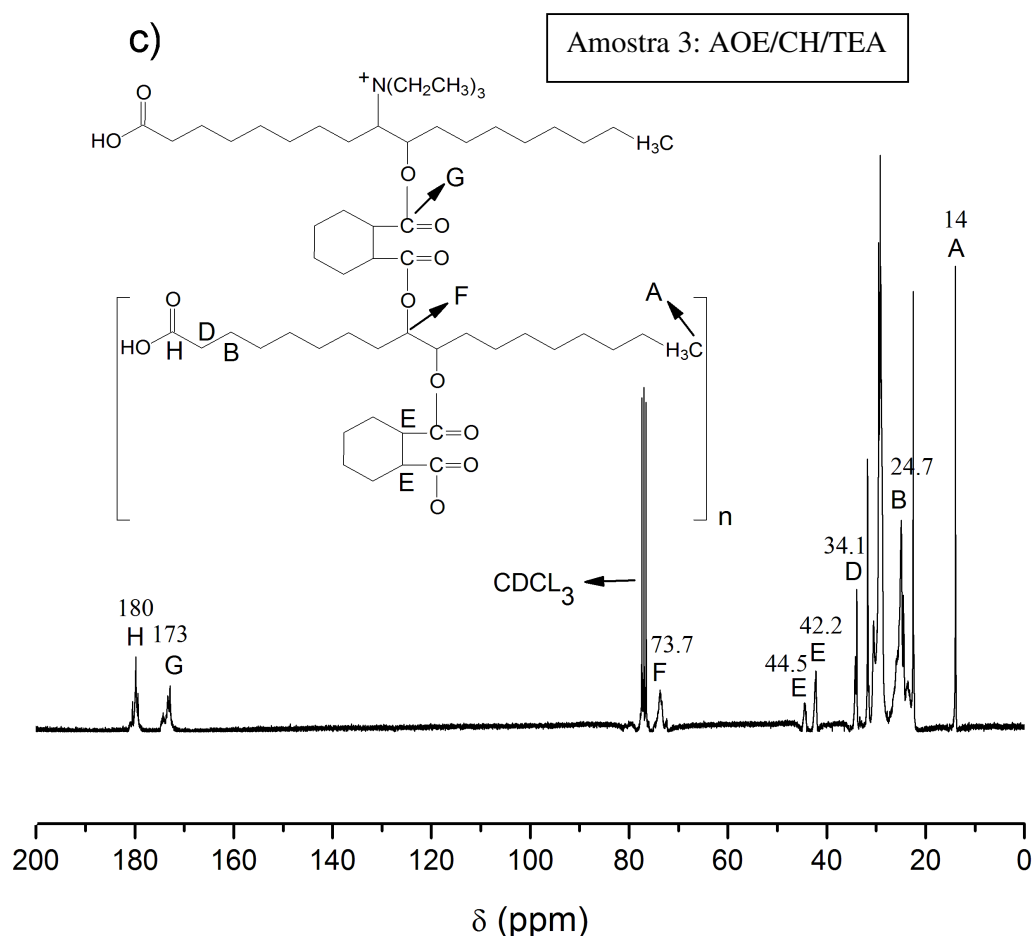


Figura 32: Espectros de RMN de ^{13}C para os produtos obtidos

5.4. PROPOSTA DE MECANISMO PARA A REAÇÃO DE ABERTURA ANEL EPOXIDÍLICO DO OME OU AOE COM O ANIDRIDO CIS-1,2-CICLOHEXANODICARBOXÍLICO EM PRESENÇA DE TRIETILAMINA

O mecanismo de polimerização de resinas epóxi com anidrido em presença de amina terciária, a qual possui papel de iniciador da reação, já foi muito discutida na literatura. Na década de 60, Feltzin,⁹⁴ Tanaka e Kakiuchi⁹⁵ propuseram mecanismos onde a primeira etapa da reação é a abertura do anidrido pela amina terciária. Nos anos 80, Matejka⁹⁶ et al sugeriram um novo mecanismo onde na primeira etapa ocorre o ataque da amina terciária, uma base de Lewis, ao anel oxirânico formando um alcóxido. Este ataca o anidrido e assim a reação prossegue. O mecanismo proposto por Matejka pode ser plenamente estendido à polimerização de derivados de óleos vegetais epoxidados. A Figura 33 apresenta este mecanismo de reação, o qual suporta os resultados obtidos pelas técnicas de FTIR e RMN de ¹H e ¹³C para as reações de polimerização utilizando o ácido oleico epoxidado ou o oleato de metila epoxiado. Nesta figura, R=H ou R=CH₃.

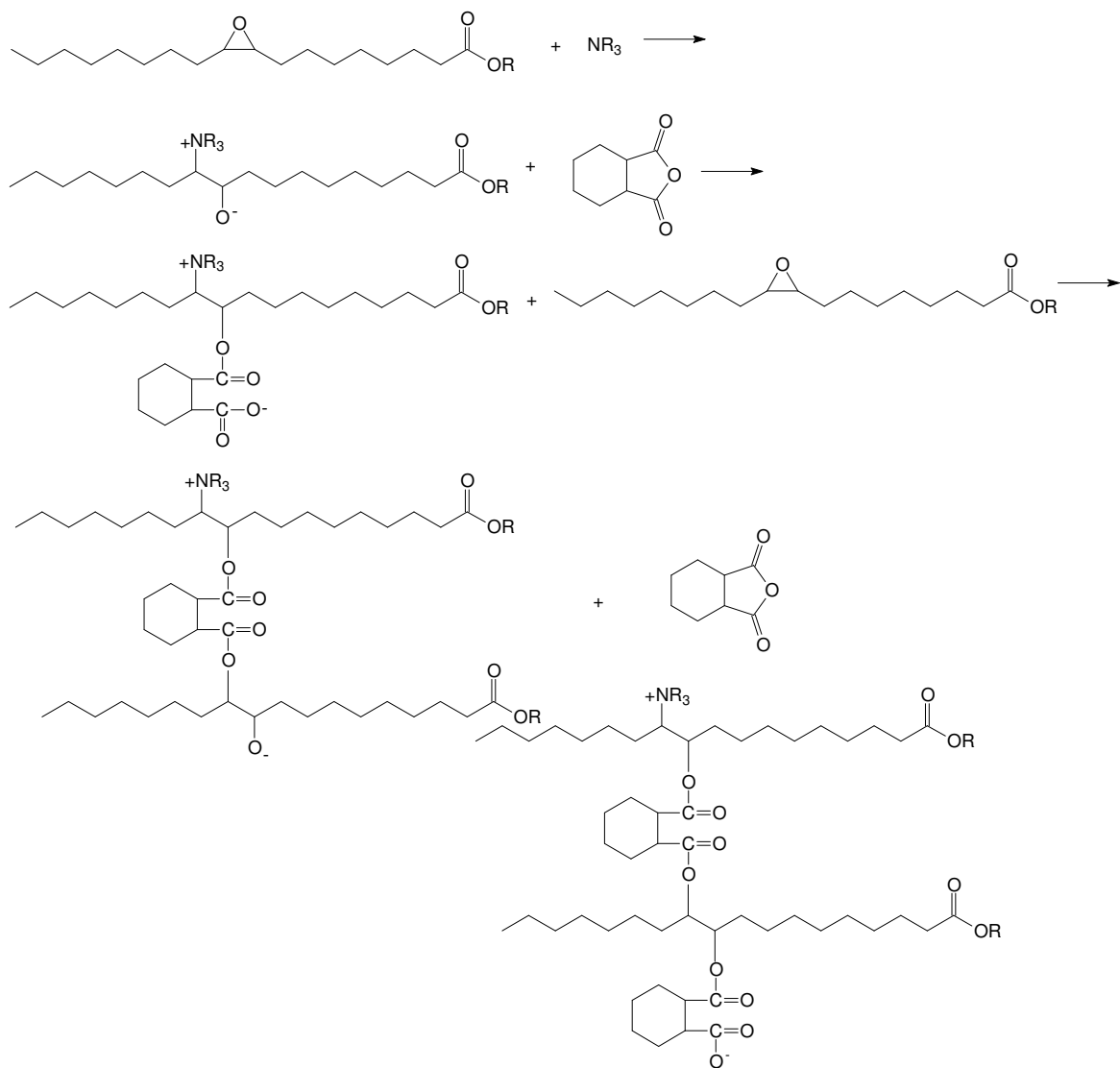


Figura 33: Proposta de mecanismo para a polimerização dos sistemas formado pelo AOE /CH/TEA e OME/CH/TEA

5.5. CARACTERIZAÇÃO EM SOLUÇÃO VIA ESPALHAMENTO DE LUZ

As propriedades em solução dos polímeros obtidos a partir do OME e AOE foram investigadas por meio do espalhamento de luz estático e dinâmico. Através das técnicas de espalhamento de luz (LS) é possível obter-se valiosas informações em um nível molecular coletivo ou de apenas uma cadeia polimérica, permitindo a determinação do peso molecular, forma, assim como a dimensão da partícula.¹⁰²⁻¹¹²

Como foi mostrado na revisão bibliográfica deste trabalho, polímeros produzidas a partir de óleos vegetais têm sido intensamente estudados na última década. De forma geral, esses trabalhos visam relacionar o grau de insaturação do óleo vegetal com as propriedades térmicas, mecânicas e de resistência química dos polímeros. Como pode ser visto, as propriedades em solução de materiais poliméricos provenientes de óleos vegetais não tem sido pesquisadas até o momento. Essa tese constitui um dos primeiros trabalhos, onde as propriedades em solução de polímeros obtidos a partir de óleos vegetais e seus derivados são abordadas.

5.5.1. Polímeros provenientes do oleato de metila epoxidado (OME)

Caracterização da amostra 1 ($x_{OME}=0,5$ $x_{AN}=0,5$ $x_{BDGE}=0$ $x_{TEA}=8,5 \times 10^{-3}$)

Para esta composição não foi possível obter função de correlação através do DLS, bem como gráfico de Zimm através do SLS. Estes fatos indicam que, na ausência da resina tetrafuncional (BDGE), apenas oligômeros de ésteres foram formados. Sendo assim, não foi possível caracterizar essa composição através da técnica de Espalhamento de Luz (LS).

Caracterização da amostra 2 ($x_{OME}=0,45$ $x_{AN}=0,5$ $x_{BDGE}=0,05$ $x_{TEA}=8,5 \times 10^{-3}$)

O resultado do SLS para esta composição é mostrado na Figura 34. A partir do gráfico de Zimm, a massa molecular ponderal média calculada (M_w) é $1,72 \times 10^5$ g/mol, enquanto o raio de giro, $R_g = 22$ nm e o segundo coeficiente virial, $A_2 = 4,51 \times 10^{-5}$ cm³ mol/g². O $\frac{\partial n}{\partial C}$ medido para essa amostra é 0.1197 mL.g⁻¹. O raio de giro é definido como a média quadrática de todos os segmentos do polímero em relação ao seu centro de massa.^{88, 89} O segundo coeficiente virial está relacionado com as interações polímero-solvente.^{104, 106, 110} De

forma geral, A_2 assume valores próximos de zero para soluções poliméricas em um solvente teta. Soluções poliméricas em bom solvente assumem valores positivos de A_2 , evidenciando interações favoráveis entre polímero-solvente.

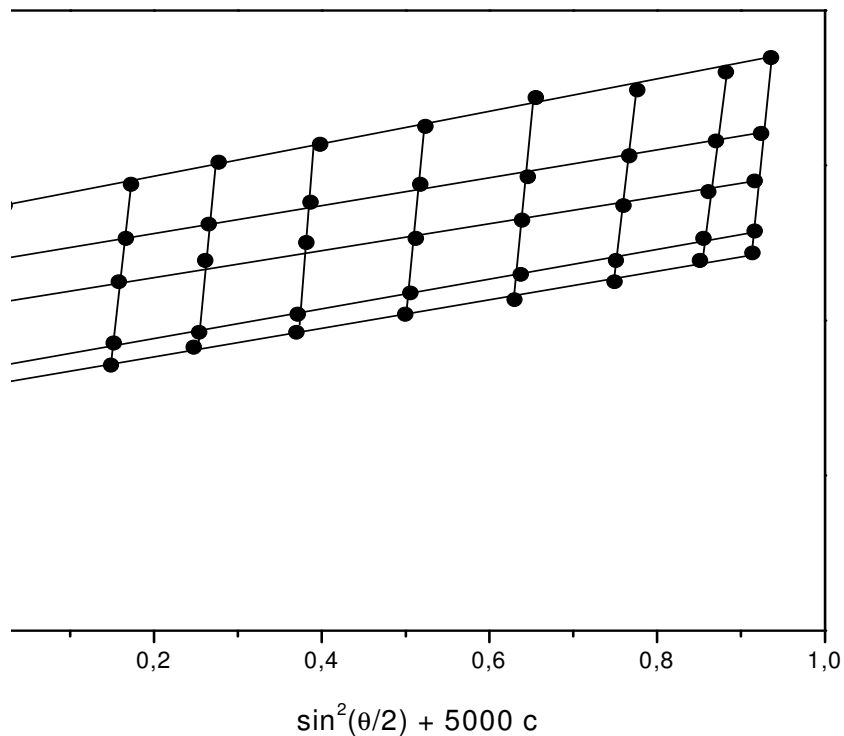


Figura 34: gráfico de Zimm para a amostra 2

A dissimetria da intensidade estática foi, também, utilizada para a determinação do R_g . A dissimetria $d(\theta)$ é definida pela equação 20:¹⁰⁹

$$d(\theta) = \frac{I(\theta)}{I(180^\circ - \theta)} \quad (20)$$

onde $I(\theta)$ é definido como a intensidade estática em um determinado ângulo e $I(180^\circ - \theta)$ é a intensidade estática no ângulo complementar. Outra aproximação para a dissimetria é dada pela equação 21:

$$d(\theta) = 1 + \left(\frac{4\pi n}{\lambda} \right)^2 \frac{R_g^2}{3} \cos(\theta) \quad (21)$$

O método da dissimetria tem a vantagem de não necessitar a determinação do incremento do índice de refração $(\partial n/\partial c)$ e o R_g pode ser facilmente calculado a partir da representação de $d(\theta)$ em função do $\cos(\theta)$.¹⁰⁹ A Figura 35 apresenta o gráfico de $d(\theta)$ versus $\cos(\theta)$ para a concentração 6,67 mg/mL. O raio de giro calculado de acordo com as equações (20) e (21) é 19 nm e está em bom acordo com o valor obtido através do método de Zimm (22 nm).

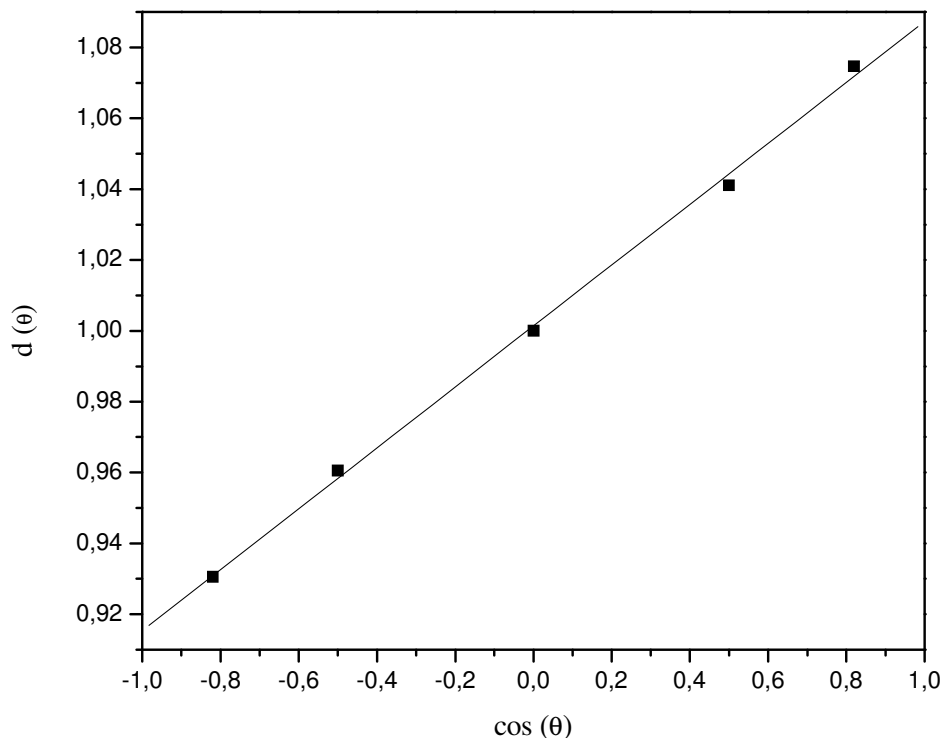


Figura 35: Gráfico de $d(\theta)$ versus $\cos(\theta)$ para a concentração 6,67 mg/mL da amostra 2

Comparando os resultados obtidos para as amostras 1 e 2 pode-se dizer que a adição da resina BDGE provocou um aumento de M_w . O oleato de metila epoxidado possui funcionalidade dois, já a resina BDGE é tetrafuncional. A presença do BDGE na mistura reacional aumenta a capacidade de ligações entre os monômeros, resultando num aumento de M_w . Além disso, o BDGE é mais reativo que o oleato de metila epoxidado pelo fato dos anéis

epoxidílicos estarem localizados nas extremidades da molécula. Portanto, estes são menos impedidos estericamente, favorecendo o crescimento das cadeias.¹⁷ Reiznaultt e colaboradores produziram poliésteres e oligoésteres a partir de biodiesel do óleo de girassol epoxidado, anidrido-cis1,2-ciclohexanodicarboxílico (agente de cura) e trietilamina (iniciador). Os autores adicionaram a reação diferentes quantidades da resina BDGE e observaram um aumento gradativo de M_w (de 3800 g/mol a materiais completamente reticulados).¹⁷

Para os experimentos de espalhamento de luz dinâmico foram utilizadas soluções com diferentes concentrações (3,68 mg/mL a 7,6 mg/mL) e diferentes ângulos de espalhamento. Um exemplo é a Figura 36, a qual mostra funções de correlação normalizadas para a concentração 7,6 mg/mL. Como esperado, essas funções parecem decair ligeiramente mais rápidas com o aumento do ângulo de medida e deslocam-se para a esquerda com o aumento deste. Este comportamento é similar para outras concentrações. Em todos os casos, um único decaimento foi observado, o qual está relacionado ao coeficiente de difusão translacional. Este comportamento monomodal fica mais evidenciado através das funções de distribuição dos tempos de relaxação (Figura 37).

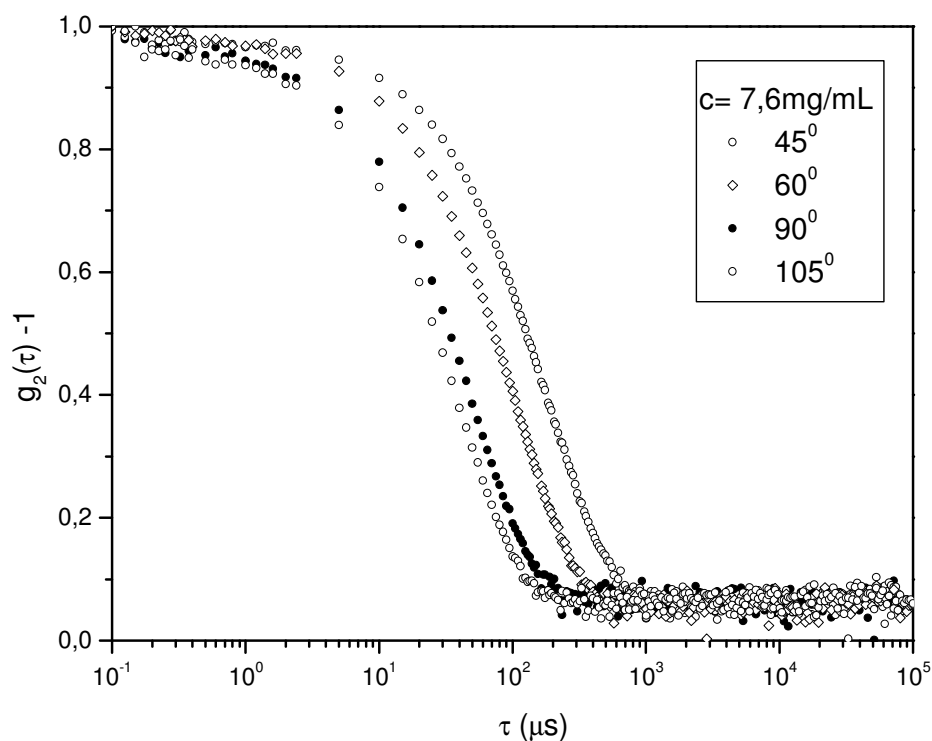


Figura 36: Funções de correlação normalizadas para a concentração 7,6 mg/mL da amostra 2

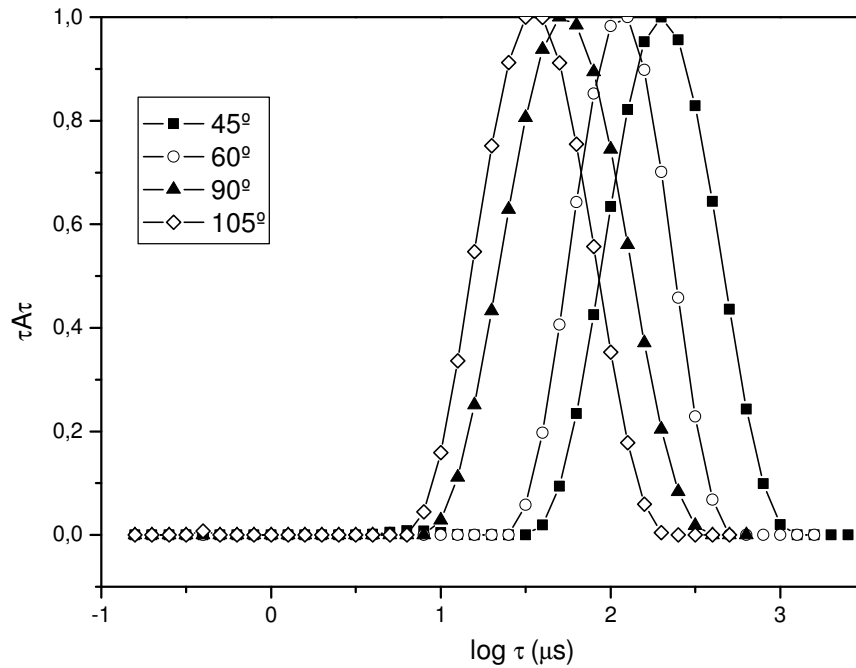


Figura 37: Funções de distribuição dos tempos de relaxação da amostra 2 na concentração de 7,6 mg/mL em diferentes ângulos

O coeficiente de difusão em uma dada concentração (D) de uma macromolécula em solução pode ser determinado pela inclinação da reta dada pela seguinte relação:^{88, 89}

$$D = \frac{\Gamma}{q^2} \quad (22)$$

onde q é o vetor espalhamento de onda com expressão,

$$q = 4\pi n \sin(\theta/2) / \lambda \quad (23)$$

n é o índice de refração do solvente, θ é o ângulo de medida e λ é o comprimento de onda da luz incidente. Se D é determinado com $q_{\rightarrow 0}$ e $c_{\rightarrow 0}$, este corresponde ao coeficiente de difusão à diluição infinita (D_o). A Figura 38 mostra a relação linear entre Γ e q^2 para diferentes concentrações do polímero em acetona.

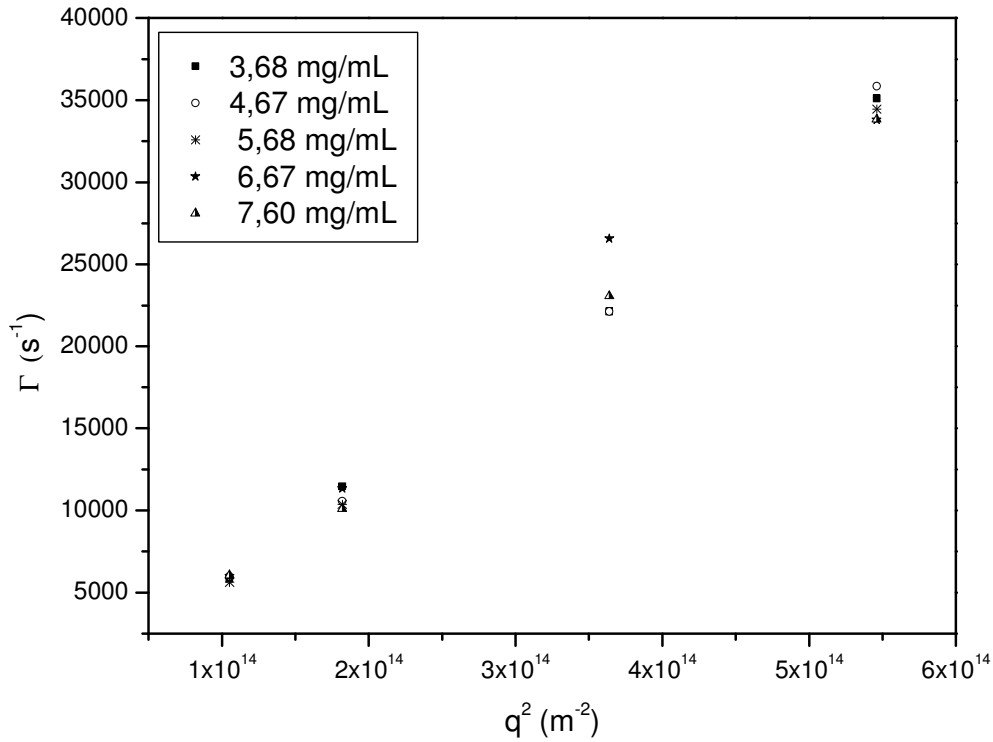


Figura 38: Relação linear entre Γ e q^2 para diferentes concentrações da amostra 2 em acetona

A Figura 39 revela a relação entre o coeficiente de difusão a uma dada concentração (D) e a respectiva concentração do polímero. A partir dessa figura, o coeficiente de difusão à diluição infinita, D_0 , tem a magnitude de $6,4 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$.

Em soluções poliméricas diluídas, D_0 possui uma relação linear com D :^{103, 110-112}

$$D = D_0(1 + k_D c) \quad (24)$$

onde k_D é o coeficiente virial dinâmico. Este coeficiente expressa a relação do D com a variação da concentração. k_D , assim como A_2 , está relacionado com a qualidade do solvente. Neste caso, A_2 possui valor na ordem de 10^{-5} , enquanto a Figura 39 demonstra que o k_D possui valores ao redor de zero.

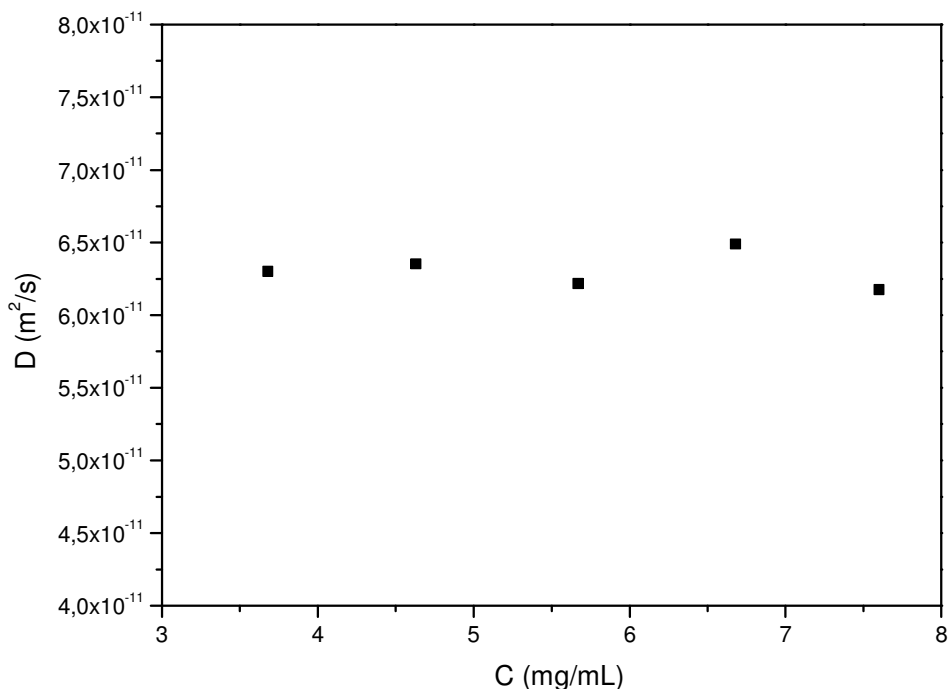


Figura 39: Relação entre o coeficiente de difusão (D) e a concentração da amostra 2

O valor de D_0 permitiu obter o raio hidrodinâmico (R_h) do polímero em acetona através da equação de Stokes-Einsten:

$$D_0 = \frac{kT}{6\pi\eta R_h} \quad (25)$$

onde k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura em kelvin e η é a viscosidade do solvente. O R_h calculado através da equação 25 é 11 nm. O R_h caracteriza o tamanho aparente da partícula dentro da sua dinâmica de difusão, considerando a solvatação. A razão

$\rho = \frac{R_g}{R_h}$ compara as interações hidrodinâmicas com as dimensões geométricas da molécula e

pode ser teoricamente calculada para diferentes arquiteturas moleculares.¹⁰⁵ Por exemplo, para uma esfera homogênea ρ é menor que a unidade; para microgéis pode ser menor que 0,5; para novelo aleatório pode variar de 1,5 a 2,0 (dependendo da polidispersão e solvente) e para bastão rígido valor maior que 2. Os valores de ρ calculados a partir os valores de R_g obtidos

pelo métodos de Zimm e da dissimetria são, respectivamente, 2,0 e 1,72. Ambos os valores sugerem uma conformação de novelo aleatório do polímero em acetona.¹⁰⁵

Uma solução polimérica pode apresentar-se em diferentes regimes de concentração.¹¹³⁻
¹¹⁵ O regime diluído é definido como uma faixa de concentração na qual a probabilidade de existir interações entre as cadeias poliméricas é muito baixa. Já em soluções semi-diluídas as cadeias poliméricas podem estar sobrepostas ou entrelaçadas. Na transição do regime diluído para o semi-diluído, o sistema passa por uma concentração crítica, c^* , na qual interações entre os novelos poliméricos começam a ocorrer. A concentração crítica pode ser definida como a concentração na qual as moléculas se tocam, mas não ocorre sobreposição das cadeias poliméricas.

Diferentes modelos teóricos têm sido propostos para a determinação da concentração crítica c^* a partir dos parâmetros obtidos através do SLS e DLS (equações 26a, 26b, 27a, 27b e 28)^{113, 114, 116}

$$c^* = \frac{3M_w}{4\pi N_A R_g^3} \quad (26a)$$

$$c^* = \frac{M_w}{N_A R_g^3} \quad (26b)$$

$$c^* = \frac{3M_w}{4\pi N_A R_H^3} \quad (27a)$$

$$c^* = \frac{M_w}{N_A R_H^3} \quad (27b)$$

$$c^* = \frac{1}{A_2 M_w} \quad (28)$$

Como não é possível prever a natureza exata do volume ocupado por um novelo polimérico, Cotton e co-autores utilizaram as equações 26b e 27b sem levar em consideração o fator $3/4\pi$ para calcular a c^* .¹¹³ Os valores de c^* determinados através das equações 26a, 27a, 28, 26b e 27b são, respectivamente, 7,4 mg/mL; 51 mg/mL, 129 mg/mL, 30,9 mg/mL e 215 mg/mL. Cabe salientar que o valor de R_g determinado pelo método de Zimm foi utilizado no cálculo das equações 26a e 26b. O valor da c^* determinada através da equação 26a parece subestimado em relação aos valores determinados através das outras equações e não foi levado em consideração para este trabalho. Os outros valores indicam que a faixa de concentração utilizada nos experimentos de espalhamento de luz para essa amostra encontra-se no regime diluído.

5.5.2. Polímeros provenientes do ácido oleico epoxidado (AOE):

Caracterização da amostra 3 ($x_{AOE}=0,50$ $x_{AN}=0,5$ $x_{BDGE}=0$ $x_{TEA}=8,5 \times 10^{-3}$)

Experimentos de DLS foram conduzidos com diferentes concentrações da amostra 3 em acetona (2,08 mg/mL a 16 mg/mL) e diferentes ângulos de espalhamento. A Figura 40 apresenta funções de correlação normalizadas obtidas em diferentes ângulos para a concentração 6,5 mg/mL. É notável nessa figura a presença de dois decaimentos, ou seja, um modo rápido e um modo lento. Este comportamento é melhor observado através das funções de distribuição dos tempos de relaxação (Figura 41). As funções de correlação $g_2(t)$ foram transformadas em funções de distribuição dos tempos de relaxação, $\tau A(\tau)$, usando a transformada inversa de Laplace (ILT) através do programa REPES.¹¹⁷

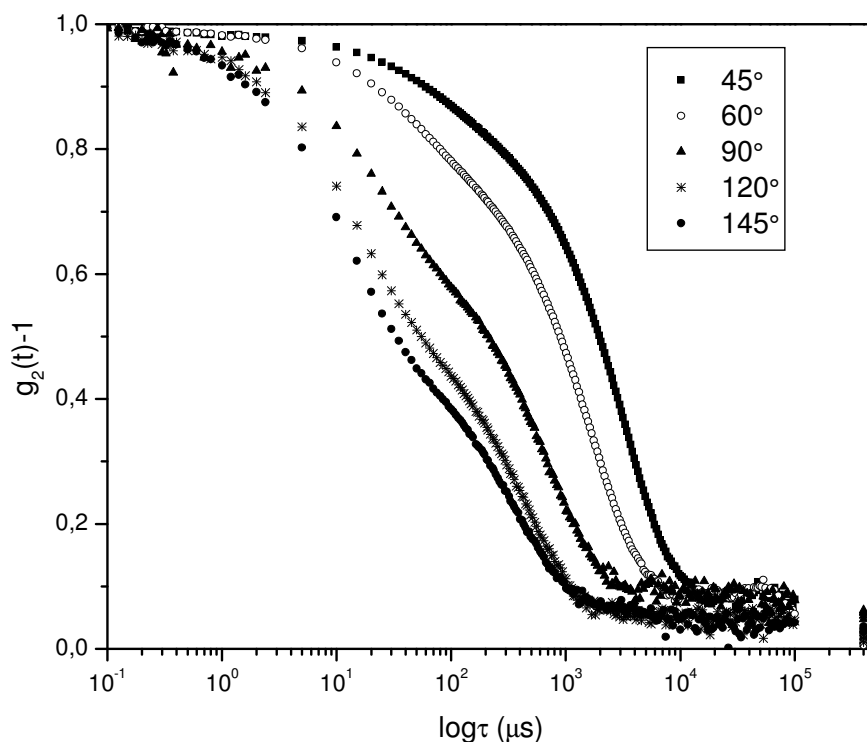


Figura 40: Funções de autocorrelação normalizadas obtidas em diferentes ângulos para a amostra 3 em acetona (6,5 mg/mL)

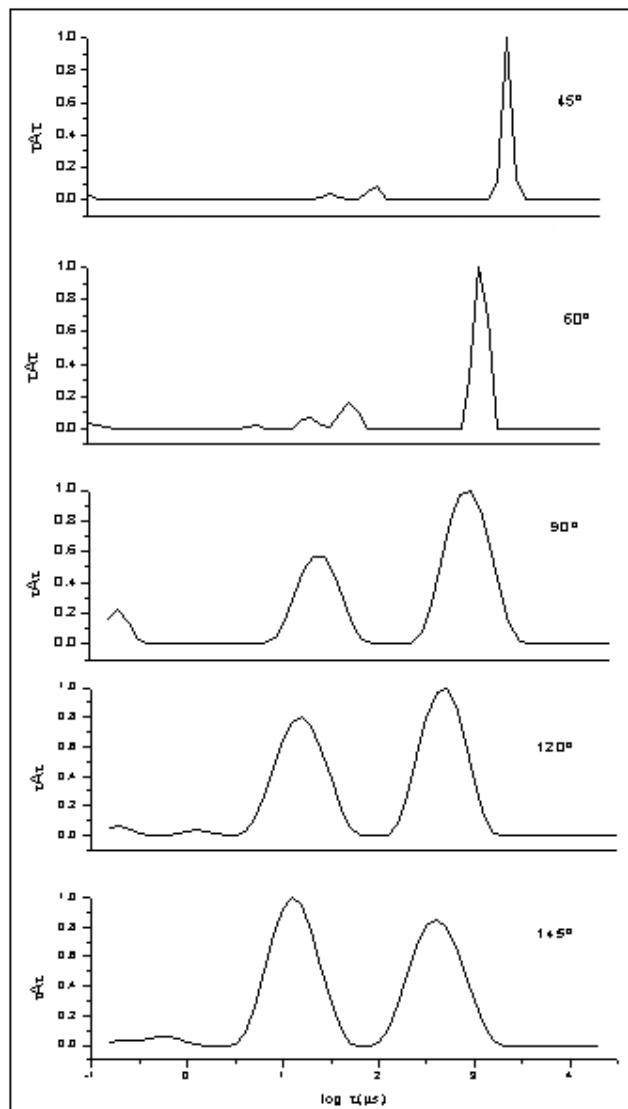


Figura 41: funções de distribuição dos tempos de relaxação em diferentes ângulos da amostra 3 em acetona (6,5 mg/mL)

A extrapolação de $\frac{\Gamma}{q^2}$ a $q \rightarrow 0$ resultou em uma grande variação do valor do coeficiente de difusão para o modo lento. Sendo assim, este não pode ser extrapolado para concentração zero ($c \rightarrow 0$) e os raios hidrodinâmicos para os modos lento e rápido foram determinados a 90° (Figura 42). Essa figura indica que o raio hidrodinâmico para o modo rápido não varia com a concentração e o valor determinado é de aproximadamente 5,0 nm. Já o modo lento apresenta uma variação com a concentração de 99 nm à 169 nm, sendo que a partir de 10 mg/mL o raio hidrodinâmico alcança um valor assintótico. Portanto, o

R_h calculado para o modo lento é de 20-34 vezes maior que o calculado para o modo rápido. Este fato sugere que o modo lento é causado pela difusão de agregados formados por várias cadeias poliméricas, através de associações intermoleculares. Já o modo rápido, provavelmente, corresponde à difusão translacional de uma única cadeia polimérica ou de modos internos do polímero.

A presença de processos de relaxação devido a associações intermoleculares observadas com o DLS corrobora com os dados obtidos através da técnica de FT-IR, os quais sugerem a presença de ligações de hidrogênio entre as cadeias dos polímeros obtidos a partir do ácido oleico epoxidado.

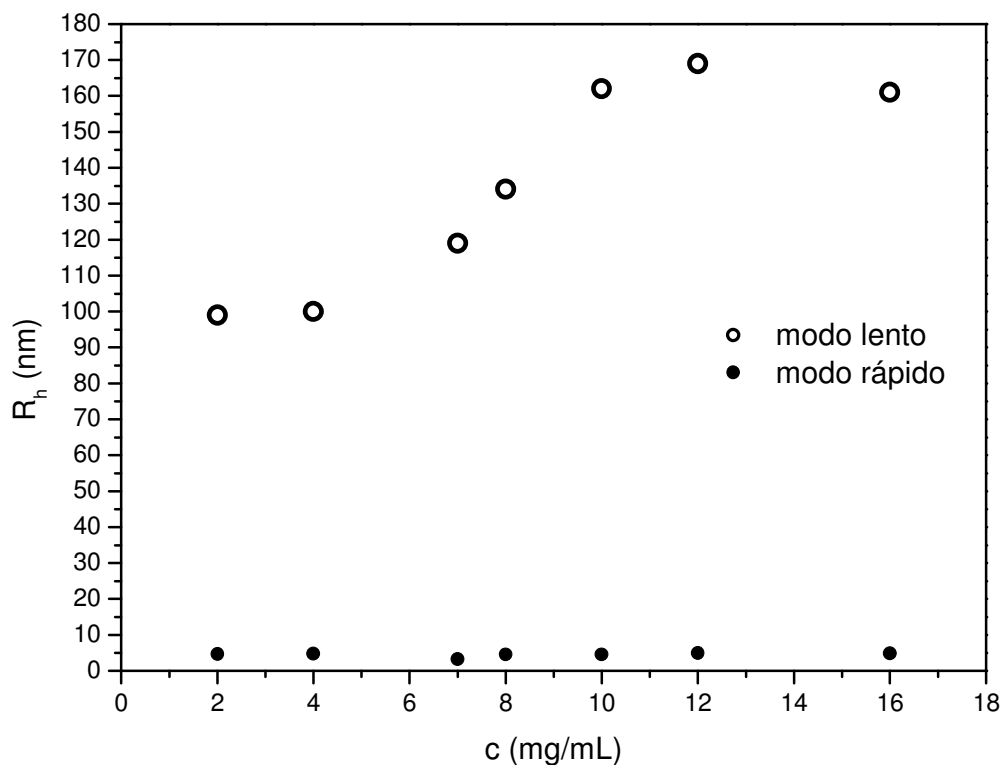


Figura 42: raios hidrodinâmicos determinados a 90° em função da concentração para a amostra 3

A presença de dois modos de relaxação e o aumento do raio hidrodinâmico até uma dada concentração, a partir da qual este alcança um valor constante é similar ao comportamento de sistemas poliméricos associativos em regime diluído.¹⁰⁸ Dalai et al estudaram o comportamento associativo de copolímeros baseados no ácido metacrílico e acrilato de etila em solução aquosa de cloreto de sódio 0,1 M. Os autores observaram através de experimentos de DLS que mais e mais cadeias poliméricas se associam para formar grandes agregados, com o aumento da concentração da solução polimérica. Quando o número de cadeias poliméricas associadas alcança um determinado valor, unímeros ou cadeias isoladas não podem mais ser incorporadas nos agregados. A Figura 43 apresenta o comportamento do coeficiente de difusão, o qual foi calculado de acordo com a equação 25, em função da concentração da amostra 3. O coeficiente de difusão calculado para o modo rápido foi de aproximadamente $14 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, enquanto que para o modo lento variou de $72 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ a $42 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. A figura mostra, claramente, que o aumento da concentração do polímero resultou na formação de agregados, os quais difundem cada vez mais lentamente.

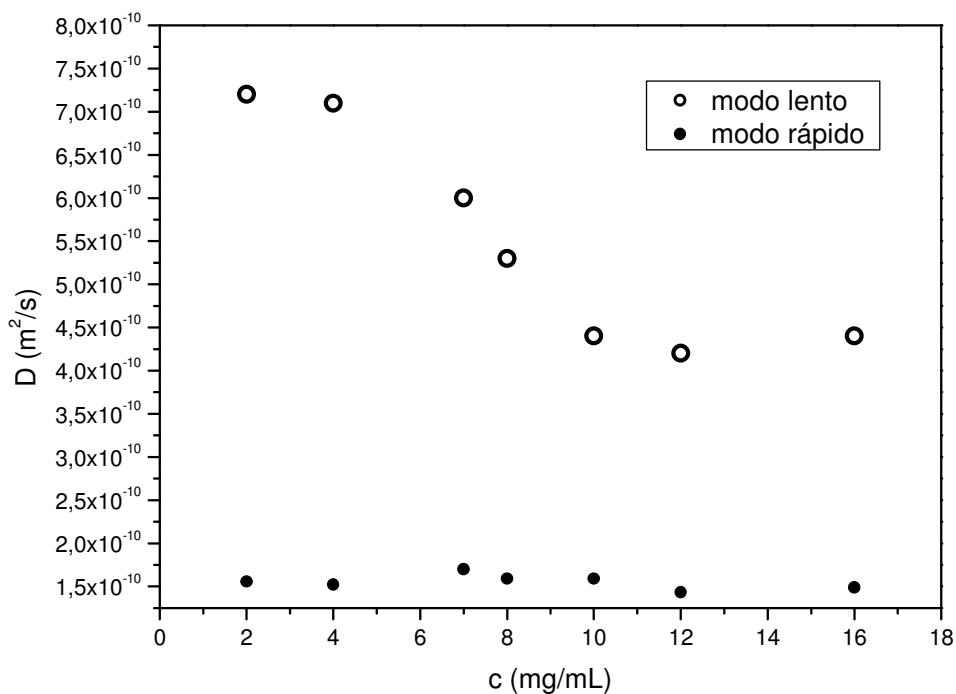


Figura 43: coeficiente de difusão em função da concentração para os modos lento e rápido da amostra 3 determinados a 90°

Os resultados do espalhamento de luz estático para a amostra 3 ($\frac{\partial n}{\partial C} = 0.1175 \text{ mL.g}^{-1}$) são mostrados na Figura 44. A partir do gráfico de Zimm o M_w calculado é $1,98 \times 10^5 \text{ g/mol}$, o $R_g = 101,6 \text{ nm}$ e o $A_2 = 3,79 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol.g}^{-2}$.

Gráficos da dissimetria em função do $\cos(\theta)$ para as diferentes concentrações de polímero mostram um comportamento não-linear devido à agregação (Figura 45). Porém com a diminuição da concentração este efeito passa a ser menos pronunciado (por exemplo, a $c=0,3 \text{ mg/mL}$ apresenta um comportamento mais próximo da linearidade). O R_g calculado para esta concentração é 40 nm . Na solução com concentração de 12 mg/mL a não linearidade da dissimetria em função do $\cos(\theta)$ resultou nos valores limites de 61 nm e 160 nm .

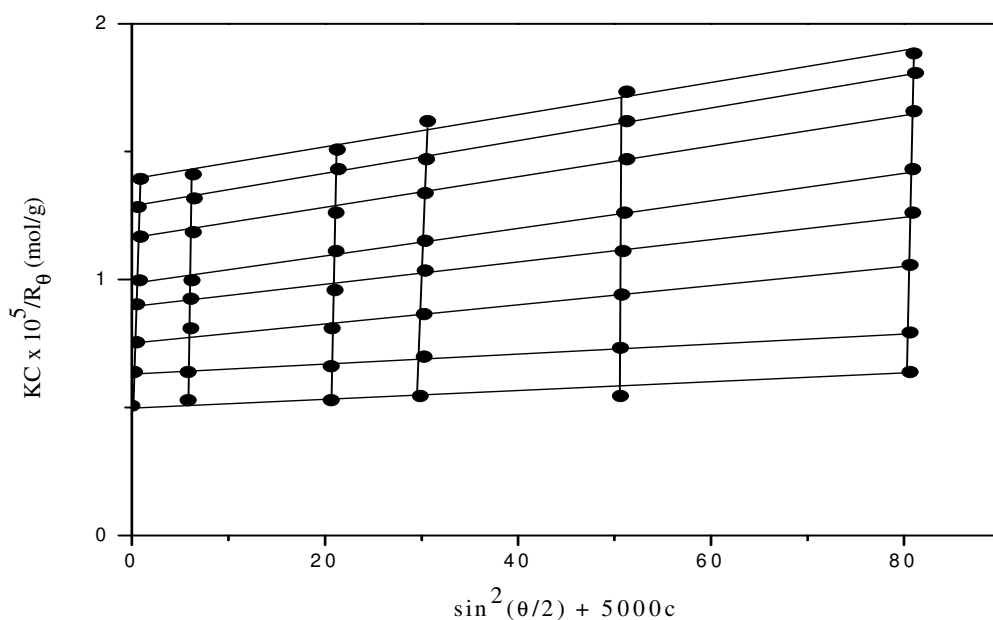


Figura 44: Gráfico de Zimm para a amostra 3

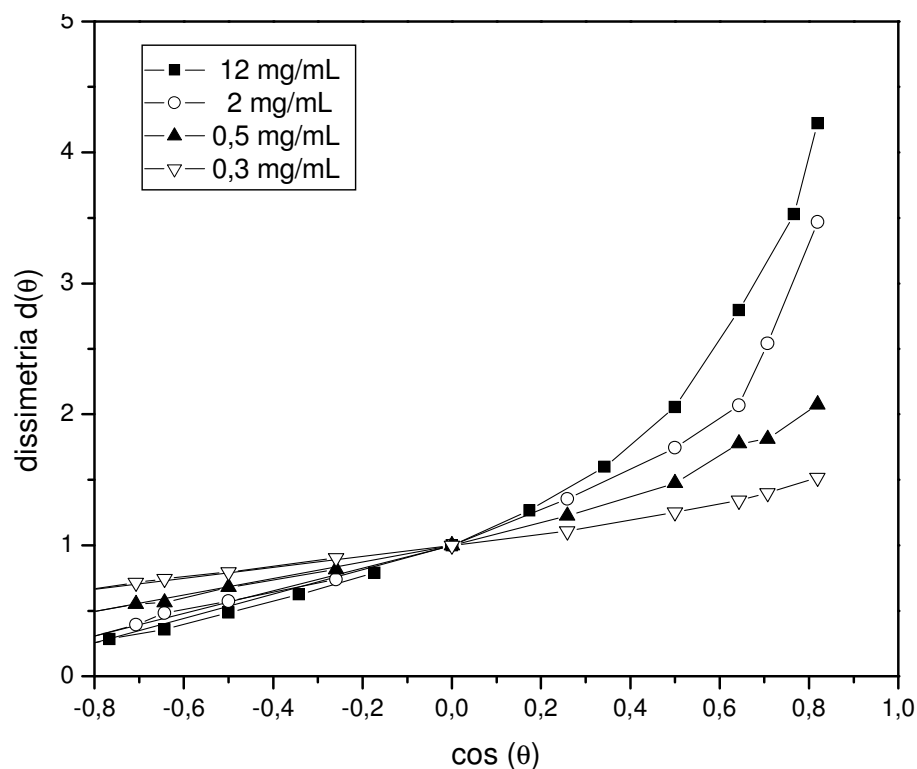


Figura 45: Gráfico de $d(\theta)$ versus $\cos(\theta)$ para diferentes concentrações da amostra 3

Como os raios de giro e hidrodinâmico apresentaram variação com a concentração, a c^* foi calculada a partir da equação 27, na qual são considerados somente os valores de A_2 e M_w . Sendo assim, a concentração crítica calculada através desta equação é $c^*=133$ mg/mL.

Caracterização da amostra 4 ($x_{AOE}=0,45$ $x_{AN}=0,5$ $x_{BDGE}=0,05$ $x_{TEA}=8,5 \times 10^{-3}$)

Os valores de M_w , R_g e A_2 obtidos através do gráfico de Zimm (Figura 46) são, respectivamente, $1,71 \times 10^5$ g/mol, 27,5 nm e $1,54 \times 10^{-4}$ cm³mol/g². O $\frac{\partial n}{\partial C}$ medido para este polímero é 0,1108 mL.g⁻¹. Assim como para a amostra 2, o valor do raio de giro obtido

através do método da dissimetria (Figura 47), $R_g = 28,48$ nm, apresenta valor similar ao obtido pelo método de Zimm.

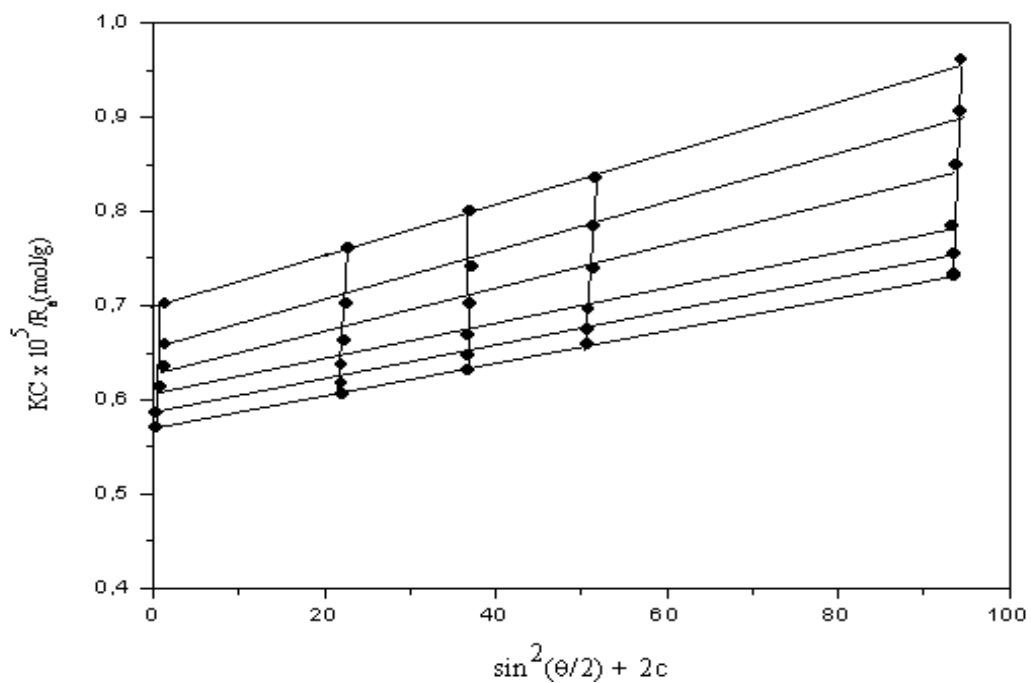


Figura 46: Gráfico de Zimm para a amostra 4

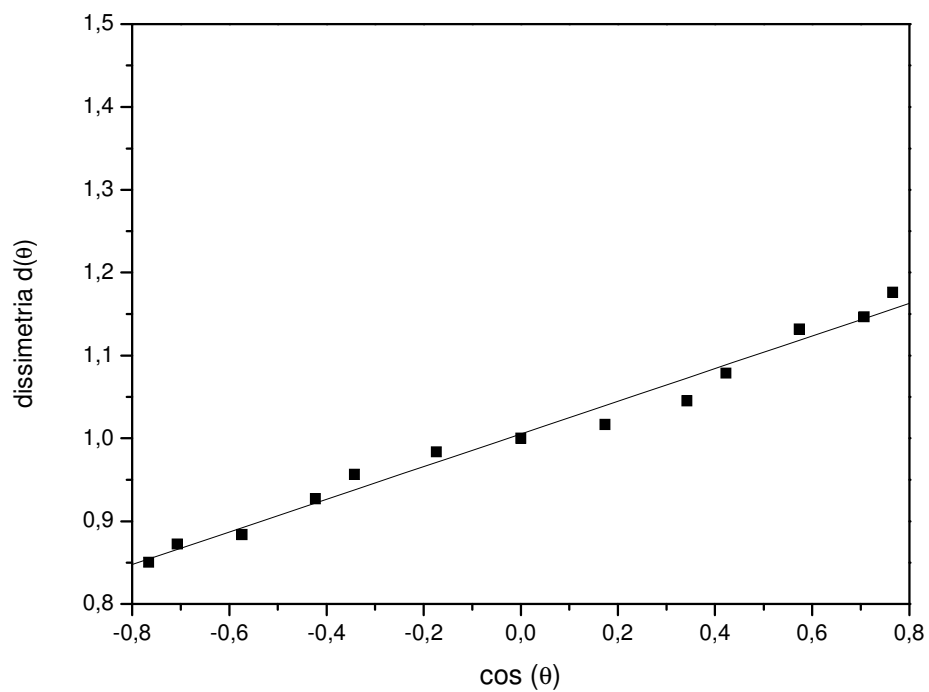


Figura 47: Gráfico de $d(\theta)$ versus $\cos(\theta)$ para a amostra 4

Nos experimentos de DLS foram utilizadas soluções poliméricas na faixa de concentração entre 3,5-7,5 mg/mL da amostra 4 em acetona. Uma distribuição monomodal dos tempos de relaxação é observada para as funções correlação normalizadas em diferentes ângulos, como é exemplificado na Figura 48.

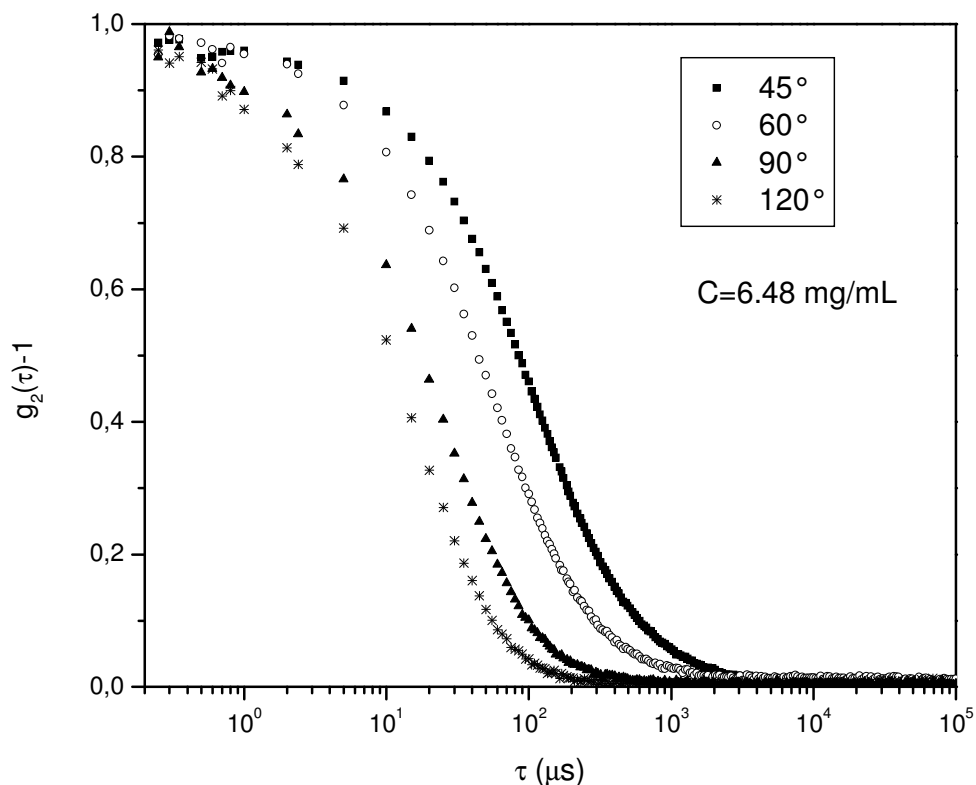


Figura 48: funções correlação normalizadas em diferentes ângulos para a amostra 4 em acetona (6,48 mg/mL)

A frequência de relaxação (Γ) apresenta uma relação linear com o quadrado do vetor espalhamento (q^2) (Figura 49). A partir dessa figura foi possível determinar o coeficiente de difusão à diluição infinita para as diferentes concentrações (Figura 50), o qual apresenta valor de $5,95 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. Como já foi dito para a amostra 2, a pequena variação de D em função da concentração é inerente ao erro experimental e, portanto, foi assumido que o valor de k_D é próximo de zero. O R_h obtido a partir da equação (25) de Stokes-Einstein é de 12 nm. Portanto, o valor de ρ calculado através dos valores de R_g obtidos pela dissimetria ou

gráfico de Zimm são, respectivamente, 2,3 nm e 2,4 nm. Esses valores giram em torno do anunciado anteriormente para novelo aleatório.

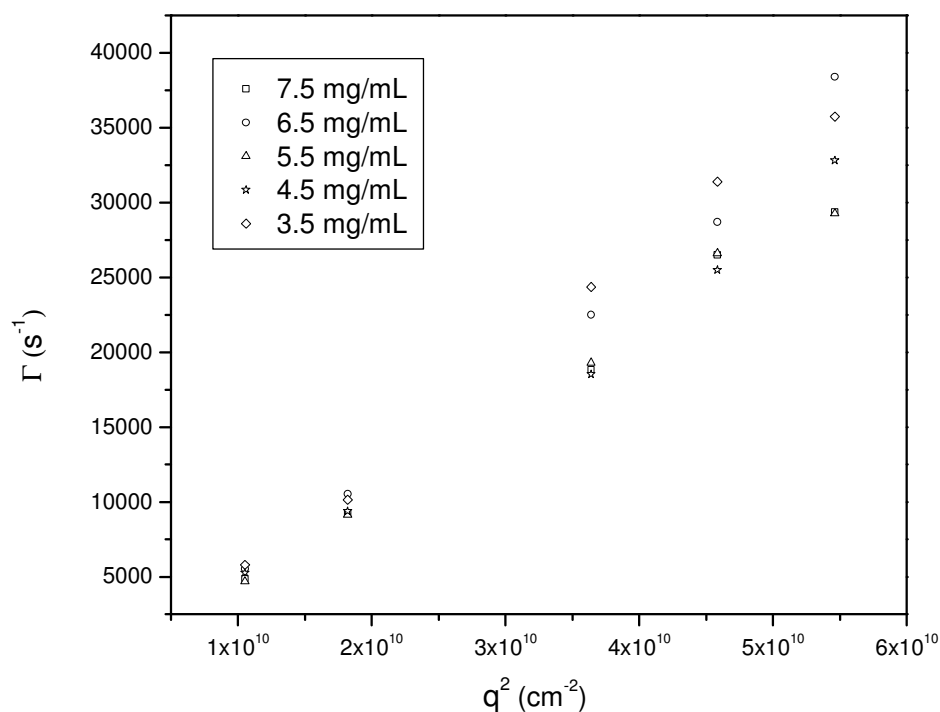


Figura 49: Relação linear entre Γ e q^2 para diferentes concentrações da amostra 4 em acetona

Os dados obtidos através do espalhamento de luz dinâmico não indicam a presença de processos de agregação, apesar do espectro de infravermelho para esta amostra sugerir a presença de ligações de hidrogênio. No caso dessa formulação não foi possível inferir se houve aumento da massa molar devido à adição de BDGE. Isto se dá, pois a amostra 3 que serviria como parâmetro de comparação apresentou processos de agregação e, assim, o M_w determinado é representativo de agregados e não de uma cadeia polimérica isolada.

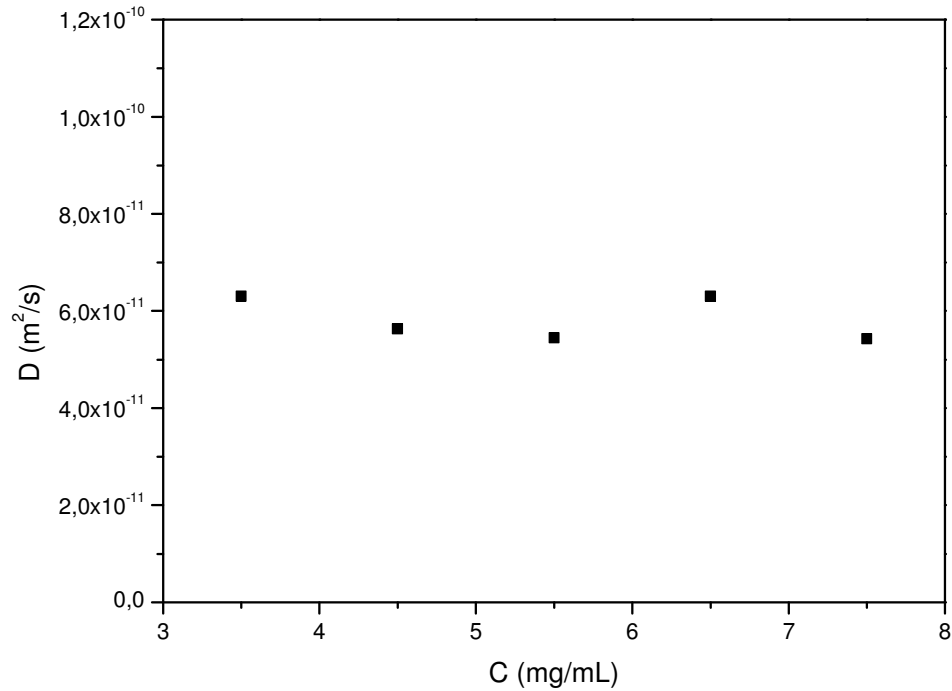


Figura 50: relação entre o coeficiente de difusão (D) e a concentração da amostra 4

A concentração crítica, c^* , foi determinada através das equações 26b, 27a, 27b e 28 e os valores obtidos são, respectivamente, 14 mg/mL, 39 mg/mL, 164 mg/mL e 38 mg/mL. Apesar da discrepância entre os valores obtidos de acordo com cada modelo, todos sugerem que a faixa de concentração utilizada encontra-se no regime diluído.

A Tabela 8 resume alguns resultados obtidos através das técnicas de espalhamento de luz.

Tabela 8: Resultados obtidos através de SLS e DLS

Amostra	x_{OME}	x_{AN}	x_{BDGE}	$M_w \times 10^{-5}$ (g/mol)	R_h (nm)	R_g Zimm (nm)	R_g diss (nm)	$A_2 \times 10^5$ (cm ³ mol/g)	$Dx10^{11}$ (m ² /s)
1	0,5	0,5	0	-	-	-	-	-	-
2	0,45	0,5	0,05	1,72	11	22	19	4,5	6,5

Amostra	x_{AOE}	x_{AN}	x_{BDGE}	$M_w \times 10^{-5}$ (g/mol)	R_h (nm)	R_g Zimm (nm)	R_g diss (nm)	$A_2 \times 10^5$ (cm ³ mol/g)	$Dx10^{11}$ (m ² /s)
3	0,5	0,5	0	1,98	5-169	101	40-160	3,8	14-72
4	0,45	0,5	0,05	1,71	12	27,5	28,5	15	5,9

5.6. CARACTERIZAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO: PROPRIEDADES TÉRMICAS E ELÉTRICAS

As Figuras 51a e 51b apresentam termogramas obtidos com a técnica DSC para os polímeros sintetizados a partir do oleato de metila epoxidado. Os resultados indicam que o produto obtido a partir do OME sem adição de BDGE (Figura 51a) é caracterizado por uma T_g em aproximadamente -57°C e um pico endotérmico em -7°C . Esse pico endotérmico deve estar relacionado a uma transição sólido-líquido. Com a adição da resina tetrafuncional (Figura 51b) a T_g e o pico endotérmico foram deslocados, respectivamente, para -45°C e $2,8^\circ\text{C}$. Esse deslocamento da temperatura de transição vítrea e pico endotérmico podem ser atribuídos a elevação do M_w provocado pela adição da resina,¹⁷ como mostram os dados obtidos por espalhamento de luz. Wool e colaboradores investigaram as propriedades de polímeros baseados no oleato de metila epoxidado de 1×10^6 g/mol.⁴ A temperatura de transição vítrea determinada pelos autores foi de aproximadamente -40°C de acordo com medidas de DSC.

Os polímeros obtidos a partir do AOE na ausência ou presença de BDGE (Figura 51c e 51d) apresentaram uma transição vítrea em aproximadamente -14°C . Portanto, a adição da resina BDGE não provocou um aumento da T_g como no caso do éster. Uma possível explicação para este comportamento é o fato da adição da resina não ter provocado um aumento significativo do M_w , como indicam os gráficos de Zimm. Nenhum pico endotérmico, relativo à transição sólido-líquido, foi observado na faixa de temperatura utilizada.

De forma geral, a maior T_g para os polímeros preparados a partir do ácido em relação aos sintetizados a partir do éster pode ser atribuída à presença de ligações de hidrogênio, as quais restringem o movimento das cadeias poliméricas. Materiais poliméricos podem apresentar temperaturas de transição vítrea significativamente maior que o esperado, devido à presença de interações intermoleculares.^{118,119} Um exemplo são os poliácridatos, os quais possuem em cada unidade repetitiva uma função éster (COOR). Quando R é um grupo alquila o valor da T_g é inferior a 100°C . No entanto, se R é um hidrogênio o valor aumenta para 228°C . Outros exemplos mostram o efeito das interações intermoleculares sob a T_g de diversos polímeros.¹²⁰

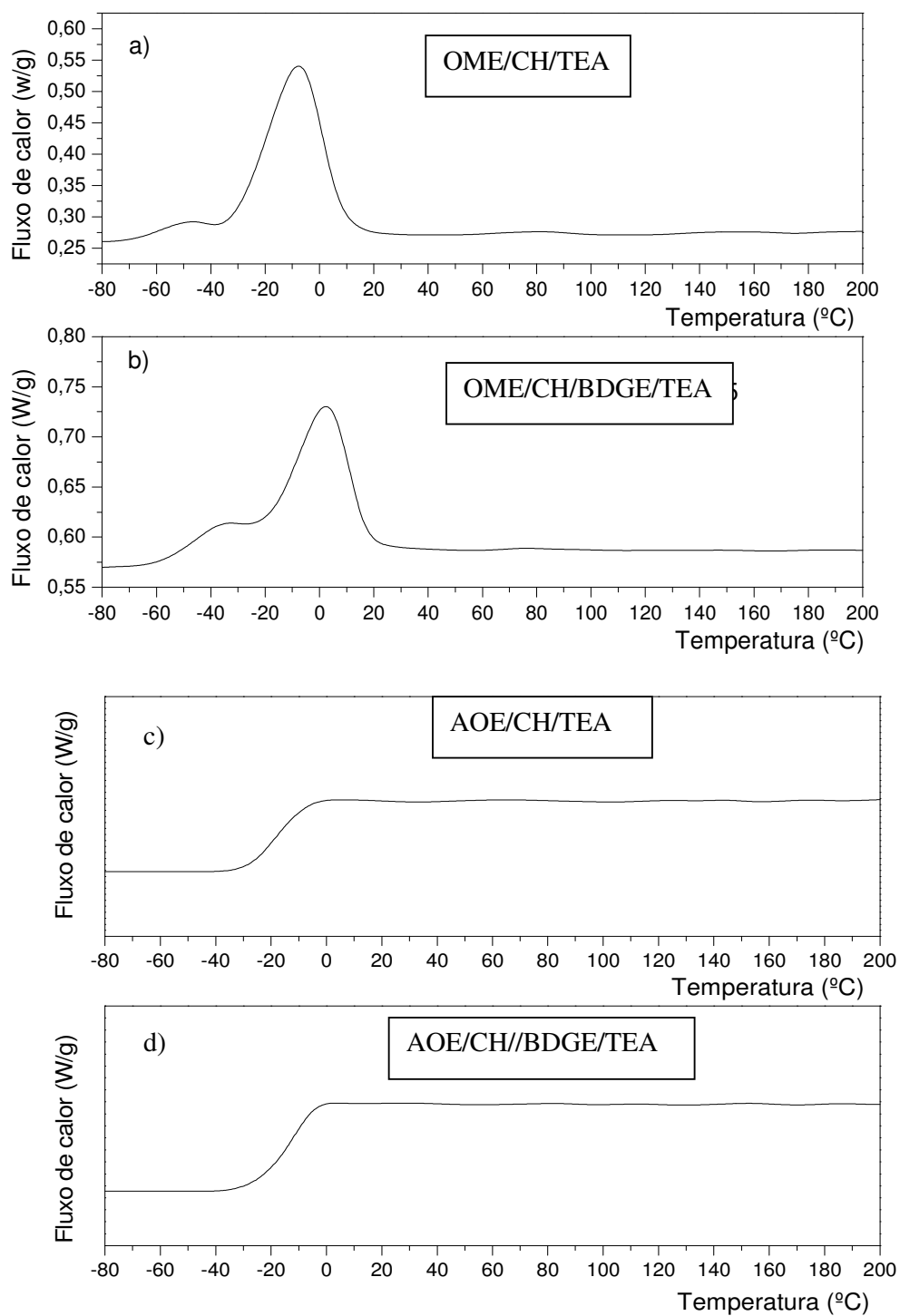


Figura 51: Termogramas obtidos através da técnica de DSC para os produtos sintetizados a partir do a) OME e b) AOE

A análise termogravimétrica foi usada para avaliar a estabilidade térmica dos produtos obtidos a partir do AOE e OME. As Figuras 52a e 52b indicam que o processo de degradação desses materiais segue um modelo em duas etapas. Essa degradação em duas etapas é típica de polímeros obtidos a partir de derivados de óleos vegetais. Como pode ser observado na Tabela 9, os materiais relacionados ao AOE apresentam maior estabilidade térmica do que os relacionados ao OME. A adição do BDGE deslocou os termogramas de TGA para maiores temperaturas de degradação, principalmente para os materiais preparados com o éster epoxidado.

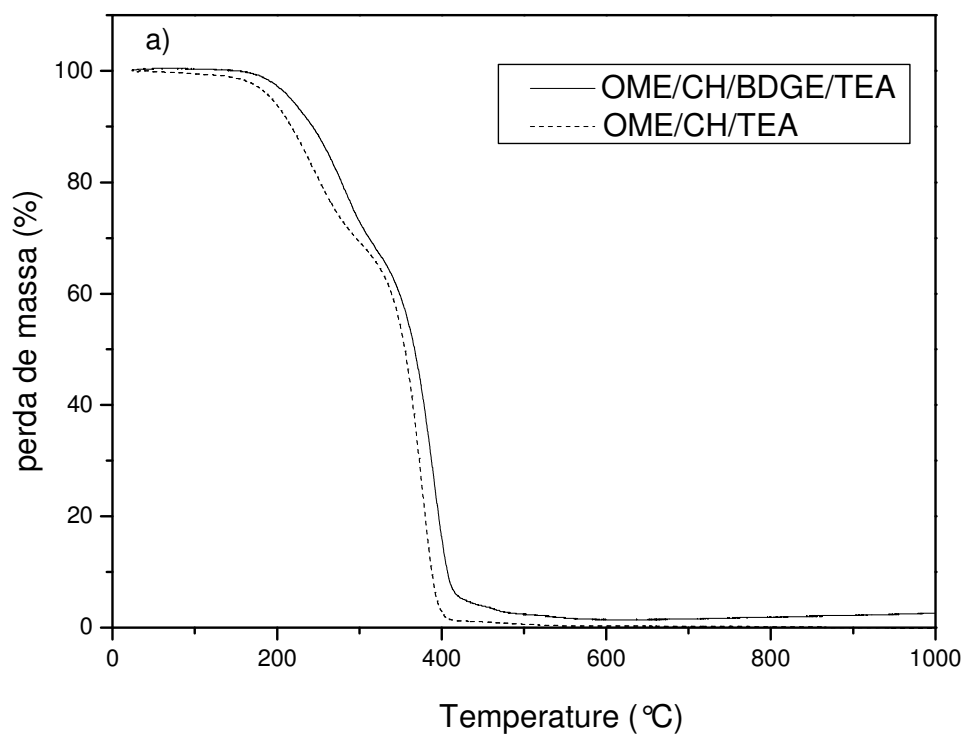


Figura 52a: Termogramas obtidos por análise termogravimétrica para os produtos sintetizados a partir do OME (amostras 1 e 2)

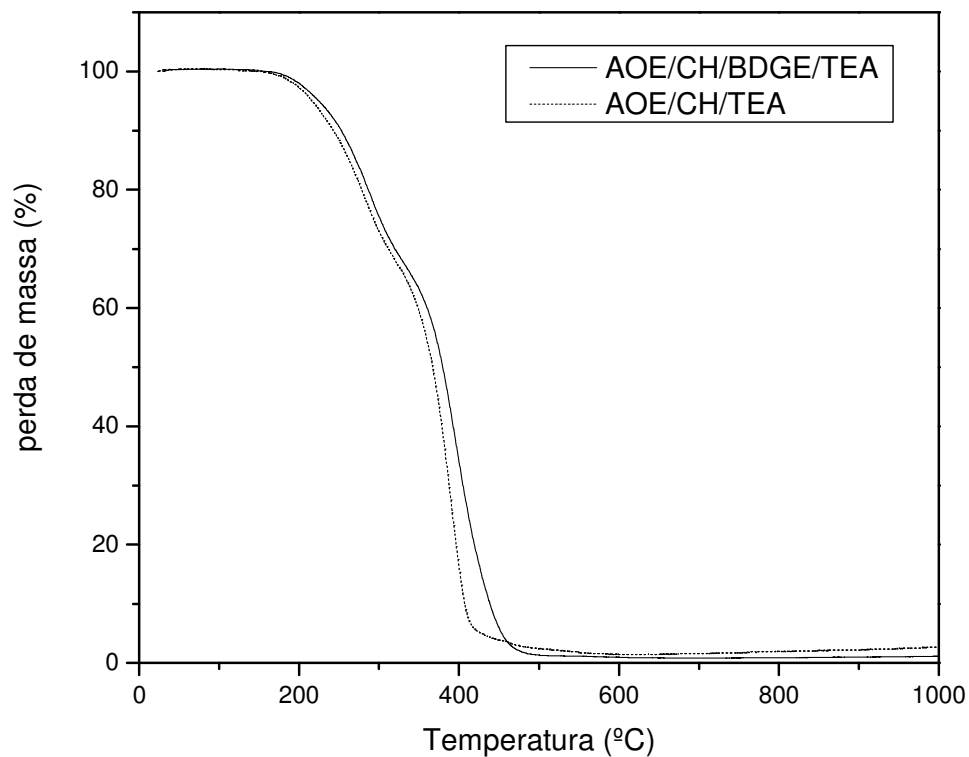


Figura 52b: Termogramas obtidos por análise termogravimétrica para os produtos sintetizados a partir do AOE (amostras 3 e 4)

Tabela 9: Temperaturas de degradação para os materiais poliméricos obtidos a partir do OME e AOE

x_{OME}	Temperatura máxima de degradação do primeiro processo (°C)	Temperatura máxima de degradação do segundo processo (°C)
0,5	231	373
0,45	246	376
x_{AOE}	Temperatura máxima de degradação do primeiro processo (°C)	Temperatura máxima de degradação do segundo processo (°C)
0,5	283	391
0,45	285	397

Polímeros sólidos apresentam as mais variadas propriedades elétricas, variando de bons condutores elétricos a excelentes isolantes. A determinação das propriedades elétricas desses materiais e de como elas variam com a frequência da tensão aplicada, além de fornecer valiosas informações que possibilitam a correta utilização desses materiais, é ainda uma potente ferramenta para o estudo da dinâmica molecular e dos processos de transições que neles ocorrem.

De acordo com a espectroscopia de impedância elétrica um sistema dielétrico, entre as placas de um capacitor, é submetido a um potencial senoidal $V(t)$. A resposta do sistema, o qual depende das suas características dielétricas, é detectada na forma de uma corrente elétrica senoidal $I(t)$ com mesma frequência da onda do potencial de excitação, mas com diferente ângulo de fase causado pelos processos de relaxação dielétrica. A impedância, Z , do sistema é definida como a razão entre o potencial de excitação $V(t)$ e a resposta em corrente $I(t)$. As análises dos dados são feitas em termos de resistência e capacitância dos sistemas. Os modelos do comportamento dielétrico são baseados em combinações em série/ou paralelo de resistências (R) e capacitâncias (C).^{121, 122} Um circuito paralelo R-C representa um modelo adequado da resposta dielétrica dos materiais estudados. A impedância, Z , pode ser representada em termos das componentes real (Z') e imaginária (Z''):

$$Z = Z' - jZ'' \quad (29)$$

$$Z' = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} \quad (30)$$

$$Z'' = \frac{\omega CR^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2} \quad (31)$$

onde $\omega = 2\pi f$ and $j = \sqrt{-1}$.

A análise quantitativa de R e C pode ser feita por diferentes representações da impedância, como os diagramas de Nyquist e Bode. Todos os valores de resistência (R) e capacitância (C) obtidos nesta tese foram normalizados pela constante de célula $K = S/L$ de cada amostra (como mostrado no Capítulo 4). Nesse caso, a resistência é chamada de resistividade como mostra a equação (32):

$$\rho = R.K \quad (32)$$

O diagrama de Nyquist é baseado na representação da componente imaginária da impedância complexa (Z'') em função da componente real (Z'). Um arco capacitivo é obtido medindo-se a impedância do material em uma extensa faixa de frequências. Cada ponto do arco obtido corresponde a um valor de impedância real (Z') e imaginária (Z'') em uma dada frequência. O valor da resistividade é obtida a partir da intersecção do arco capacitivo com o eixo Z' . Já o valor da capacitância é determinado a partir do diagrama de Nyquist usando a equação (33):

$$C = \frac{1}{2\pi f_{Z''_{\max}} R} \quad (33)$$

As Figuras 53 e 54 mostram os diagramas de Nyquist obtidos para todos os sistemas estudados. Os materiais obtidos a partir do OME (Figura 53) apresentam semicírculos bem definidos, ou seja, possuem propriedades resistivas e capacitivas. Como pode ser observado, a adição da resina BDGE provocou um aumento do valor da resistividade, ou seja, o diâmetro do arco capacitivo foi aumentado. Os valores calculados de resistividade para as amostras 1 ($x_{\text{OME}}=0,5$ $x_{\text{AN}}=0,5$ $x_{\text{BDGE}}=0$) e 2 ($x_{\text{OME}}=0,45$ $x_{\text{AN}}=0,5$ $x_{\text{BDGE}}=0,05$) são, respectivamente, $1,18 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ e $4,4 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ e de capacitância $0,98 \times 10^{-12}$ e $5,3 \times 10^{-12}$.

Quando o arco capacitivo apresenta-se sob uma forma pouco simétrica, como o da amostra 2 ($x_{\text{OME}}=0,45$ $x_{\text{AN}}=0,5$ $x_{\text{BDGE}}=0,05$), é um indicativo da presença de mais de um processo de relaxação com constantes de tempo muito próximas. Nesse caso, o arco representa a soma desses processos, associados às diferentes mobilidades de segmentos de cadeia, ou mesmo a agrupamentos moleculares de diversos tamanhos.

Os arcos capacitivos obtidos para os polímeros provenientes do AOE (Figura 54) são incompletos, impossibilitando a determinação da resistividade e capacitância de acordo com este método para estes materiais.

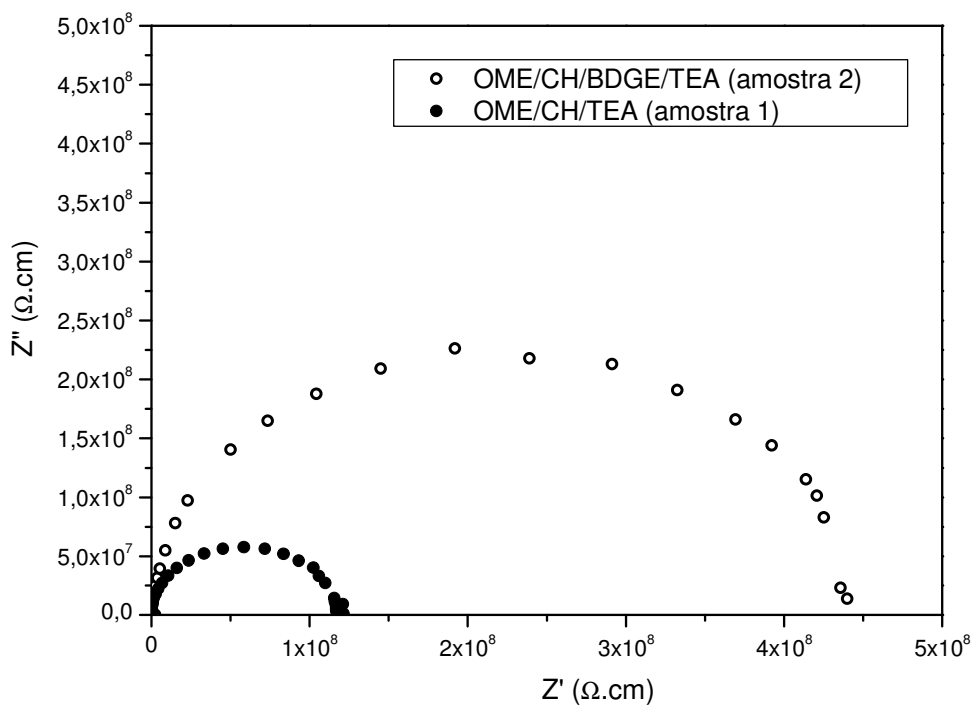


Figura 53: Diagramas de Nyquist referentes aos polímeros obtidos a partir do OME.

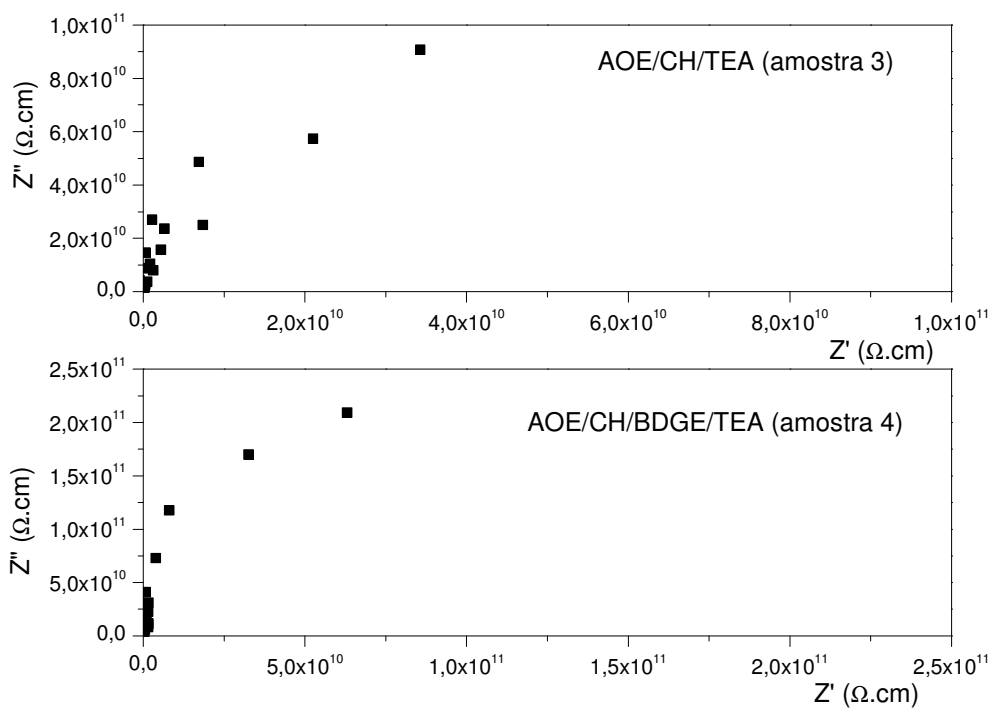


Figura 54: Diagramas de Nyquist referentes aos polímeros obtidos a partir do AOE.

Diagramas de Bode são baseados na representação do módulo da impedância complexa $|Z|$, onde $[Z]=[Z'{}^2+Z''{}^2]$ em função do logaritmo da frequência. A linha horizontal independente da frequência corresponde a resistência associada a cada uma das formulações, enquanto que a reta com inclinação próxima a -1 corresponde a capacitância. Nesse tipo de diagrama o valor da resistividade (ρ) é obtido a partir da intersecção do prolongamento da linha horizontal independente da frequência com o eixo $\log |Z|$. Já o valor da capacitância é determinado a partir do diagrama de Nyquist usando da equação (34):

$$C = \frac{1}{2\pi Z} \quad (34)$$

onde a impedância, Z , é lida no prolongamento da reta com a inclinação próxima a -1 no ponto onde $\log f=0$, isto é, $f=1$ Hz. A Figura 55 apresenta os diagramas de Bode obtidos para polímeros sintetizados a partir do OME e AOE. Na faixa de frequência utilizada nesse estudo os polímeros obtidos a partir do éster epoxidado apresentaram um comportamento capacitivo em maiores frequências e um comportamento resistivo em frequências menores. Sendo assim, a amostra 1 apresenta comportamento resistivo até, aproximadamente, 1124 Hz e a partir desta frequência assume um comportamento capacitivo. O mesmo é observado para a amostra 2, só que na frequência de 67,7 Hz. Portanto, para os materiais produzidos com OME a adição da resina BDGE provocou uma diminuição da frequência em que a reta capacitiva encontra o patamar de resistência, indicando a presença de processos de relaxação que ocorrem com maiores constante de tempo (τ).

Os polímeros sintetizados a partir do AOE (Figura 55) apresentam um comportamento quase que totalmente capacitivo na faixa de frequência estudada, apenas um pequeno patamar de resistência é observado em frequências menores que 4Hz. Ao contrário dos materiais obtidos a partir do éster epoxidado não foi observado um deslocamento da frequência em que a reta capacitiva encontra o patamar de resistência.

Na Tabela 10 estão apresentados os valores de capacitância (C), resistividade (ρ) e constante de tempo (τ) determinados através dos diagramas de Bode (Figura 55). A constante de tempo (τ) foi calculada usando a frequência em que a reta capacitiva encontra o patamar de resistência, f_e , através da equação (35):

$$\tau = \frac{1}{2\pi f_e} \quad (35)$$

De acordo com essa tabela, a capacitância e a resistividade variaram, respectivamente, de 0,36-0,60 pF/cm e $1,2 \times 10^8$ - $4,9 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ para os materiais obtidos a partir do ácido oleico e de 1,7-11 pF/cm e 850-1600 $\Omega \cdot \text{cm}$ para os obtidos a partir do seu metil éster. Esses valores indicam que adição da resina tetrafuncional (BDGE) provocou um aumento de capacitância e resistividade para ambos os casos. Além disso, a referida tabela indica que os polímeros produzidos a partir do ácido oleico epoxidado são muito mais resistivos do que os sintetizados a partir do éster epoxidado. Esses materiais possuem inclusive resistividades mais elevadas que polímeros termorrígidos baseados em resinas epóxi tetrafuncionais e anidrido.^{85,86} A possibilidade de formação de ligações de hidrogênio entre as cadeias dos polímeros provenientes do ácido pode explicar este comportamento. A presença dessas ligações de hidrogênio restringem o movimento das cadeias, conferindo uma maior viscosidade ao meio. Sendo assim, os dipolos destes materiais possuem pouca mobilidade, e portanto, dificuldade de orientar-se quando o potencial é variado.

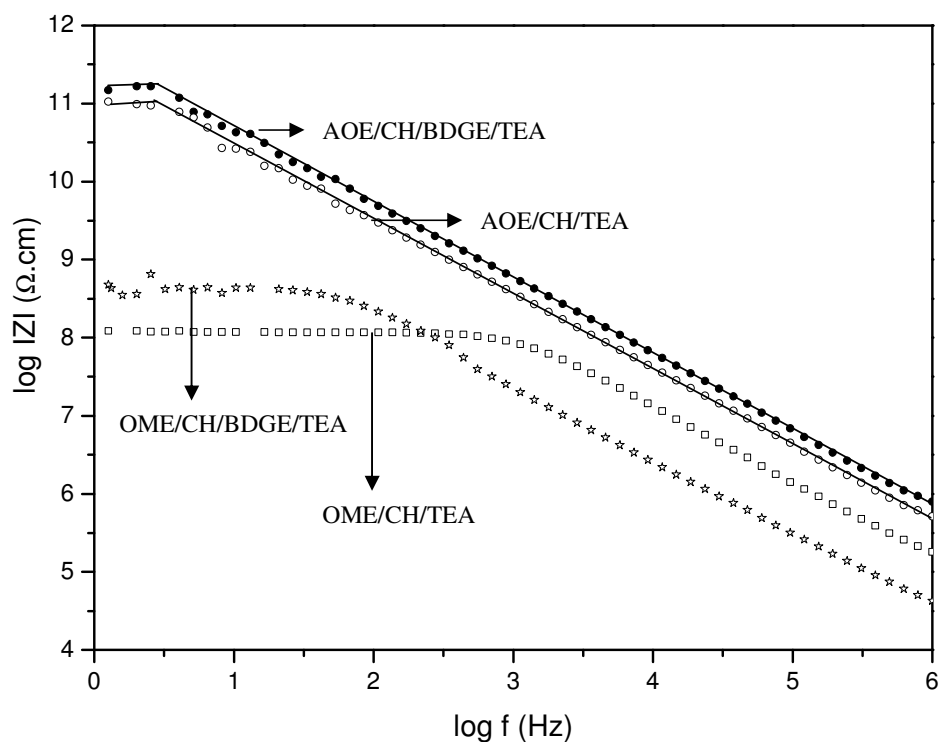


Figura 55: Diagramas de Bode obtidos para polímeros sintetizados a partir do OME e AOE

Tabela10: valores de C, ρ , τ determinados através dos diagramas de Bode (Figura 55)

Amostra	x_{OME}	x_{AN}	x_{BDGE}	C (pF/cm)	$\rho \times 10^8 (\Omega.cm)$	$\tau \times 10^{-5}$ (s)
1	0,5	0,5	0	1,7	1,2	14
2	0,45	0,5	0,05	11	4,9	235

Amostra	x_{AOE}	x_{AN}	x_{BDGE}	C (pF/cm)	$\rho \times 10^8 (\Omega.cm)$	$\tau \times 10^{-5}$ (s)
3	0,5	0,5	0	0,36	850	390
4	0,45	0,5	0,05	0,60	1600	390

5.7. REAÇÕES DE SAPONIFICAÇÃO DOS POLÍMEROS

A amostra 3 ($x_{AOE}=0,5$ $x_{AN}=0,5$ $BDGE=0$) foi utilizada como material de partida a fim de obter-se polieletrólitos de potássio, como mostra a Figura 56.

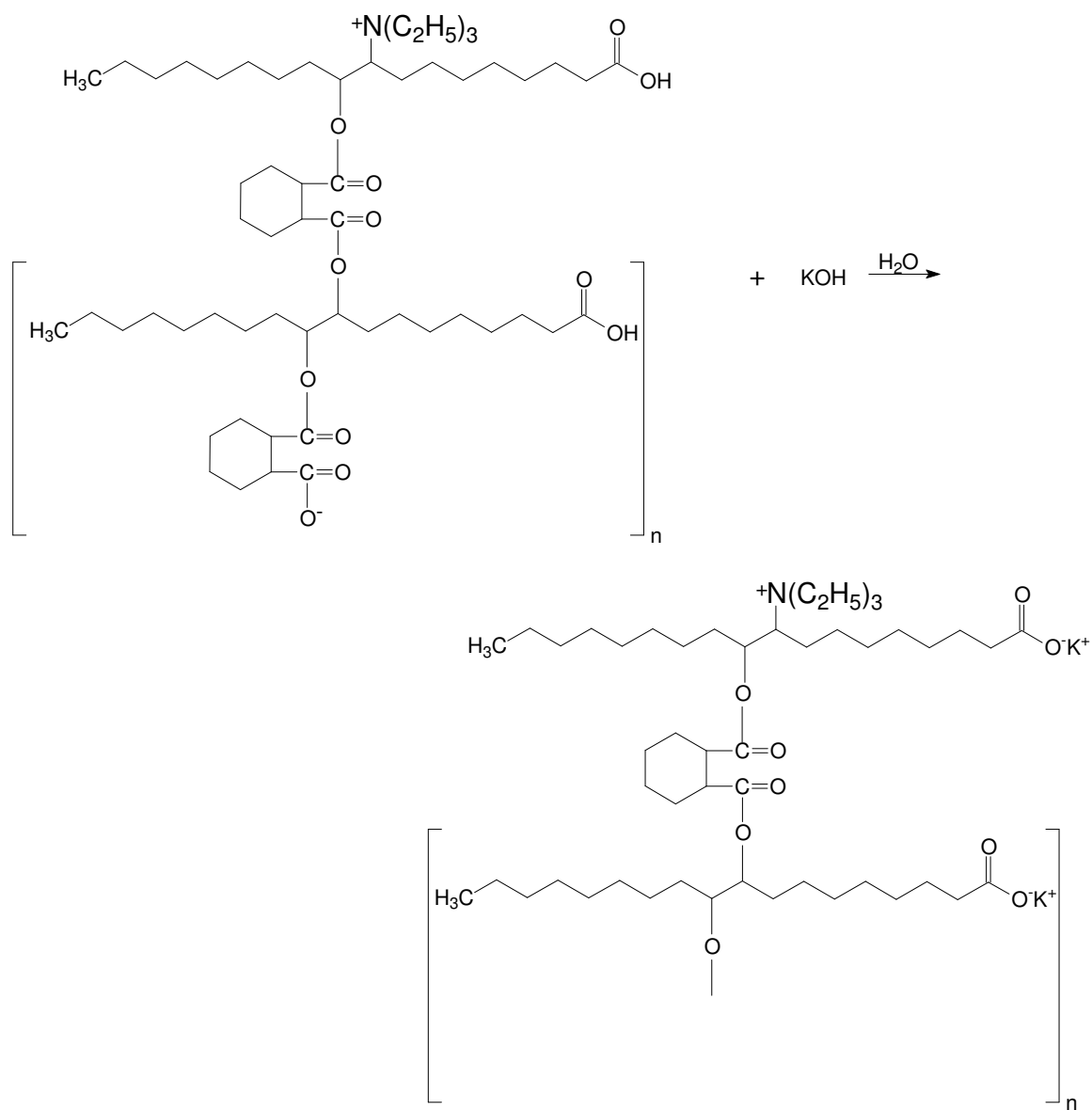


Figura 56: Síntese de polieletrólitos através de reações de saponificação

5.7.1. Caracterização dos polieletrólitos

O polímero utilizado como material de partida (amostra 3) é completamente solúvel em solventes orgânicos como acetona, etanol, tetrahidrofurano e clorofórmio, no entanto totalmente insolúvel em água. Já o produto obtido a partir da saponificação da amostra 3 é solúvel em água e insolúvel nos solventes orgânicos citados. Este fato indica a formação dos sais de potássio deste material.

Contudo, as reações de saponificação foram confirmadas através da análise de FTIR. A Figura 57 mostra o espectro de infravermelho para o polieletrólito obtido a partir da amostra 3. Comparando os espectros de infravermelho da amostra 3 (Figura 29c) e do polieletrólito, observa-se o aparecimento das bandas em 1567 cm^{-1} e 1403 cm^{-1} . Essas bandas estão relacionadas, respectivamente, com as deformações axial assimétrica e simétrica do íon carboxilato.^{123,124} Essas observações indicam a quebra das ligações éster externas e a formação do carboxilato de potássio. O aparecimento da banda de estiramento OH centrada em 1690 cm^{-1} pode ser explicada pelo fato do material ser muito higroscópico ou sugere a formação de álcool, devido à clivagem de algumas ligações éster internas.¹²⁸ No espectro de infravermelho da amostra 3 a banda em 1719 cm^{-1} está relacionada ao estiramento da carbonila, enquanto as bandas em 1250 e 1170 cm^{-1} são devido ao estiramento C-O-C de éster. Essas bandas de absorção características da amostra 3 continuam presentes no espectro da Figura 57, embora a banda referente ao estiramento da carbonila esteja deslocada para 1735 cm^{-1} . A manutenção dessas bandas é um indício de que as ligações éster internas foram praticamente preservadas e se a clivagem dessas ligações ocorreu, se deu em apenas poucos pontos. O deslocamento da banda de estiramento da carbonila para maior número de onda (de 1719 cm^{-1} para 1735 cm^{-1}) é mais um indício da remoção dos grupos hidroxílicos da carboxila da amostra 3 e formação do carboxilato de potássio, impedindo a formação de ligações de hidrogênio entre as cadeias poliméricas.

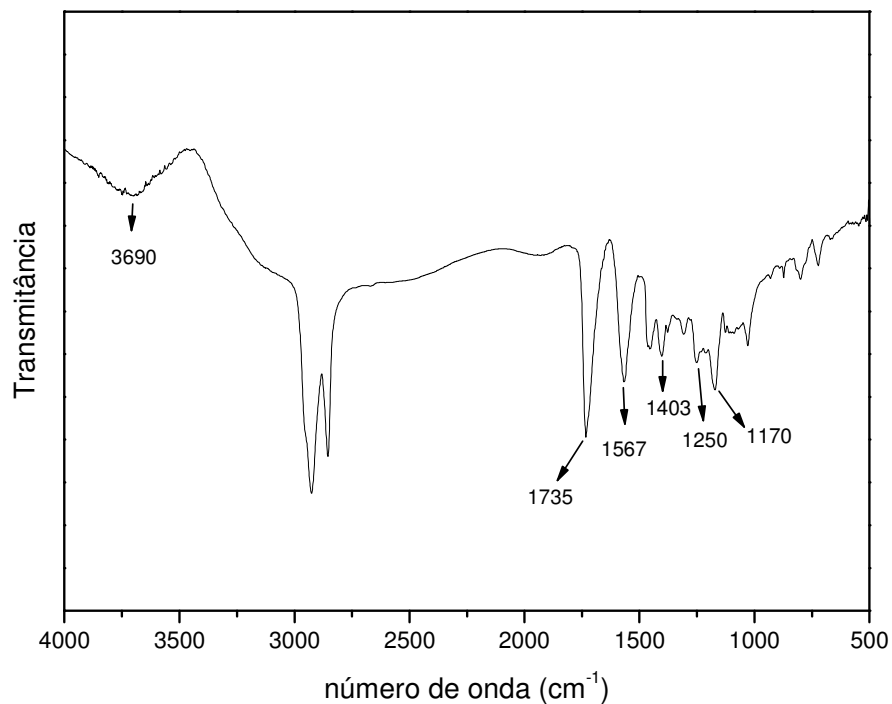


Figura 57: espectro de infravermelho para o polieletrólito sintetizado a partir da amostra 3

O termograma do polieletrólito obtido através da reação de saponificação está apresentado na Figura 58. Esta figura indica a presença de uma T_g em aproximadamente 18°C. Portanto, o valor de T_g em relação ao polímero de partida (-14°C) apresentou uma elevação. Este é um forte indício de que as clivagens das ligações estéricas internas do polieletrólito durante a reação de saponificação ocorreram em pouca extensão.

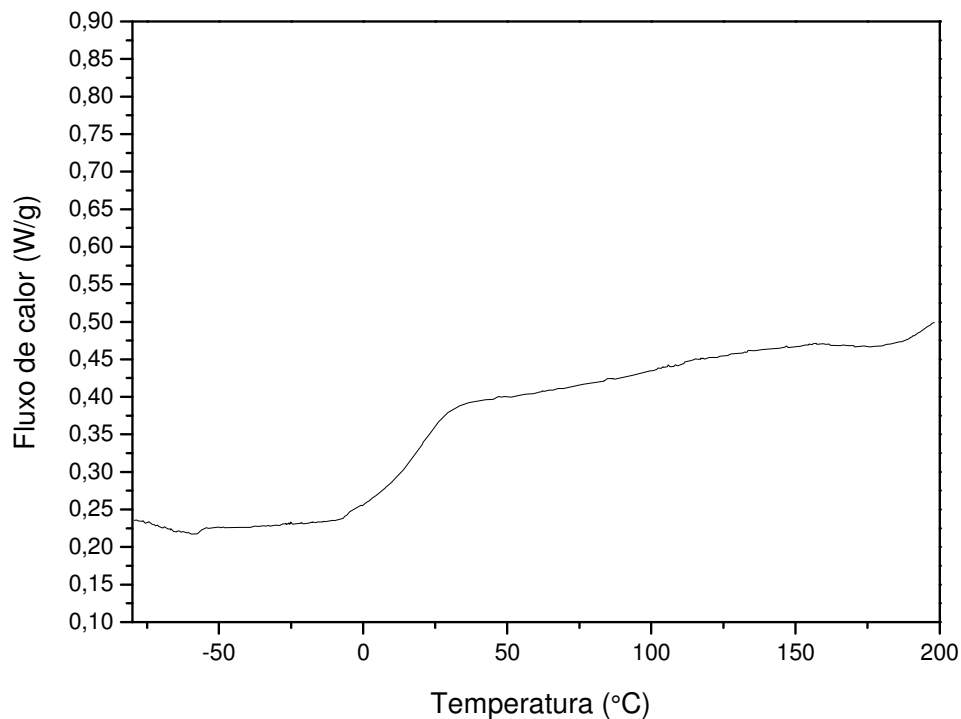


Figura 58: termograma de DSC para o polieletrólito

Polímeros anfifílicos, como os sais de potássio desenvolvidos neste trabalho, possuem segmentos hidrofílicos e hidrofóbicos. Esses materiais podem se organizar espontaneamente em uma grande variedade de microestruturas em solução aquosa, tais como: micelas esféricas, micelas tipo vírus e bicamadas. O entendimento da dinâmica de formação e transições entre as várias estruturas auto-organizadas é crítico para aplicações tecnológicas.

Em baixas concentrações, polímeros anfifílicos encontram-se não associados. Com o aumento da concentração uma auto-organização pode ocorrer, resultando na formação de agregados, tais como micelas. A concentração a partir da qual as micelas se formam é chamada de concentração micelar crítica (CMC). A concentração micelar crítica pode ser determinada através de mudanças bruscas de algumas propriedades físicas em solução, assim como, viscosidade, condutividade elétrica, tensão superficial e espalhamento de luz. Portanto, o objetivo desta etapa do trabalho é a determinação da concentração micelar crítica do polieletrólito em solução aquosa, assim como a forma e tamanho dos agregados formados, usando para este propósito a técnica de espalhamento de luz.

Para o propósito da determinação da CMC, foram realizadas medidas de intensidade de luz estática espalhada a 90° (I_{90°) de soluções aquosas de polieletrólito com diferentes concentrações (Figura 59). De acordo com esta figura a intensidade de luz estática espalhada aumenta suavemente até 0,0128 mg/mL e a partir desta concentração um aumento brusco é observado. A concentração a partir da qual ocorre essa mudança de comportamento (0,0128 mg/mL) foi assinalada com a CMC do sistema em estudo.

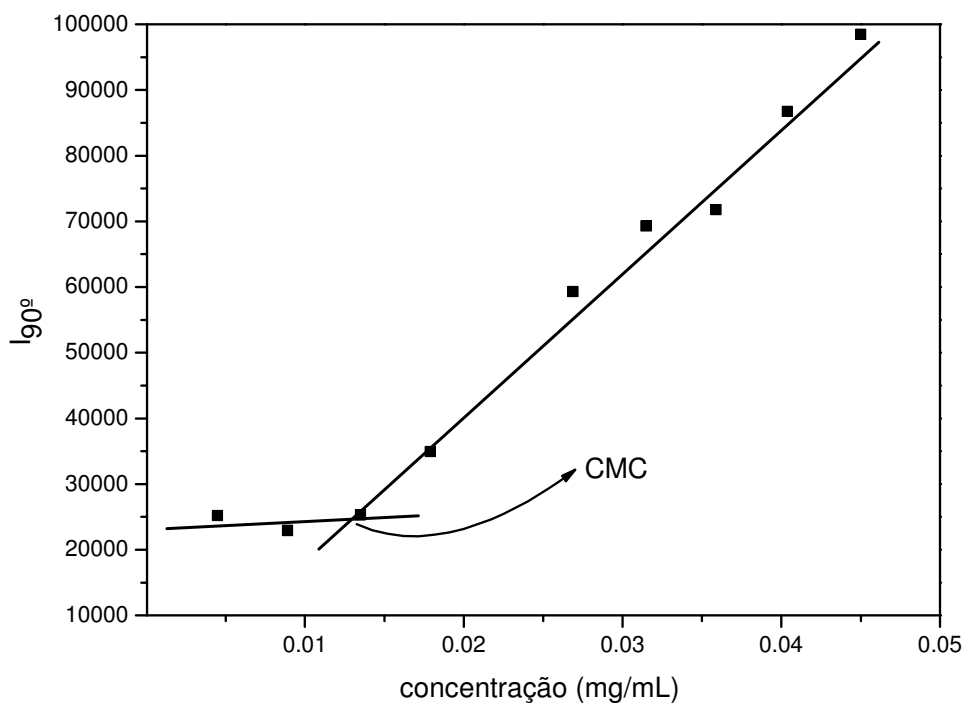


Figura 59: intensidade de luz estática espalhada a 90° (I_{90°) em função da concentração de soluções aquosas de polieletrólito

Muitos autores vêm utilizando a intensidade de luz estática espalhada para a determinação da CMC dos mais diversos sistemas.¹²⁵ No entanto, a técnica de espalhamento de luz ainda não é uma técnica consagrada para esta finalidade. Por este motivo, a CMC foi determinada também através de medidas de condutividade (σ), as quais foram obtidas através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

A condutividade elétrica é uma propriedade largamente empregada no estudo da interação de polímeros e/ou surfactantes iônicos.^{126, 127} Na Figura 60 é apresentado o diagrama de Nyquist obtido para a concentração 0,0449 mg/mL. Os diagramas de Nyquist obtidos para as outras concentrações são similares ao da Figura 60. A partir desses diagramas

foram determinadas as resistividades (ρ) de cada concentração e, posteriormente, calculadas as condutividades (σ) através da equação (36)

:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (36)$$

Na Figura 61 são apresentados os valores de condutividade calculados para cada uma das concentrações. O perfil da curva condutividade versus concentração de polieletrólito revelou duas regiões lineares conectadas por uma descontinuidade. Essa descontinuidade corresponde ao início do processo de micelização. A descontinuidade da curva se dá por volta da concentração 0,0126 mg/mL, a qual foi assinalada como a CMC. Os resultados obtidos indicam que os valores da CMC determinados através da intensidade de luz estática espalhada e condutividade apresentam boa concordância.

Em alguns trabalhos, o estudo condutividade versus concentração de diversos sistemas demonstrou a existência de três regiões lineares, ligadas por duas descontinuidades. Os autores atribuíram à primeira descontinuidade a concentração de agregação crítica, e a segunda a concentração de saturação do polímero.^{126,127} De acordo com a Figura 61 não foi observada uma segunda descontinuidade, sugerindo que a concentração de saturação é maior que a faixa de concentração usada neste experimento.

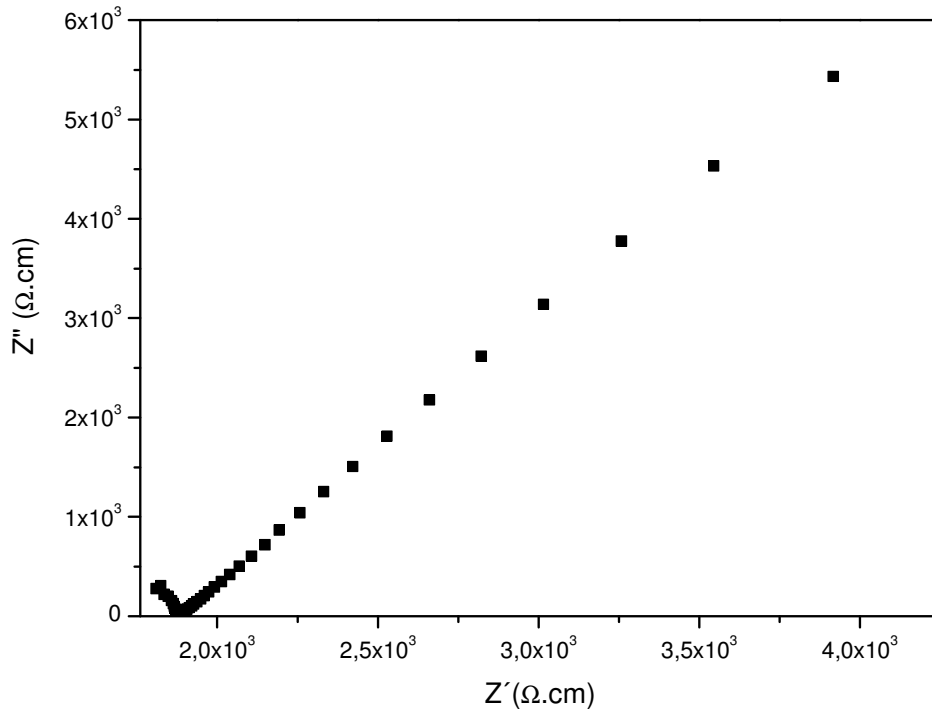


Figura 60: Diagrama de Nyquist obtido para solução aquosa de PE 0,0449 mg/mL

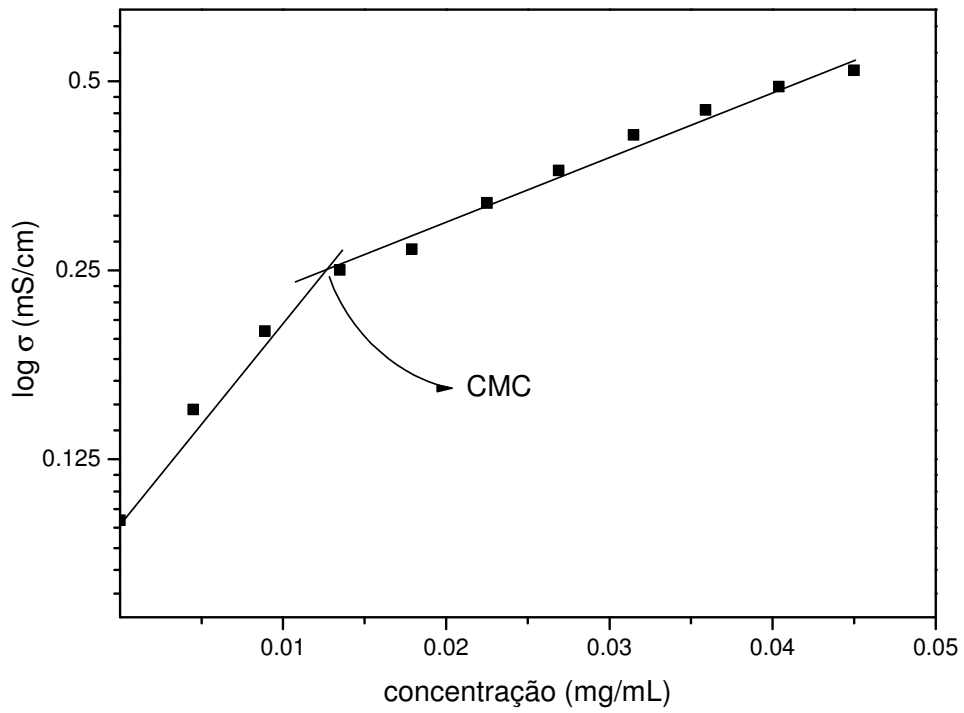


Figura 61: Log σ em função da concentração de polieletrólito.

Funções de correlação para soluções aquosas de polieletrólito com concentrações superiores a CMC foram obtidas através de experimentos de DLS. A Figura 62 apresenta funções de correlação normalizadas para a concentração 0,0449 mg/mL em diferentes ângulos. Na Figura 63 é mostrada a relação linear entre Γ e q^2 para as diferentes, a qual indica um processo difusional. O coeficiente de difusão à diluição infinita (Figura 64) é $2,78 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ e o R_h determinado a partir da equação de Stokes-Einstein é 77 nm.

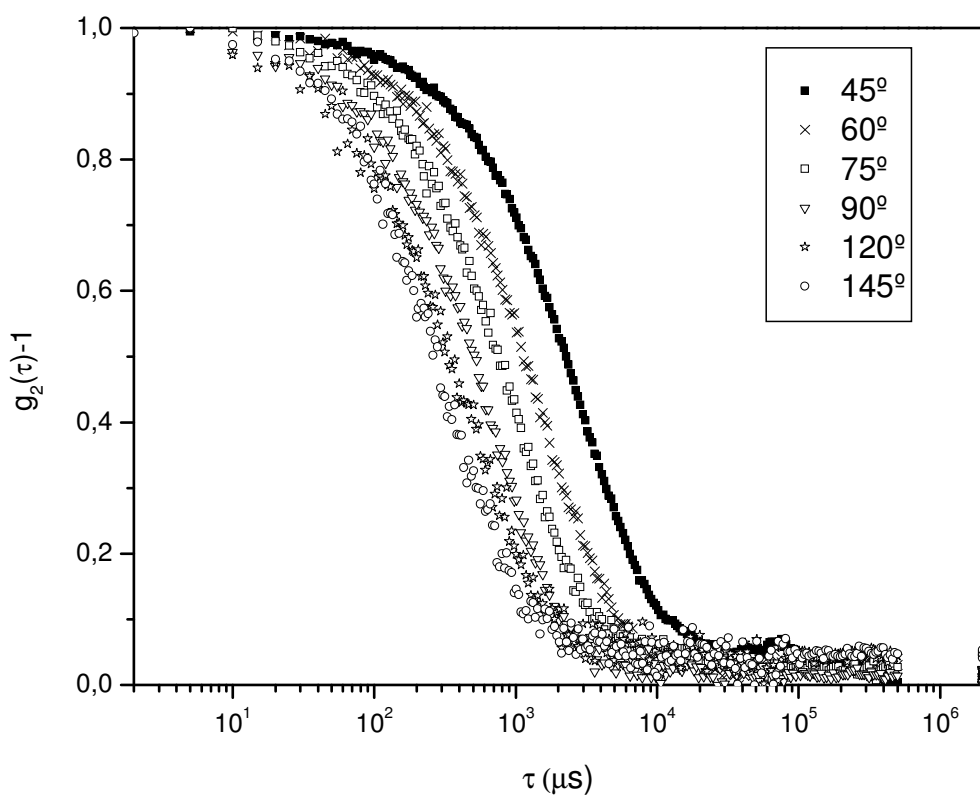


Figura 62: Funções de correlação normalizadas para solução aquosa de polieletrólito (0,0449 mg/mL)

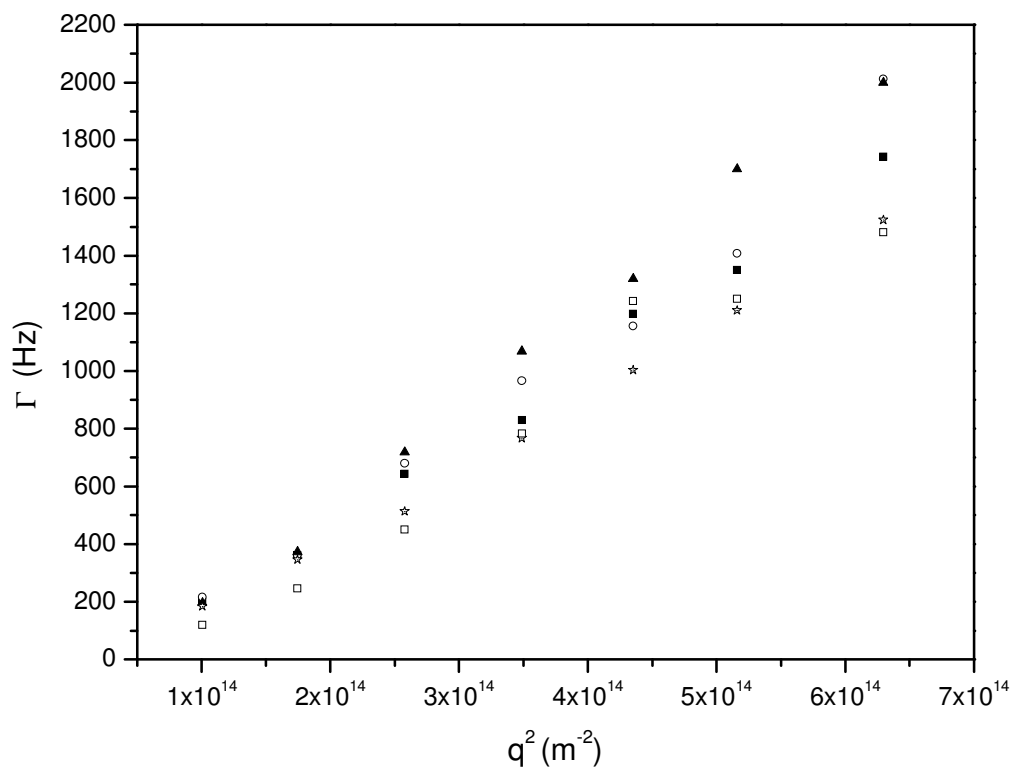


Figura 63: Relação linear entre Γ e q^2 para diferentes concentrações do polieletrólito

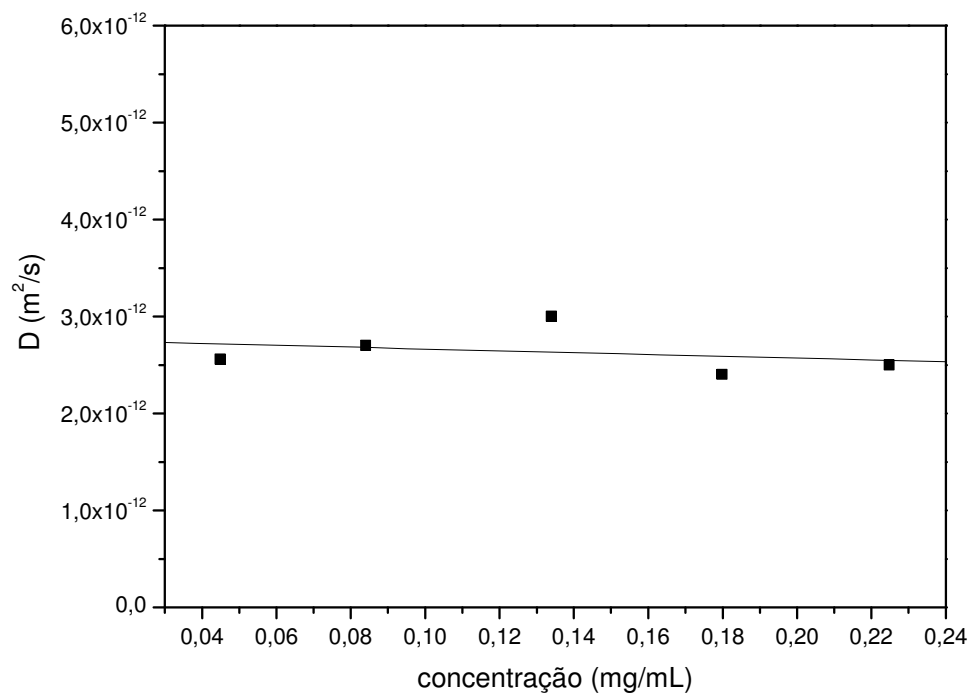


Figura 64: Coeficiente de difusão versus concentração de polieletrólito

Os valores do raio de giro determinados a partir do método da dissimetria para os sistemas investigados neste trabalho estão em pleno acordo com os obtidos através do gráfico de Zimm. Por isso para as amostras de polieletrólito somente o método da dissimetria foi usado. A Figura 65 apresenta o gráfico $d(\theta)$ versus $\cos(\theta)$ para a concentração 0,1335 mg/mL, cuja inclinação resulta em um R_g de 60,23 nm. A razão $\rho = \frac{R_g}{R_h}$ calculada é 0,78 sugerindo a formação de agregados esféricos (tais como micelas), já que o valor teórico de ρ para esferas homogêneas é cerca de 0,778.

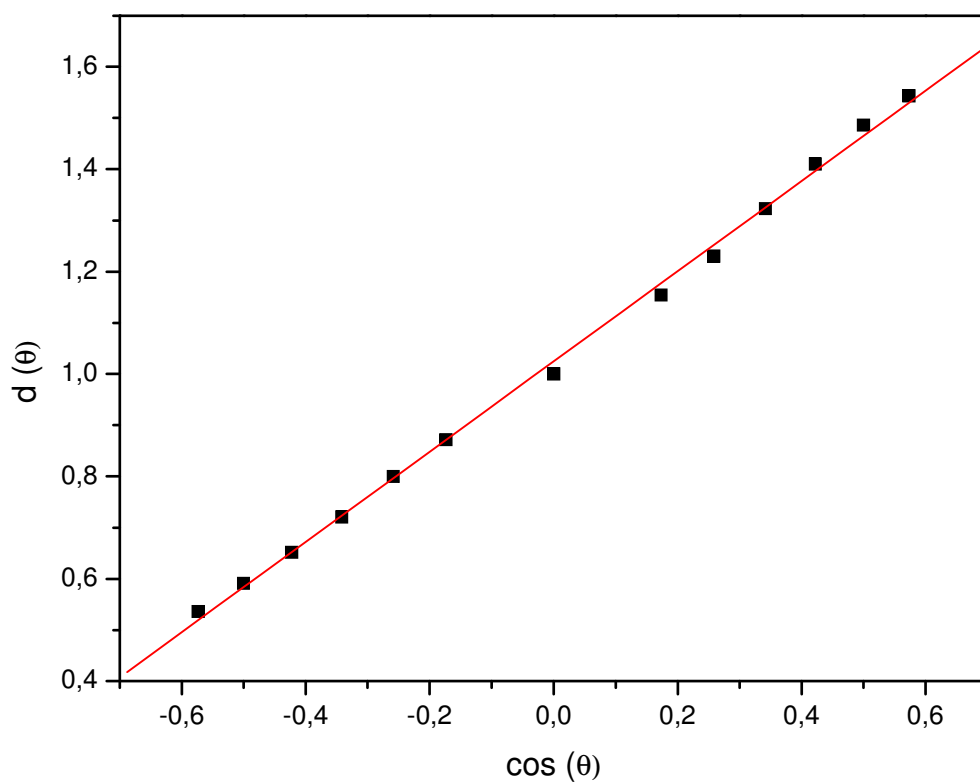


Figura 65: Gráfico $d(\theta)$ versus $\cos(\theta)$ para a concentração 0,1335 mg/mL de polieletrólito em água.

5.7.2. Eficiência do polieletrólito na remoção de cátions cúpricos

Materiais contendo metais possuem as mais diversas aplicações industriais como: manufatura de componentes eletrônicos, eletrodeposições e preparo de catalisadores. Estes materiais são sérios poluentes do solo e da água. A fim de prevenir a poluição ambiental, se faz necessário o desenvolvimento de novas metodologias e materiais adequados para a separação destes metais de águas contaminadas.

Com a finalidade de investigar possíveis aplicações do polieletrólito desenvolvido neste trabalho, foi testada a capacidade destes na remoção de íons cúpricos de soluções aquosas através da técnica de espectroscopia na região do UV-VIS. A capacidade de remoção de íons Cu^{+2} foi avaliada através da medida de absorbância de uma solução aquosa de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ de concentração 0,008 mol/L antes e após a adição de diferentes quantidades de polieletrólito. Quando o polieletrólito foi adicionado à solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ foi observado um descoramento da solução de cobre e a formação de um precipitado de coloração azul (Figura 66).



Figura 66: Solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ cobre antes (balão volumétrico) e após (cubeta) a adição de determinada quantidade de polieletrólito.

Inicialmente foi realizada uma varredura preliminar de uma solução aquosa de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,08 mol/L) e do polieletrólito (0,44 mg/mL) em uma faixa de comprimento de onda de $200 < \lambda < 900$ nm (Figura 67). Estas medidas foram realizadas a fim de determinar o λ_{max} de absorção das soluções de cobre, ou seja, o comprimento de onda a ser utilizado para a construção da curva de calibração. Além disso, verificar se a solução do polieletrólito não apresenta absorção na mesma faixa de comprimento de onda da solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. De acordo com a Figura 67, o pico máximo de absorção das soluções de cobre se dá em 808 nm e o polieletrólito não apresenta nenhuma absorção nessa região.

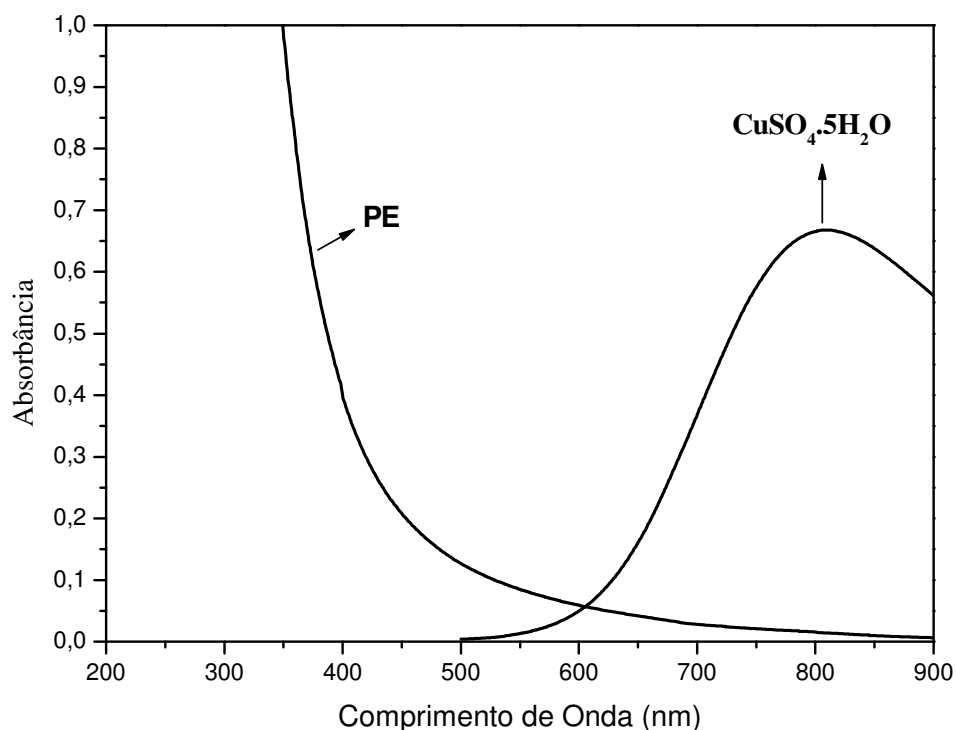


Figura 67: Espectros obtidos através da espectroscopia na região de UV-VIS de solução aquosa de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,08 mol/L) e do polieletrólito da amostra 1 (0,44 mg/mL) em uma faixa de comprimento de onda de $200 < \lambda < 900$ nm

A equação da reta obtida através da curva de calibração (Figura 68) e medidas de absorbância das soluções de cobre após a adição de polieletrólito permitiu a determinação da concentração final de íons cúpricos na solução. A Figura 69 mostra a concentração de íons cúpricos remanescentes de uma solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,008 mol/L após a adição de diferentes quantidades de polieletrólito. Com o aumento da quantidade de PE adicionado foi observado uma diminuição da concentração dos íons Cu^{+2} na solução, sendo que com 0,387 g

de polieletrólito cerca de 97% desses íons foram removidos. Os resultados obtidos indicam que para o polieletrólito produzido, 1g deste é capaz de remover 66 mg de Cu^{2+} .

Inúmeros trabalhos têm sido realizados com a finalidade de remover íons metálicos de soluções aquosas através da utilização de biomassa, num processo chamado de bioissorção. Nesse caso, a biomassa utilizada é chamada de bioissorvente. Existe uma grande variedade de biomassa utilizada como algas, fungos, bactérias e subprodutos agrícolas. No processo de bioissorção o bioissorvente no estado sólido é adicionado diretamente na solução contendo o metal. Após um determinado tempo, chamado tempo de contato, o sistema é filtrado e a concentração residual do metal é determinada. Jacinto e colaboradores investigaram a eficiência da alga *sargassum sp* e de um adsorvente comercial (carbono ativado granulado) na remoção de íons cúpricos de solução aquosa. Os resultados indicam que 1 g do bioissorvente pode remover uma quantidade máxima de 71 mg de Cu^{2+} , enquanto que o carbono ativado remove apenas 11,4 mg.¹²⁹ Em outro estudo utilizando a alga *Ascophyllum nodosum* foi constatado que a mesma pode remover uma quantidade máxima de 70 mg de Cu^{2+} por grama de bioissorvente.¹³⁰ Um estudo realizado com os fungos *cladosporium cladosporioides*, *gliomastix murorum* e *bjerkandera sp* mostrou que estes podem remover, respectivamente, uma quantidade de cobre de 7,74 mg/g, 9,01 mg/g e 12,08 mg/g.¹³¹

Reiznault et al produziram e caracterizaram um polieletrólito muito semelhante ao desenvolvido neste trabalho, só que o mesmo foi obtido a partir do óleo de girassol.¹²⁸ Analisando o espectro de infravermelho do precipitado polieletrólito-cobre e comparando o mesmo com o do polieletrólito puro os autores observaram que a banda característica do carboxilato de sódio se deslocou de 1558 cm^{-1} para 1618 cm^{-1} . A banda em 1618 cm^{-1} é característica do grupo carboxilato ligado ao íon metálico, confirmando a presença do cobre no precipitado.

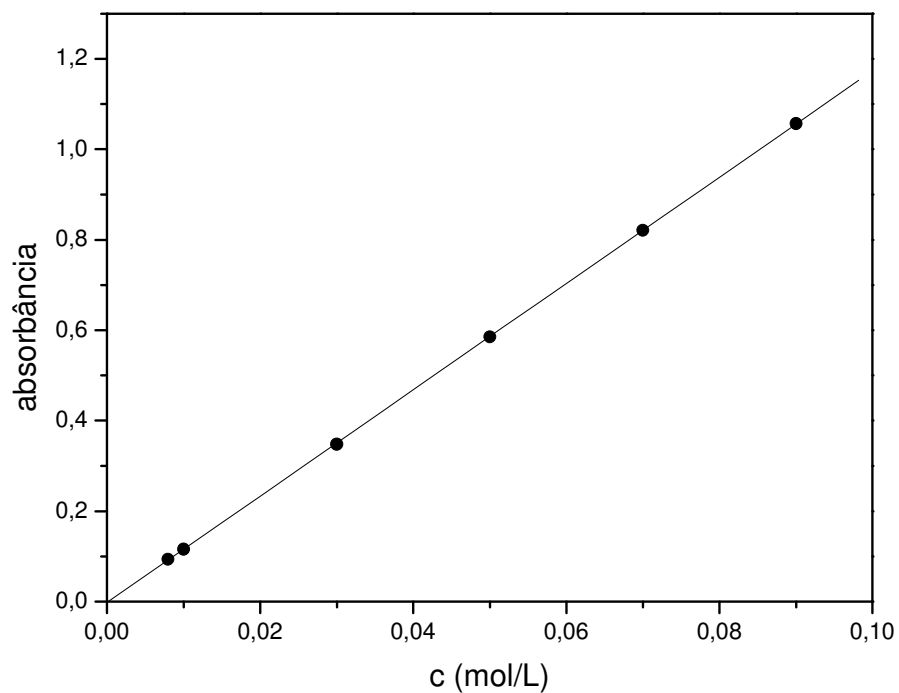


Figura 68: curva de calibração de soluções aquosas com diferentes concentrações de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

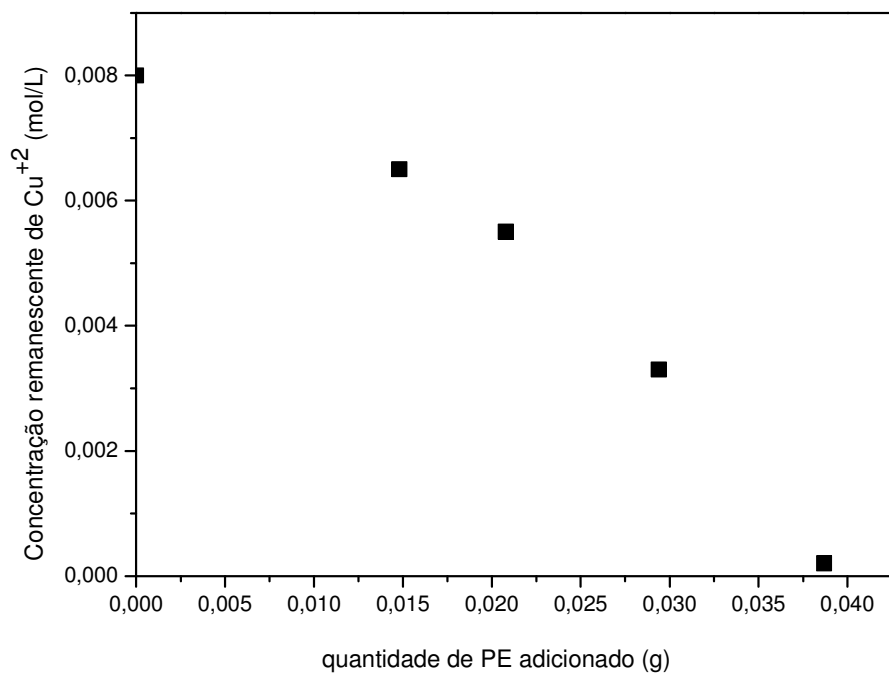


Figura 69: Concentração remanescente de Cu^{+2} em função da quantidade de PE adicionado

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram desenvolvidos materiais poliméricos a partir do ácido oleico e seu metil éster. Para isso, o ácido oleico e o oleato de metila foram epoxidados com ácido per fórmico gerado in situ. Os epóxidos produzidos foram polimerizados com o anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico e trietilamina. Em algumas reações uma pequena quantidade da resina tetrafuncional 1,4-butanodioldiglicidil éter foi adicionada.

◆ As reações de epoxidação do ácido oleico e oleato de metila com razão molar de 20/2/1 de H_2O_2 /ácido fórmico/duplas ligações em presença de tolueno permitiram obter materiais epoxidados com alta conversão (100%) e seletividade (93%).

◆ As reações de polimerização das amostras 1 e 3 (de acordo com a Tabela 7) foram seguidas por DSC, a fim de avaliação o processo de polimerização do ácido oleico epoxidado (AOE) e oleato de metila epoxidado (OME). Os resultados obtidos mostram que o sistema baseado no ácido oleico apresenta reatividade em menores temperaturas e possui menor energia de ativação do que o baseado no éster, sugerindo que o OME é menos reativo do que o AOE sob as mesmas condições.

◆ A análise da estrutura química dos materiais poliméricos produzidos foi conduzida através das técnicas de RMN de 1H e ^{13}C e FT-IR. De acordo com os resultados obtidos através dessas técnicas, o tempo e a temperatura de reação escolhidos permitiram a abertura de todos os anéis epoxidílicos presentes nas cadeias tanto do ácido quanto do éster epoxidados.

◆ As observações feitas a partir dos espectros de infravermelho e RMN de 1H e ^{13}C indicam a formação de oligoésteres ou poliésteres para as reações de polimerização envolvendo o ácido oleico epoxidado ou oleato de metila epoxidado com o anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico em presença de trietilamina. De acordo com os espectros de infravermelho, os polímeros obtidos a partir do AOE apresentam o estiramento da carbonila em 1719 cm^{-1} , provavelmente, devido a presença de ligações de hidrogênio entre as cadeias poliméricas.

◆ Segundo a análise térmica o produto obtido a partir do OME sem BDGE é caracterizado por uma T_g em aproximadamente -57°C e um pico endotérmico em -7°C . Com a adição da resina tetrafuncional a T_g e o pico endotérmico foram deslocados, respectivamente, para -45°C e $2,8^\circ\text{C}$. Já os preparados a partir do AOE com e sem BDGE são caracterizados por uma T_g em aproximadamente -14°C . A maior T_g para os polímeros preparados a partir do ácido em relação aos sintetizados a partir do éster pode ser atribuída à presença de ligações de hidrogênio, as quais restringem o movimento das cadeias poliméricas.

◆ O processo de degradação das quatro amostras segue um modelo em duas etapas. Os materiais relacionados ao AOE apresentaram maior estabilidade térmica do que os relacionados ao OME. A adição do BDGE deslocou os termogramas de TGA para maiores temperaturas de degradação, principalmente para os materiais preparados com o éster epoxidado.

◆ Polímeros produzidos a partir do ácido oleico epoxidado apresentaram resistividades mais elevadas do que os sintetizados a partir do éster epoxidado. Esses materiais possuem inclusive resistividades mais elevadas que polímeros termorrígidos baseados em resinas epóxi tetrafuncionais e anidrido.

◆ Os diagramas de Bode mostram que a resistividade varia de $1,2 \times 10^8$ - $4,9 \times 10^8 \Omega\text{cm}$ para os materiais obtidos a partir do oleato de metila e de 850×10^8 - $1600 \times 10^8 \Omega\text{cm}$ para os produzidos a partir do ácido oleico. Já a capacitância varia, respectivamente, de 1,7-11 pF/cm e 0,36-0,49 pF/cm. A adição do BDGE aumentou os valores de resistividade. Já a capacitância teve um aumento considerável somente para as amostras produzidas com o ácido epoxidado.

◆ De acordo com o espalhamento de luz os produtos obtidos a partir AOE sem BDGE são caracterizados por agregação e M_w aproximadamente $1,98 \times 10^5 \text{ g/mol}$. A agregação é evidenciada pela presença de dois modos nos experimentos de DLS com $R_h = 5$ -169 nm. As amostras com adição de BDGE tanto para o AOE e OME resultaram macromoléculas com M_w maior que $1,71 \times 10^5 \text{ g/mol}$, no entanto nenhuma agregação dessas macromoléculas foi

observada. Ambos os produtos apresentaram dimensões relativamente pequenas e conformação de novelo aleatório em acetona.

◆ Comparando os resultados de espalhamento de luz obtidos para as amostras 1 e 2 pode-se dizer que a adição da resina BDGE provocou um aumento de M_w para os materiais obtidos a partir do OME. No caso da amostra 4 não foi possível inferir se houve aumento da massa molar devido à adição de BDGE. Isto se dá, pois a amostra 3 que serviria como parâmetro de comparação apresentou processos de agregação e, assim, o M_w determinado é representativo de agregados e não de uma cadeia polimérica isolada.

◆ Polieletrólitos foram sintetizados a partir da saponificação da amostra 3 com solução aquosa de hidróxido de potássio. O polímero utilizado como material de partida é completamente solúvel em solventes orgânicos e totalmente insolúvel em água. Já o produto obtido a partir da saponificação da amostra 3 é solúvel em água e insolúvel em solventes orgânicos. Contudo, as reações de saponificação foram confirmadas através da análise de FTIR, devido ao aparecimento das bandas em 1567 cm^{-1} e 1403 cm^{-1} . Essas bandas estão relacionadas, respectivamente, com as deformações axial assimétrica e simétrica do carboxilato de potássio.

◆ A concentração micelar crítica de soluções aquosas de polieletrólito foi determinada através da intensidade de luz estática espalhada, a qual é uma técnica pouco utilizada para este propósito, e medidas de condutividade. Os valores de CMC encontrados foram, respectivamente, $0,0128\text{ mg/mL}$ e $0,0126\text{ mg/mL}$. Esses valores indicam boa concordância entre ambas as técnicas.

◆ A forma e o tamanho dos agregados de polieletrólito em solução aquosa foram obtidos através das técnicas de espalhamento de luz. Assim, os valores dos raios de giro e hidrodinâmico são, respectivamente, $R_g=60,62\text{ nm}$ e $R_h=77\text{ nm}$. A razão $\rho = \frac{R_g}{R_h}$ calculada é $0,78$ sugerindo a formação de agregados esféricos (tais como micelas), já que o valor teórico de ρ para esferas homogêneas é cerca de $0,778$.

◆ As medidas de UV-VIS indicam uma diminuição da concentração final de íons cúpricos de uma solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,008 mol/L após a adição de diferentes quantidades de polieletrólito. Com o aumento da quantidade de PE adicionado foi observado uma diminuição da concentração dos íons Cu^{+2} na solução, sendo que com 0,387 g de polieletrólito cerca de 97% desses íons foram removidos. Os resultados obtidos indicam que para o polieletrólito produzido, 1g deste é capaz de remover 66 mg de Cu^{+2} . Este resultado está de acordo com o trabalho de outros pesquisadores, os quais utilizaram biomassa para a remoção íons cúpricos de solução aquosa.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Güner, F.S.; Yagci, Y.; Erciyes, A.T.; Prog. Polym. Sci. 2006, 31, 633.
2. Sharma, V.; Kundu P.P.; Prog. Polym. Sci. 2006, 31, 983.
3. Lathi, P.S.; Mattiasson, B.; Appl. Catal. B: Environ. 2007, 69, 207.
4. Bunker, S.P.; Wool, R.P.; J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2002, 40, 451.
5. Meneghetti, S.M.P.; Souza, R.F.; Monteiro, A.L.; Souza, M.O.; Prog. Org. Coat. **1998**, 33, 219.
6. Güler, O.K., Güner, F.S.; Erciyes, A.T.; Prog. Org. Coat. 2004, 51, 365.
7. Mallégol, J.; Lemaire, J.; Gardette, J.; Prog. Org. Coat. 2000, 39, 107.
8. Aydın, S.; Akçay, H.; Özkan E.; Güner, F.S.; Y.; Erciyes, A.T.; Prog. Org. Coat. 2004, 51, 273.
9. Lu, J.; Khot, S.; Wool, R.P.; Polym. 2005, 46, 71.
10. Bakare, O.; Pavithran, C.; Okieimen, F.E.; Pillai, C.K.S.; J. Appl. Polym. Sci. 2006, 100, 3748.
11. Dutta, N.; Karak, N.; Dolui, S.K.; Prog. Org. Coat. 2004, 49, 146.
12. Ogunniyi, D.S.; Odetoye, T.R.; Bioresour. Technol. 2008, 99, 1300.
13. Akintayo, C.O.; Adebowale, K.O.; Prog. Org. Coat. **2004**, 50, 138.
14. Chen, D.S.; Jones, F.N.; J. Technol. 1988, 60, 756.
15. Kangas, L.S.; Jones, F.N.; J. Technol. 1987, 59, 89.
16. Kangas, L.S.; Jones, F.N.; J. Technol. 1987, 59, 99.
17. Reiznautt, Q.B.; Garcia, I.T.S.; Samios, D.; Mat. Sci. Eng. C. 2009, doi:10.1016/j.msec.2009.05.021.
18. Martini, D.D.; Braga, B.A.; Samios, D.; Polym. 2009, 50, 2919.
19. Guo, A.; Javni, I.; Petrovic, Z.S.; J. Appl. Polym. Sci. 2000, 77, 467.
20. Javni, I.; Petrovic, Z.S.; Guo, A.; J. Appl. Polym. Sci. 2000, 77, 1723
21. Guo, A.; Cho, Y.; Petrovic, Z.S.; J. Polym. Sci. Part A. 2000, 38, 3900.
22. Zlatanovic, A.; Lava, C.; Wei, Z.; Petrovic, Z.S.; J. Polym. Sci. Part B. 2004, 42, 809.
23. Yeganeh, H.; Hojati-Talemi P.; Polym. Degrad. Stab. 2007, 92, 480.
24. Athawale, V.; Kolekar, S.; Eur. Polym. J. **1998**, 34, 1447.
25. Pattnaik, T.; Nayak, P.L.; Lenka, S.; Mohanty, S.; Rao, K.K.; *Thermochim. Acta* **1994**, 240, 235.
26. Pattnaik, T.; Nayak, P.L.; J. Macromol. Sci: Pure Appl. Chem. **1994**, A31, 447.
27. Patel, M.; Suthar, B.; J. Appl. Polym. Sci. **1987**, 34, 2037.
28. Lu, Y.S.; Larock, R.C.; Biomacromoles **2007**, 8, 3108–3114.

29. Kong, X.; Narine, S.S.; *Biomacromoles* **2008**, *9*, 221.
30. Hojabri, L.; Kong, X.; Narine, S.S.; *Biomacromoles* **2009**, *10*, 884.
31. Hewitt, D.H.; Armitage, F.; *J. Oil Colour Chem. Assoc.* **1946**, *29*, 109.
32. Badrinarayanan, P.; Lu Y.S.; Larock, R.C.; Kessler, M.R.; *J. Appl. Polym.Sci.* **2009**, *113*, 1042.
33. Lu, Y.S.; Larock, R.C.; *CHEMSUSCHEM* **2009**, *2*, 136.
34. Sharma, V. ; Banait, J.S. ; Larock, R.C. ; Kundu, P.P.; *Express Polymer Letters* **2008**, *2*, 265.
35. Li, F.; Hanson, M.V.; Larock, R.C.; *Polym.* **2001**, *42*, 1567.
36. Li, F.; Larock, R.C.; *J. Appl. Polym.Sci.* **2000**, *78*,1044.
37. Li, F.; Larock, R.C.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Phys.* **2000**, *38*, 2721.
38. Li, F.; Larock, R.C.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Phys.* **2001**, *39*, 60.
40. Li, F.; Larock, R.C.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *80*, 658.
41. Li, F.; Larock, R.C., *J. Polym. Environ.* **2002**, *10*, 59.
42. Li, F.; Hasjim, J.; Larock, R.C.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *90*, 1830.
43. Li, F.; Marks, D.; Larock, R.C.; Otaigbe, J.U. ; *Polym.* **2000**, *41*, 7925.
44. Li, F.; Larock, R.C.; *Polym. Adv. Technol.* **2002**, *13*, 436.
45. Li, F.; Larock, R.C.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *84*, 1533.
46. Andjelkovi, D.D.; Valverde, Marlen.; Henna, P.; Li, F.; Larock, R.C.; *Polym.* **2005**, *46*, 9674.
47. Li, F.K; Larock, R.C.; *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 1018.
48. Goud, V.V.; Patwardhan, S.D.; Dinda, S.; Pradhan, N.C.; *Chemical Engineering Science* **2007**, *62*, 4065.
49. Rios, L.A.; Weckes, P.; Schuster, H.; Hoelderich, W.F.; *Journal of Catalysis* **2005**, *232*, 19.
50. Piazza, J.G.; Nuñez, A.; Foglia, T.A.; *J. Mol. Cat. B: Enzyme* **2003**, *21*, 143.
51. Gan, L.H.; Goh, S.H.; Ool, K.S.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1992**, *69*, 347.
52. Campanella, A.; Baltanás, M.A.; *Chemical Engineering Journal* **2006**,*118*, 141.
53. Rangarajan, B.; Havey, A.; Grulke, E.A.; Culnan, P.D.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1995**, *72*, 1161.
54. Du, G.; Tekin, A.; Hammond, E.G.; Woo, L.K.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2004**, *81*, 477.
55. Schmitz, W.R.; Wallace, J.G.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1954**, *31*, 363.
56. Warwel, S.; Klaas, M.R.; *J. Mol. Cat. B: Enzyme* **1995**, *1*, 29.
57. Bouh, A.O.; Espenson, J.H.; *J. Mol. Cat. B: Chemical* **2003**, *200*, 43.

58. Herrmann, W.A.; Fischer, R.W.; Marz, D.W.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1638.
59. Adam, W.; Mitchell, C.M.; *Ibid.* **1996**, 35, 533.
60. Marks, D.W.; Larock, R.C.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2002**, 79, 65.
61. Gerbase, A.E.; Gregório, J.R.; Martinelli, M.; Brazil, M.C.; Mendes, A.N.F.; *Ibid.* **2002**, 79, 179.
62. Rudolph, J.; Reddy, K.L.; Chiang, J.P.; Sharpless, K.B.; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6189.
63. Herrmann, W.A.; Kratzer, R.M.; Ding, H.; *J. Organomet. Chem.* 1998, 555, 293.
64. Adolfsson, H.; Converso, A.; Sharpless, K.B.; *Tetrahedron Letters* **1999**, 40, 3991.
65. Wang, W.D.; Espenson, J.H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1335.
66. Fischer, R.F.; *J. Polym. Sci.* **1960**, 44, 15.
67. Costa, A.P.O.; Monteavaro, L.L.; Petzhold, C.; Samios, D.; Gerbase, A.E.; Silva, E.O.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2005**, 82, 365.
68. Rosch, J.; Mulhaupt, R.; *Polymer Bulletin* **1993**, 31, 679.
69. Amass, A. J.; *Compr. Polym. Sci.* **1989**, 4, 109.
70. Mol, J. C.; *J. Mol. Catal.* **1982**, 15, 35.
71. Grubbs, R. H.; Tumas, W.; *Science* **1989**, 243, 907.
72. Sandford, M. S.; Love, J. A.; Grubbs, R. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6543.
73. Lynn, D.; Kanaoka, S.; Grubbs, R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 784.
74. Wagener, K.B.; Nel, J.G.; Konzelman, J.; Boncella, J.M.; *Macromolecules* **1990**, 23, 5155.
75. Erhan, S.Z.; Bagby, M.O.; Nelsen, T.C.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1997**, 74, 703.
76. Refvik, M.D.; Larock, R.C.; Tian, Q.; *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **1999**, 76, 93.
77. Refvik, M.D.; Larock, R.C.; *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **1999**, 76, 99.
78. Larock, R.C.; Tian, Q.; *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **2002**, 79, 479.
79. Warwel, S.; Bruse, F.; Demes, C.; Kunz, M.; Klaas, M.R.G.; *Chemosphere* 2001, 43, 39.
80. Quirino, R.L.; Larock R.C.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, 112, 2033.
81. O'Donnell, A.; Dweib, M.A., Wool, R.P.; *Composites Science and Technology* **2004**, 64, 1135.
82. Dweib, M.A., Hu, B.; O'Donnell, A.; Shenton, H.W.; Wool, R.P.; *Composite Structures* **2004**, 63, 147.
83. Husić, S.; Javni, I.; Petrović, Z.S.; *Composites Science and Technology* **2005**, 65, 19.
84. Campanella, A.; Baltanás, M.A., *Chem. Eng. J.* 2006, 118, 141.
85. Nicolau, A.; Nucci A.M.; Martini, E.M.A.; Samios, D.; *European Polymer Journal* **2007**, 43, 2708.

86. Nucci A.M.; Nicolau, A.; Martini, E.M.A.; Samios, D.; *European Polymer Journal* 2006, 42, 195.
87. Demus, D.; Gray, G.W.; Spiess, H-W.; Vil, V.; *Handbook of liquid crystals*; Wiley-VCH: Nova York, 1998.
88. Pecora, R.; Berne, B.J.; *Dynamic light scattering with applications to chemistry, Biology and Physics.*; Dover Publications, Inc: Nova York, 2000.
89. Pecora, R.; *Dynamic light scattering. Applications of photon correlation spectroscopy*; Plenum Press: Nova York, 1985.
90. Zimm, B.H.; *The journal of Chemical Physics* **1948**, 16, 12.
91. Aerts, H.A.J.; Jacobs, P.A.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2004**, 81, 841.
92. Brasil, M.C.; Estudos Comparativos de Sistemas de Epoxidação do Óleo de soja; Dissertação de Mestrado. UFRGS, 2000.
93. Miyake, Y.; Yokomizo, K.; Matsuzaki, N.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1988**, 75, 15.
94. Feltzin, J.; Barsh, M.K. *Macrom. Sci-Chem.* **1969**, 3, 261.
95. Tanaka, Y.; Kakiuchi, H.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Phys.* **1964**, 2, 3405.
96. Matejka, L; Lovy, J; Pokorni, S.; Bouchol, K.; *J. Polym. Sci. Part B.* **1983**, 21, 2873.
97. Boquillon, N.; Fringant, C.; *Polymer* **2000**, 41, 8603.
98. Miranda, M.I.G.; Tomedi, C.; Bica, C.I.D.; Samios, D.; *Polymer* **1997**, 38, 1017.
99. Pielichowska, K.; Głowinkowski, S.; Lekki, J.; Biniaś, D.; Jenczyk, J.; *European Polymer Journal* **2008**, 44, 3344.
100. Sharma, B.K.; Liu, Z.; Adhvaryu, A.; Erham, S.Z.; *J. Agric. Food Chem.* **2008**, 56, 3049.
101. Arrieta, N.S.; Ilarduya, A.M.; Alla, A.; *European Polymer Journal* **2005**, 41, 1493.
102. Boyko, V.; Burchard, W.; Richter, S.; Arndt, K.F.; *Langmuir* **2007**, 23, 776.
103. Rangelov, S.; Trzebicka, B.; Jamroz-Piegza, M.; Dworak, A.; *J. Phys. Chem. B.* **2007**, 111, 11127.
104. Wang, Q.; Huang, X.; Nakamura, A.; Burchard, W.; Hallett, F.R.; *Carbohydrate Research* **2005**, 340, 2637.
105. Kazakov, S.V., Galaev, I.Y.; Mattiasson, B.; *International Journal of Thermophysics* **2002**, 23, 161.
106. Rivas, B.L.; Pereira, E.D.; Horta, A.; Renamayor, C.S.; *European Polymer Journal* **2004**, 40, 203.
107. Wang, X.; Lai, G.; Jiang, Z.; Zhang, Y.; *European polymer Journal* **2006**, 42, 286.
108. Dai, S.; Tam, K.C.; Jenkins, R.D.; *European polymer Journal* **2000**, 36, 2671.
109. Hellweg, T.; Eimer, W.; *Colloids and Surfaces A* 1998, 136, 97.

110. Hong, P.; Chou, C.; He, C.; *Polymer* **2001**, 42, 6105.
111. Schweins, R.; Hollmann, J.; Huber, K.; *Polymer* **2003**, 44, 7131.
112. Negadi, Amina.; Duval, Michel.; Benmouna, Mustapha.; *Polymer Bulletin* **1999**, 43, 261.
113. Ying, Q.; Chu, B.; *Macromolecules*, **1987**, 20, 362.
114. Bercea, M.; Ioan, C.; Ioan, S.; Simionescu, C.I.; *Prog. Polym. Sci.* **1999**, 24, 379.
115. Brown, W.; Nicolai, T.; *Colloid. Polym. Sci.* **1990**, 268, 977.
116. Brown, W.; *Light Scattering, Principles and Development*; Clarendon Press: Oxford, 1994.
117. Pereira-Lachataignerais, J.; Panizza, P.; Courbin, L.; Rouch, J.; L'opez, O.; *Chemistry and Physics of Lipids* **2006**, 140, 88.
118. Slark, A.T.; *Polymer* **1997**, 38, 4477.
119. Jenekhe, S.A.; Roberts, M.; *Macromolecules* **1993**, 26, 4981.
120. Brandrup, J.; Immergut, E.H.; *Handbook of Polymers*; New York: John Wiley, 1989.
121. Mijovic, J.; Yee, C.F.W.; *Macromolecules* **1994**, 25, 7287.
122. Bellucci, F.; Valentino, M.; Monetta, T.; Nicodemo, L.; Kenny, J.; Nicolais, L.; Mijovic, J.; *J. Polym. Sci. Part B.* **1994**, 32, 2519.
123. Lynch, M.L.; Wireko, F.; Tarek, M.; Klein, M.; *J. Phys. Chem. B.* **2001**, 105, 552.
124. Capelle, H.A.; Britcher, L.G.; Morris, Gayle E.; *Journal of Colloid and Interface Science* **2003**, 268, 293.
125. Nogueira, J.M.F.; Castanho, M.A.R.B.; *Colloids and Surfaces A* **2001**, 191, 263.
126. Xia, j.; Dublin, P.L.; Kim, Y.J.; *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 6805.
127. Chari, K.J.; *Colloids Interface Science* **1992**, 151, 294.
128. Reiznautt, Q.B.; *Oligômeros de Esters e Poliésteres Derivados de Epóxi-ésteres do Óleo de Girassol: Preparação e Caracterização Química e Físico-química*; Dissertação de Mestrado. UFRGS, 2008.
129. Jacinto, M.L.J.A.J.; David, C.P.C.; Perez, T.R.; De Jesus, B.R.; *Ecological Engineering* **2009**, 35, 856.
130. Freitas, A.; Matos, C.D.; Boaventura, R.; *Journal of Hazardous Materials* **2009**, doi:10.1016/j.jhazmat.2009.01.001.
131. Li, X.; Xu, Q.; Han, G.; Chen, Z.; He, X.; Tian, X.; *Journal of Hazardous Materials* **2009**, 165, 469.

