

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

ESTUDO DO PROCESSO E DOS PRODUTOS DA POLIMERIZAÇÃO DE BIODIESEL  
DO ÓLEO DE SOJA COM ANIDRIDO FTÁLICO E 2-METIL-IMIDAZOL UTILIZANDO  
BIODIESEL COMO SOLVENTE

MIRIAM BECKER DA ROZA COSTA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

PORTO ALEGRE

2011

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

MIRIAM BECKER DA ROZA COSTA

ESTUDO DO PROCESSO E DOS PRODUTOS DA POLIMERIZAÇÃO DE BIODIESEL  
DO ÓLEO DE SOJA COM ANDRIDO FTÁLICO E 2-METIL-IMIDAZOL UTILIZANDO  
BODIESEL COMO SOLVENTE

Dissertação apresentada como requisito parcial para a  
obtenção do grau de Mestre em Química

Prof. Dr. Dimitrios Samios  
Orientador

Porto Alegre, novembro de 2011

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

**Comissão Examinadora:**

Prof. Dr. Ricardo Cunha Michel (Instituto de Química-UFRJ)

Prof. Dr. Dennis Russowsky (Instituto de Química-UFRGS)

Prof. Dr. Ricardo Vinicius Bof de Oliveira (Instituto de Química-UFRGS)

Prof. Dr. Dimitrios Samios (Orientador)

*Para meus pais e  
meu esposo, com amor e gratidão*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado força e saúde para cumprir mais uma etapa em minha vida;

À minha família por tudo, por estar sempre ao meu lado em todos os momentos. Em especial aos meus pais, pela imensa dedicação e por serem um exemplo de vida;

Ao meu esposo, Rodrigo Costa, por toda a paciência, pelo amor, apoio, incentivo, companheirismo e principalmente pelo carinho sempre;

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

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

Aos professores da banca de defesa de dissertação pelas discussões;

Ao Luiz Angeloni e ao Rafael Guzatto pelos auxílios em laboratório e amizade;

À Yasmine Micheletto e Quelen Reiznautt pela amizade e convívio;

A todos os colegas do laboratório LINDIM pela convivência, amizade e colaboração.

## TRABALHOS GERADOS A PARTIR DOS RESULTADOS DESCRITOS NA DISSERTAÇÃO

- M.B. da Roza, L.M. Angeloni, D. Samios, Synthesis and characterization of polymeric structures obtained from the methyl esters from soybean oil using methyl esters as a solvent. In: XII International Macromolecular Colloquium, 2010, Gramado/RS.

- L. M. Angeloni, M.B. da Roza, D.Samios, Síntese e caracterização de estruturas poliméricas obtidas a partir do biodiesel do óleo de soja utilizando biodiesel como solvente. 33° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010. Águas de Lindóia/SP.

- M.B. da Roza, A. Nicolau, P. N. Sidou, L. M. Angeloni, D. Samios, Kinetic study of the polymerization reaction of epoxidized biodiesel using biodiesel as a solvent. 3<sup>rd</sup> French Brazilian Meeting on Polymers, 2011, Florianópolis/SC.

- M.B. da Roza, L.M. Angeloni, A.Nicolau, D.Samios, The polymerization process of epoxidized biodiesel with dicarboxylic anhydride. 22<sup>nd</sup> Thermodynamics, 2011. Atenas/Grécia.

- M.B.da Roza, A. Nicolau, D. Samios, Estudo cinético e termodinâmico da polimerização de biodiesel epoxidado de óleo de soja usando biodiesel como solvente. 11° Congresso Brasileiro de Polímeros, 2011, Campos do Jordão, SP.

## ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS .....	IX
LISTA DE TABELAS .....	XI
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES .....	XII
RESUMO .....	XV
ABSTRACT .....	XVI
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1. OBJETIVO GERAL .....	3
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1. COMPOSIÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS.....	4
3.2. REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO .....	6
3.2.1. Classificação quanto à estrutura e composição de polímeros.....	6
3.2.2. Classificação quanto ao mecanismo de polimerização.....	8
3.3. POLÍMEROS A PARTIR DE ÓLEOS VEGETAIS .....	11
3.3.1. Reações de epoxidação .....	17
3.3.2. Reações de polimerização utilizando solvente .....	18
3.4. REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	19
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	21
4.1. MATERIAIS UTILIZADOS .....	21
4.2. REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	22
4.3. REAÇÕES DE EPOXIDAÇÃO .....	23
4.4. SÍNTESE DOS POLÍMEROS .....	25
4.5. ESTUDO DO GRAU DE INCHAMENTO .....	26
4.6. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	27
4.6.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de <sup>1</sup> H.....	27
4.6.2. Calorimetria Exploratória Diferencial .....	27
4.6.3. Análise Termogravimétrica .....	28
4.6.4. Ensaio de Tensão-Deformação.....	28
4.6.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	31
5.1. ANÁLISE DA ESTRUTURA QUÍMICA DO ÓLEO DE SOJA .....	31

5.2. ANÁLISE DA ESTRUTURA QUÍMICA DOS METIL-ÉSTERES .....	32
5.3. ANÁLISE DA ESTRUTURA QUÍMICA DOS METIL-ÉSTERES EPOXIDADOS..	34
5.4. AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE CURA DO SISTEMA MEE/AF/2MI.....	36
5.4.1. Determinação da região de gelificação e pré-gelificação do sistema MEE/AF/2MI na ausência de BD como solvente através da teoria de Flory .....	36
5.4.2. Determinação da composição estequiométrica experimental do sistema MEE/AF/2-MI na ausência de BD como solvente através da técnica de DSC.....	40
5.4.3. Avaliação do processo de cura do sistema MEE/AF/2MI utilizando BD como solvente.....	42
5.5. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS POLÍMEROS .....	53
5.5.1. Estudo de inchamento .....	54
5.5.2. Estudo das propriedades térmicas – DSC .....	55
5.5.3. Estudo das propriedades térmicas – TGA.....	57
5.5.4. Estudo das propriedades mecânicas.....	64
5.5.5. Microscopia Eletrônica de Varredura .....	66
6 CONCLUSÕES.....	69
7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS .....	71



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Sistema celular de produção de PHA. ....	13
Figura 2 – Foto da primeira etapa da reação de transesterificação do óleo de soja. ....	23
Figura 3 – Foto da reação de epoxidação de metil-ésteres do óleo de soja.....	24
Figura 4 – Foto da reação de polimerização de metil-ésteres epoxidados (MEE) em presença de anidrido ftálico (AF) e 2-metil-imidazol (2MI).....	26
Figura 5 – Curva de tensão-deformação por compressão plana de PET.....	29
Figura 6 – a) Corpo de prova com as coordenadas de deformação: X – Direção de Fluxo (FD), Y – Direção Transversal (TD) e Z – Direção de Compressão (CD); b) Porta-amostra utilizado nos ensaios de compressão. ....	30
Figura 7 – Espectro de RMN <sup>1</sup> H do óleo de soja. ....	31
Figura 8 – Fragmento do triglicerídeo.....	32
Figura 9 – Espectros de RMN <sup>1</sup> H de metil-ésteres derivados do óleo de soja. ....	33
Figura 10 – Espectro de RMN <sup>1</sup> H dos metil-ésteres epoxidados derivados do óleo de soja. ..	35
Figura 11 – Representação esquemática das etapas de uma reação de cura .....	37
Figura 12 – Comportamento teórico, segundo Flory, da gelificação em função da fração molar de epóxi com identificação das regiões da gelificação e pré-gelificação para um polímero com f=2,6 e g=2. ....	40
Figura 13 - Fluxo de calor durante a reação (W/g) em função da temperatura (°C) para a reação da amostra D. ....	41
Figura 14 – Entalpias de polimerização ( $\Delta H$ ) em função da fração molar de $X_{MEE}$ .....	42
Figura 15 – Fluxo de calor em função da temperatura das amostras: a) A(100/0), b) A(90/10), c) A(80/20), d) A(70/30), e) A(60/40), f) A(50/50), g) A(40/60), h) A(30/70), i) A(20/80) e j) A(90/10). ....	45
Figura 16 – Entalpia de polimerização em função da percentagem de mistura reacional MR.46	
Figura 17 – $\ln k$ versus $1/T$ das amostras: a) A(100/0), b) A(90/10), c) A(80/20), d) A(70/30), e) A(60/40), f) A(50/50), g) A(40/60), h) A(30/70), i) A(20/80) e j) A(10/90).....	50
Figura 18 – Gráfico de $\ln A$ versus $E_a$ que mostra o efeito da compensação cinética para as reações de polimerização dos sistemas estudados.....	52
Figura 19 – Unidade monomérica proposta para os polímeros sintetizados.....	54
Figura 20 - Grau de inchamento das amostras frente ao THF. ....	55
Figura 21 – Termogramas de DSC para as amostras sintetizadas.....	56

Figura 22 – T <sub>2</sub> em função da percentagem de BD adicionado como solvente.....	57
Figura 23 – Análise termogravimétrica da A(50/50) com apenas uma corrida de aquecimento. .....	58
Figura 24 – Curvas da análise termogravimétrica (TG) das amostras. ....	59
Figura 25 – Derivada da curva termogravimétrica (DTG) em relação a temperatura das amostras.....	59
Figura 26 – Análise termogravimétrica do BD de óleo de soja. ....	61
Figura 27 – lnk versus 1/T no estudo da primeira degradação térmica das amostras. ....	62
Figura 28 – lnk versus 1/T no estudo da segunda degradação térmica das amostras. ....	62
Figura 29 – Estudo da compensação entre lnA e E <sub>a</sub> , no estudo do processo de degradação das amostras.....	63
Figura 30 – Curvas de tensão-deformação das amostras. Em destaque a ampliação da região de deformação de 0 a 55% e tensão de 0 a 5 MPa. ....	64
Figura 31 - Ensaio de tensão-deformação por compressão plana em função do tempo.....	65
Figura 32 - Micrografias de MEV da amostra A(100/0) após fratura criogênica e tratamento com acetona da face fraturada.....	67
Figura 33 - Micrografias de MEV da amostra A(90/10) após fratura criogênica e tratamento com acetona da face fraturada.....	67
Figura 34 - Micrografias de MEV da amostra A(80/20) após fratura criogênica e tratamento com acetona da face fraturada.....	67
Figura 35 - Micrografias de MEV da amostra A(70/30) após fratura criogênica e tratamento com acetona da face fraturada.....	68

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Alguns ácidos graxos presentes em óleos vegetais .....	5
Tabela 2 – Propriedades físicas de alguns ácidos graxos .....	5
Tabela 3 – Composição química em ácidos graxos em alguns óleos vegetais .....	5
Tabela 4 – Frações molares em termos de %MR e %BD utilizados na síntese dos polímeros. .....	25
Tabela 5 – Frações molares em termos de $X_{MEE}$ e $X_{AF}$ das amostras. ....	41
Tabela 6 – Entalpia de polimerização e temperatura mínima das reações.....	45
Tabela 7 – Energia de ativação ( $E_a$ ) e fator pré-exponencial de Arrhenius ( $A$ ) para as amostras .....	51
Tabela 8 – Aspecto físico, solubilidade e região de acordo com a teoria de Flory.....	53
Tabela 9 – Temperatura de transição $T_1$ e $T_2$ para as amostras sintetizadas.....	56
Tabela 10 – Temperaturas do pico máximo da primeira e segunda degradação e percentagens degradadas em cada temperatura para as amostras sintetizadas. ....	60
Tabela 11 – Energia de ativação e logaritmo do fator pré-exponencial para a primeira e segunda degradação térmica.....	63
Tabela 12 - Parâmetros da equação de relaxação.....	66

## SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

2MI – 2-metil-imidazol

$\alpha$  – grau de conversão no estudo cinético

$\alpha$  – perda de massa relativa no estudo cinético da degradação

$A_1$  - coeficiente pré-exponencial do processo de relaxação rápido

$A_2$  - coeficiente pré-exponencial do processo de relaxação lento

AF – Anidrido ftálico

$\beta$  - taxa de aquecimento utilizada na TGA

$\beta_c$  – coeficiente crítico de ramificação

BD – Biodiesel de óleo de soja

BDGE - 1,4-butanodiol diglicidil éter

CD – direção de compressão

$C_{me}$  – Conversão da reação de transesterificação

$\Delta H$  – Variação da entalpia de polimerização

DMTA – Análise térmica dinâmico-mecânica

DSC – Calorimetria exploratória de varredura

DTG – Derivada da curva termogravimétrica em relação a temperatura

$E_a$  – Energia de ativação

EIE - Espectroscopia de Impedância Elétrica

f – funcionalidade da resina epóxi

$f(\alpha)$  – função do grau de conversão

FD – direção de fluxo no ensaio de compressão

FN – fator de normalização

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier

g – funcionalidade do anidrido

H – calor liberado pela reação até o tempo t

$H_0$  – calor inicial

$H_T$  – calor total liberado durante a reação

$I_{me}$  – valor da integral do pico I

$I_{\alpha-CH_2}$  - o valor da integral do pico D

k – constante da velocidade da reação

$K_{iso}$  – constante de velocidade isocinética

lnA – Fator pré-exponencial  
MDI - metileno-4,4-difenildiisocianato  
ME – Metil-éster de óleo de soja  
MEE – Metil-éster epoxidado de óleo de soja  
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura  
MM – massa molar média do óleo de soja  
MR – mistura reacional de composição de  $X_{MEE}=X_{AF}=0,5$   
ND<sub>i</sub> – número médio de ligações duplas  
ND<sub>r</sub> – número de insaturações residuais  
 $P_{AN}^c$  – fração molar teórica crítica de anidrido para a formação de uma rede reticulada  
 $P_{EP}^c$  – fração molar teórica crítica de epóxi para a formação de uma rede reticulada  
PET – Polietilenotereftalato  
PHA – Polihidroxialcanoatos  
Q – Grau de inchamento ou expansão  
R – Constante universal dos gases  
r – razão de grupos funcionais anidrido/epoxi  
R<sub>extr</sub> – resíduo extraído  
RMN <sup>1</sup>H – Ressonância magnética nuclear de hidrogênio  
 $\sigma_{m\acute{a}x}$  – tensão máxima do ensaio de deformação por compressão plana  
 $\sigma_{relax}$  – tensão de relaxação  
 $\sigma$  – tensão experimental  
 $\tau_1$  - tempo característico do processo rápido de relaxação  
 $\tau_2$  – tempo característico do processo lento de relaxação  
T<sub>1</sub> – temperatura da primeira transição observada no DSC  
T<sub>2</sub> – temperatura da primeira transição observada no DSC  
TD – direção transversal  
TDSP – Processo de transesterificação em duas etapas  
TG – Curva termogravimétrica  
TGA – Análise Termogravimétrica  
THF – Tetrahidrofurano  
T<sub>iso</sub> – temperatura isocinética  
T<sub>máx</sub> – Temperatura máxima do pico de degradação  
T<sub>min</sub> – Temperatura mínima

$w$  – massa do polímero a uma temperatura  $T$

$w_f$  – massa final do polímero

$w_o$  – massa inicial do polímero

## RESUMO

Este trabalho apresenta o estudo da polimerização de metil-ésteres epoxidados do óleo de soja (MEE), com anidrido ftálico (AF) e 2-metil-imidazol (2MI) utilizando biodiesel (BD) do óleo de soja como solvente, assim como a caracterização dos produtos obtidos. A região de gelificação para o sistema MEE/AF/2MI, na ausência de BD como solvente, foi determinada pela teoria de Flory, estando compreendida entre as frações molares de MEE ( $X_{MEE}$ ) 0,33 a 0,54. A composição estequiométrica experimental do sistema MEE/AF/2MI na ausência de BD como solvente foi determinada através da avaliação da entalpia de polimerização ( $\Delta H$ ), estando próxima a  $X_{MEE}=X_{AF}=0,5$ .  $\Delta H$  superiores a 76 J/g foram observados para as amostras compreendidas na região de gelificação teórica. Posteriormente, a composição estequiométrica foi mantida fixa e foram produzidos diversos polímeros variando apenas a quantidade BD como solvente. Os parâmetros cinéticos e termodinâmicos da polimerização em meio de solvente foram avaliados via DSC. Os resultados mostram que BD atua como solvente na reação de polimerização e que há um efeito de compensação entre a Energia de Ativação e o logaritmo do fator pré-exponencial. O aspecto físico e a solubilidade dos polímeros produzidos estão de acordo com o previsto pela teoria de Flory. Os testes de inchamento sugerem que o grau de reticulação é propriedade intrínseca do sistema reacional, pouco afetado pela presença do solvente. O comportamento térmico foi investigado utilizando as técnicas de DSC e TGA. O sistema apresenta duas transições térmicas na faixa de -13 a 20°C. As amostras apresentam duas faixas de degradação, sendo a primeira correspondente a inclusão do BD no retículo, o qual foi eliminado via o processamento térmico aqui proposto. O efeito da compensação foi novamente observado no estudo da cinética de degradação térmica. Ensaio de tensão-deformação por compressão-plana demonstram que os polímeros possuem características de materiais dúcteis. A morfologia das amostras foi investigada pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura e indicam que o aumento da percentagem de BD na amostra aumenta a rugosidade e presença de domínios vazios na matriz polimérica.

## ABSTRACT

This work presents the polymerization study of the epoxidized methyl esters (MEE) obtained from soybean oil, with phthalic anhydride (AF) and 2-methyl-imidazole (2MI) using soybean oil biodiesel (BD) as solvent, as well as the products characterization. The gelation region for the system MEE/AF/2MI without BD was determined using the Flory's theory and it occurs for MEE molar fraction ( $X_{MEE}$ ) between 0.33 to 0.54. The evaluation of the polymerization enthalpy ( $\Delta H$ ) indicates that the experimental stoichiometric composition of the system MEE/AF/2MI without solvent is near to  $X_{MEE}=X_{AF}=0.5$ .  $\Delta H$  values higher than 76 J/g were observed for samples located in the theoretical gelation region. After, the stoichiometric composition was fixed and different polymers were produced varying only the amount of BD as a solvent. Kinetics and thermodynamics parameters of the polymerization using solvent were evaluated by DSC technique. The results show that BD acts as solvent in the polymerization reaction and a compensation effect between activation energy and pre-exponential factor logarithm was observed. The physical aspects and solubility experiments demonstrated the validity of the predictions by Flory's theory. The swelling tests suggest that the crosslink degree is an intrinsic property of the system and it is practically unaffected by the solvent. The thermal behavior was investigated using DSC and TGA techniques. The system presents two thermal transitions in the range between -13 to 20°C. The samples demonstrated two degradations; the first is related to the BD in the network, which was eliminated by the thermal treatment. The compensation effect was observed in the thermal degradation kinetics. Stress-strain curves evaluated by plane strain compression show that the polymers behave as ductile materials. The morphology of the samples was investigated by scanning electron microscopy and indicates that the increase in %BD increases the roughness and the presence of voids in the polymeric matrix.



# 1. INTRODUÇÃO

Os óleos vegetais são utilizados na produção de tintas e revestimentos desde o século 19<sup>1</sup>. Entretanto, no último século, os óleos vegetais estão sendo estudados como material de partida em diversas áreas, para aplicações distintas, desde a indústria dos combustíveis até a indústria de polímeros<sup>2</sup>. A redução de impactos ambientais é de interesse mundial, e os biopolímeros se enquadram de forma satisfatória nesta busca, pois apresentam biodegradabilidade e em alguns casos são mais baratos que aqueles produzidos a partir do petróleo<sup>3</sup>.

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

Neste trabalho, o óleo de soja foi escolhido como matéria-prima para a síntese de poliésteres, em meio de solvente. A escolha do óleo de soja está baseada na abundância deste grão no estado do Rio Grande do Sul, além de seu baixo custo e pela presença dos ácidos oléico, linoléico e linolênico em sua composição, os quais apresentam uma, duas e três insaturações, respectivamente.

A primeira etapa do trabalho foi a transesterificação do óleo de soja, a fim de produzir metil-ésteres (biodiesel). Entretanto, para serem utilizados como substrato de reações de polimerização, os metil-ésteres precisam ter a sua reatividade aumentada pela inserção de grupos funcionais mais reativos na molécula. A reação de epoxidação é amplamente utilizada para este fim. Epóxidos de olefinas são estruturas muito versáteis em síntese orgânica, podendo reagir com diversas substâncias<sup>5</sup>. Portanto, os metil-ésteres foram epoxidados, usando ácido perfórmico gerado *in situ*. Nesta fase são produzidos os metil-ésteres epoxidados. A estrutura química dos ME e MEE sintetizados foi caracterizada através da técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de <sup>1</sup>H.

Os metil-ésteres epoxidados (MEE) foram polimerizados com anidrido ftálico (AF) como agente reticulante e 2-metil-imidazol (2MI) como iniciador da reação. A composição

mais próxima da estequiométrica foi determinada através da avaliação da entalpia de polimerização de diferentes frações molares do sistema MEE/AF/2MI. Posteriormente, a composição estequiométrica foi mantida fixa e foram produzidos diversos polímeros variando apenas a quantidade de solvente adicionado à mistura reacional. O solvente utilizado foi o biodiesel (BD) do óleo de soja.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é estudar reações de polimerização de metil-ésteres epoxidados (MEE), obtidos a partir do biodiesel (BD) do óleo de soja, com anidrido ftálico (AF), utilizando 2-metil-imidazol (2MI) como iniciador da reação, avaliando a influência de BD como solvente neste processo de polimerização.

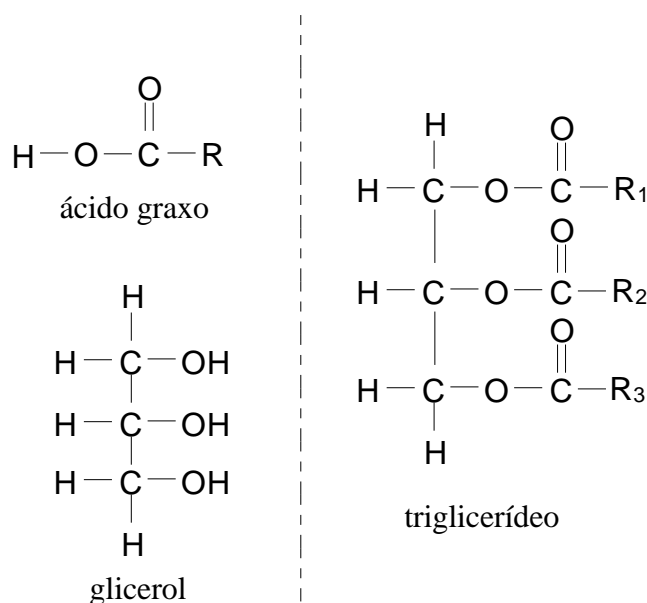
### 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Transesterificação do óleo de soja com metanol (produção de metil-ésteres - ME), utilizando a metodologia TDSP (*Transesterification Double Step Process*).
- Epoxidação dos ME de óleo de soja, utilizando ácido perfórmico gerado in situ, com alta conversão e seletividade. Produção de metil-ésteres epoxidados (MEE)
- Caracterização da estrutura química dos ME e MEE pela técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$ .
- Determinação da região de gelificação e pré-gelificação do sistema MEE/AF (anidrido ftálico) na ausência de BD como solvente, segundo a teoria de Flory.
- Determinação da composição estequiométrica experimental do sistema MEE/AF/2MI, na ausência de BD como solvente, através da técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).
- Avaliação do processo de cura da composição estequiométrica experimental do sistema MEE/AF/2MI na presença de diferentes quantidades de BD como solvente, através da técnica de DSC.
- Estudo das propriedades térmicas dos polímeros através das técnicas de DSC e Análise Termogravimétrica (TGA).
- Determinação da Energia de Ativação e Fator pré-exponencial para os processos termo-degradativos apresentados pelas amostras.
- Estudo de inchamento das amostras reticuladas frente ao solvente tetrahydrofurano.
- Estudo de tensão-deformação por compressão-plana das amostras sintetizadas.
- Estudo da morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. COMPOSIÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

Os óleos vegetais são constituídos principalmente por triglicerídeos, que são três moléculas de ácidos graxos ligados a uma molécula de glicerol (Esquema 1).<sup>6</sup> Aqueles contendo o mesmo tipo de ácido graxo em todas as três posições são classificados como triacilgliceróis simples ou triglicerídeos simples. Entretanto a maioria dos triglicerídeos de ocorrência natural é mista; eles contêm dois ou mais ácidos graxos diferentes.



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

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

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

Segundo Güner e colaboradores<sup>1</sup>, os óleos de linhaça, girassol, mamona, soja, oliva, entre outros, são comumente usados para a produção de polímeros. Embora o padrão de ácidos graxos varie entre as culturas, condições de crescimento, estações do ano e métodos de purificação, cada um dos óleos possui uma distribuição de ácidos graxos característica, conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 1 – Alguns ácidos graxos presentes em óleos vegetais. <sup>6</sup>

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

Tabela 2 – Propriedades físicas de alguns ácidos graxos <sup>1</sup>

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

<sup>a</sup> valor a 60°CTabela 3 – Composição química em ácidos graxos em alguns óleos vegetais <sup>1</sup>

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

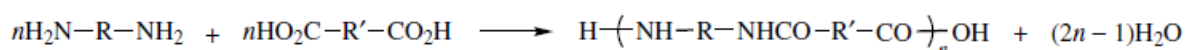
Os óleos vegetais possuem diferentes propriedades físicas e químicas devido às diferentes distribuições de ácidos graxos em sua composição. Por isso a escolha do óleo tem um papel importante nas propriedades dos produtos obtidos a partir destes<sup>1,7</sup>.

## 3.2. REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

Durante o desenvolvimento da Ciência dos Polímeros dois tipos de classificações foram usados para a compreensão do estudo desta área. Uma das classificações é baseada na estrutura dos polímeros e os divide em polímeros de condensação e adição. A outra classificação é baseada no mecanismo de polimerização e divide as reações de polimerização em polimerização em cadeia e em etapas<sup>8</sup>.

### 3.2.1. Classificação quanto à estrutura e composição de polímeros

Em 1929 os polímeros foram classificados por Carothers em polímeros de condensação e polímeros de adição. Os polímeros de condensação são aqueles formados por monômeros polifuncionais que reagem por uma reação de condensação com a eliminação de moléculas pequenas, como a água. Um exemplo de polímeros de condensação são as poliamidas, que são formadas pela reação de uma diamina e um diácido com a eliminação de moléculas de água conforme o Esquema 2.

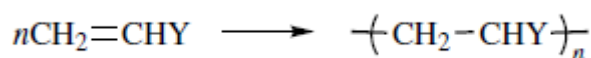


Esquema 2 – Reação genérica entre uma diamina e um diácido formando uma poliamida (R e R' são grupos alifáticos ou aromáticos).<sup>8</sup>

A poliamida sintetizada pela reação do hexametileno diamina (R=(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>) e ácido adípico (R'=(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>) é amplamente utilizada na indústria de fibras e plásticos e é conhecido como Nylon 6/6 ou poli(hexametileno adipamida).

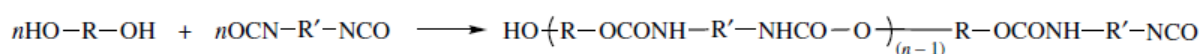
Polímeros de adição foram classificados por Carothers como aqueles formados por monômeros sem a perda de pequenas moléculas. A maior parte dos polímeros de adição é formada pela polimerização de monômeros contendo ligações duplas carbono-carbono, conforme o Esquema 3, formando polímeros chamados monômeros vinílicos. No Esquema 3,

Y é um grupo substituinte como hidrogênio, grupo alquil, aril, nitrila, éster, ácido, cetona, éter e halogênio.



Esquema 3 – Reação de formação de um polímero de adição.<sup>8</sup>

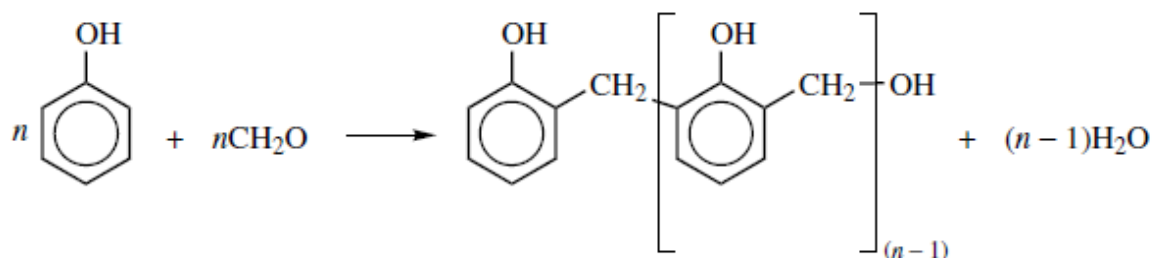
Entretanto o avanço dos estudos na área de polímeros mostrou que a classificação feita por Carothers não abrange todos os casos. As poliuretanas, por exemplo, são formadas pela reação de dióis com diisocianatos sem a eliminação de moléculas pequenas, conforme o Esquema 4. Pela classificação de Carothers as poliuretanas seriam classificadas como polímeros de adição pois não há a eliminação de moléculas pequenas. Todavia as poliuretanas são estruturalmente mais similares aos polímeros de condensação do que os polímeros de adição. A ligação uretânica (-NH-CO-O-) tem muito em comum com a ligação de éster (-CO-O-) e ligação de amida (-NH-CO-).



Esquema 4 - Reação de formação de uma poliuretana.<sup>8</sup>

A partir desta, dentre outras classificações incorretas geradas através da primeira classificação proposta por Carothers, foi proposto que os polímeros de condensação seriam aqueles que possuem grupos R ou R' intercalados entre grupamentos funcionais como -OCO-, -NHCO-, -S-, -OCONH-, -O-, -OCOO- e -SO<sub>2</sub>. Por outro lado, os polímeros de adição seriam aqueles que não contêm grupos funcionais na cadeia principal do polímero, os grupos funcionais neste caso poderiam estar como ligantes “pendurados” na cadeia principal. De acordo com esta nova classificação, as poliuretanas se enquadram perfeitamente como polímeros de condensação.<sup>8</sup>

Entretanto algumas reações de polimerização resultam em polímeros que não possuem grupos funcionais na cadeia principal, porém eliminam moléculas pequenas como subprodutos, como é o caso da síntese do polímero fenol-formaldeído que por este motivo é classificado como um polímero de condensação (Esquema 5).



Esquema 5– Síntese de fenol-formaldeído, reação na qual se obtém moléculas de água como subproduto.<sup>8</sup>

Em resumo, um polímero de condensação é aquele formado pela eliminação de uma molécula pequena, ou que contém grupos funcionais como parte da cadeia polimérica. Se o polímero não se enquadra nessas condições ele é classificado como um polímero de adição.<sup>8</sup>

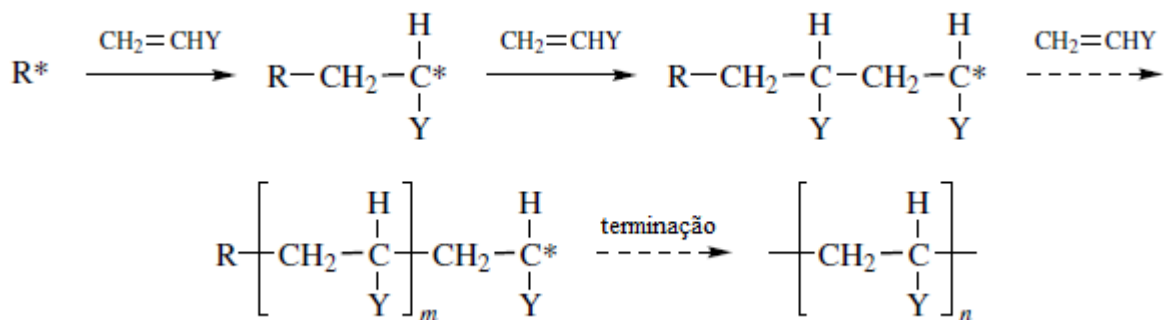
### 3.2.2. Classificação quanto ao mecanismo de polimerização

A terminologia mais usual classifica os polímeros quanto ao seu mecanismo de obtenção: polimerização em etapas, polimerização em cadeia e polimerização por abertura de anel.<sup>9</sup>

A polimerização em etapas ocorre pela reação sucessiva entre os grupos funcionais. O tamanho das moléculas do polímero aumenta lentamente, partindo de monômero, indo para dímero, trímero, tetrâmero e assim por diante, até chegar a uma molécula grande.<sup>8</sup>

A polimerização em cadeia apresenta três etapas principais: iniciação, propagação e terminação. Na etapa de iniciação um reagente iniciador é utilizado para promover a formação de um centro reativo, que pode ser um radical livre (polimerização radicalar), um cátion (polimerização catiônica), ou um ânion (polimerização aniônica). A polimerização ocorre pela propagação do centro reativo pela sucessiva adição de um grande número de moléculas em uma reação em cadeia. O crescimento da cadeia ocorre apenas pelo centro reativo formado. Um monômero não reage com outro monômero, apenas com a cadeia que possui o centro reativo propagador. O exemplo mais comum para a polimerização em cadeia são os monômeros vinílicos, os quais são obtidos conforme o mecanismo apresentado no Esquema 6.





Esquema 6 – Reação de polimerização em cadeia, formação de monômeros vinílicos.<sup>8</sup>

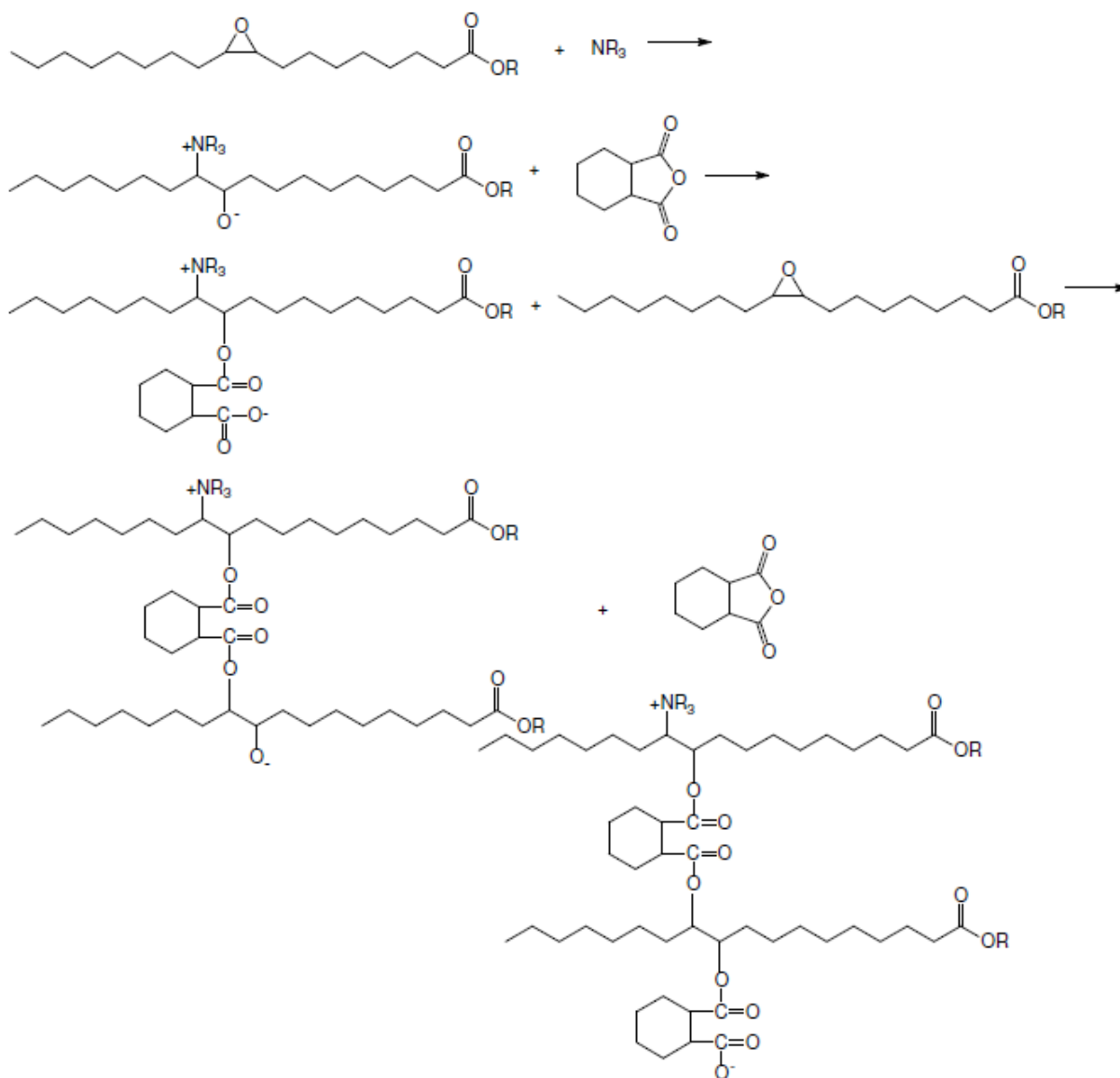
Polimerizações catiônicas e aniônicas possuem muitas características semelhantes. Ambas dependem da formação e propagação de espécies iônicas. Na polimerização catiônica a espécie propagadora possui carga positiva e na propagação aniônica, negativa. A propagação de íons com vida útil suficientemente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

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

O mecanismo de polimerização de grupamentos epóxi em presença de anidrido utilizando aminas terciárias como iniciadores é amplamente discutido na literatura. Alguns autores na década de 60 propuseram que primeiramente ocorria o ataque do anidrido pela amina terciária.<sup>10,11</sup> Nos anos 80 Matejka<sup>12</sup> e colaboradores sugeriram um novo mecanismo para a reação, no qual primeiramente ocorre o ataque nucleofílico da amina terciária (base de Lewis) no carbono eletrofílico do grupo epóxi, formando um alcóxido. O alcóxido ataca o anidrido que gera um oxigênio com carga negativa que ataca o carbono eletrofílico do grupo epóxi mais próximo, assim gerando uma reação em cadeia, iniciada pela amina e propagada pelo centro aniônico formado.

Nicolau e colaboradores<sup>13</sup> propuseram em 2009 um mecanismo para as reações de polimerização de oleato de metila epoxidado e ácido oleico epoxidado, utilizando anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico na presença de uma amina terciária. Este mecanismo é

apresentado no Esquema 7 (R=H ou CH<sub>3</sub>) e pode ser estendido para outros ésteres de ácidos graxos epoxidados (obtidos a partir de óleos vegetais).



Esquema 7 – Mecanismo proposto por Nicolau e colaboradores para a reação de polimerização para oleato de metila epoxidado (R=CH<sub>3</sub>) e ácido oléico epoxidado (R=H) com anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico em presença de uma amina terciária.<sup>13</sup>

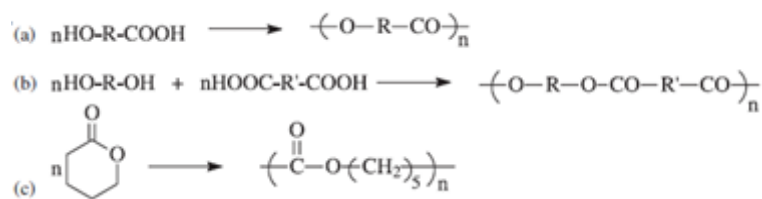
### 3.3. POLÍMEROS A PARTIR DE ÓLEOS VEGETAIS

Óleos vegetais são excelentes fontes renováveis para a preparação de diferentes materiais poliméricos como óleos oxipolimerizados, resinas alquídicas, poliésteres, poliuretanas, poliamidas e resinas acrílicas.<sup>1</sup> A escolha do triglicerídeo adequado é fundamental para as propriedades requeridas do polímero.<sup>14</sup>

Os óleos vegetais, por possuírem em sua composição ácidos graxos insaturados, podem sofrer um processo de cura, na presença do oxigênio do ar, denominado polimerização oxidativa (oxipolimerização) ou “secagem oxidativa”.<sup>1</sup> Este processo é de grande importância para a indústria de revestimentos e tintas, pois conduz a formação de filmes sólidos que dependem, fundamentalmente, do teor e do tipo de insaturações do óleo de origem. O óleo de linhaça, por exemplo, é comumente usado para a produção de tintas, pois possui abundância em ácidos graxos insaturados (de acordo com a Tabela 3) que sofrem cura pela oxidação atmosférica.<sup>15</sup>

A polimerização oxidativa ocorre de maneira mais eficiente em presença de catalisadores, que são na maioria dos casos, metais de transição. Estes aceleram o processo de secagem, e são chamados de secante.<sup>1</sup> Gardette e colaboradores<sup>16</sup> monitoraram a eficiência do catalisador metálico 2-etil-hexanoato de cobalto no processo de polimerização oxidativa do óleo de linhaça, usando a técnica de Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os autores fizeram um estudo comparativo da oxipolimerização na presença e ausência do catalisador e concluíram que o catalisador de cobalto atua na cinética da reação, mas não na estequiometria da reação.

Os poliésteres são materiais que podem apresentar diferentes estruturas químicas e propriedades e possuem diversas aplicações, como na indústria têxtil, indústria de revestimentos, adesivos, entre outras. Os poliésteres podem ser sintetizados por diversas rotas como pela policondensação de hidroxí-ácidos (Esquema 8-a), pela policondensação de um diol com um diácido (Esquema 8-b) ou pela policondensação por abertura de anel de lactonas, por exemplo (Esquema 8-c).<sup>1</sup>



Esquema 8 – Rotas de síntese de poliésteres: (a) policondensação de hidroxiácidos; (b) policondensação de um diol com um diácido e (c) policondensação por abertura de anel.<sup>1</sup>

Reiznautt e colaboradores<sup>17</sup> sintetizaram oligoésteres e poliésteres a partir do biodiesel epoxidado de óleo de girassol. Os metil-ésteres foram primeiramente epoxidados usando ácido perfórmico gerado in situ. Os polímeros foram obtidos pela reação do metil-éster epoxidado com anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico e trietilamina como iniciador. Em algumas reações foram adicionadas pequenas quantidades de resina tetrafuncional 1,4-butanodiol diglicidil éter (BDGE). Os produtos finais foram caracterizados usando FTIR e espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de <sup>1</sup>H e de <sup>13</sup>C. Os resultados demonstraram que os poliésteres obtidos usando diferentes composições apresentaram estrutura química similar, entretanto resultados de massa molar e propriedades térmicas apresentaram relação com a composição. O aumento da quantidade de BDGE provocou um aumento na massa molar e na temperatura de transição vítrea dos produtos finais. A presença de BDGE permitiu a síntese de poliésteres altamente reticulados com boa estabilidade térmica e baixa solubilidade em solventes polares e apolares. Os oligoésteres e poliésteres sintetizados foram saponificados utilizando NaOH em meio aquoso buscando a síntese de polielétricos. Os polieletrólitos sintetizados mostraram-se capazes de remover grande quantidade de íons cobre de uma solução contendo estes íons.<sup>4</sup>

Poliésteres foram obtidos pela reação de cura de biodiesel epoxidado de óleo de linhaça com anidrido cis-1,2,3,6-tetrahidroftálico, anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico e anidrido ftálico na presença de 2-metil-imidazol como iniciador/catalisador da reação de polimerização.<sup>18</sup> O processo de cura foi estudado por DSC e as condições ótimas de reação foram determinadas, sugerindo que a composição estequiométrica deve ser 1 mol de biodiesel epoxidado de óleo de linhaça para 2 mols de anidrido. Estes estudos mostram a viabilidade de utilização de biodiesel de óleos vegetais como materiais de partida para obtenção de diversos produtos de interesse tecnológico.

Ácido oleico epoxidado e oleato de metila epoxidado foram utilizados para a produção de poliésteres lineares.<sup>19</sup> Os substratos foram polimerizados com anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico em presença de trietilamina como iniciador, em algumas amostras pequenas quantidades de BDGE foram adicionadas. A estrutura química e a formação de ligações internas de grupos ésteres foi confirmada utilizando as técnicas de FTIR e RMN. Os produtos obtidos apresentaram degradação térmica acima de 180°C e massas molares entre 2500 e 85000 g/mol. As propriedades elétricas foram estudadas utilizando a técnica de Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIE), sendo caracterizadas por uma elevada resistividade e baixa capacitância.

Uma série de poliésteres é produzida por diversas bactérias na forma de grânulos intracelulares como reserva de carbono e energia, são os chamados polihidroxialcanoatos (PHA).<sup>20,21</sup> Em geral, a síntese de PHA por bactéria em um meio nutritivo ocorre quando há excesso de fonte de carbono e a limitação de pelo menos um nutriente necessário à multiplicação das células (N, P, Mg, Fe, etc)<sup>22-24</sup> conforme o esquema apresentado na Figura 1.

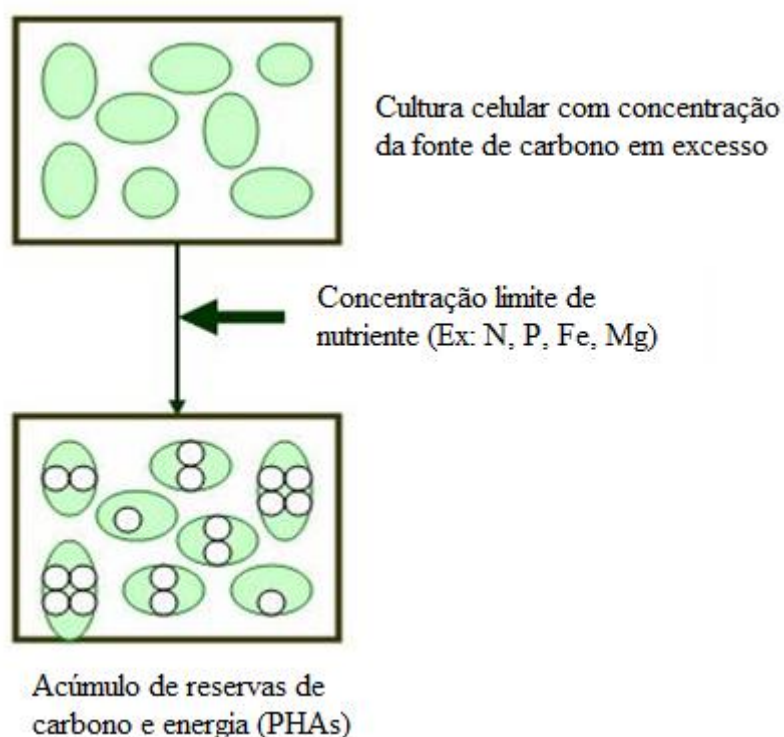
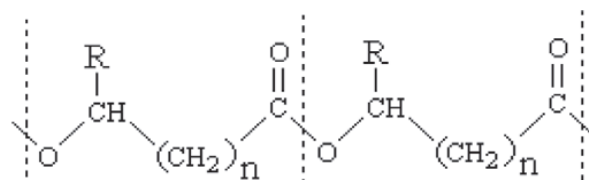


Figura 1 – Sistema celular de produção de PHA.

Os PHA despertam bastante interesse econômico e tecnológico, pois são termoplásticos, biodegradáveis, biocompatíveis e podem ser sintetizados a partir de matérias-primas renováveis pela agricultura.<sup>25-27</sup> A fórmula química geral dos PHA's é apresentada no Esquema 9.



Esquema 9 – Fórmula química geral dos polihidroxicanoatos, n pode variar de 1 a 3.<sup>20</sup>

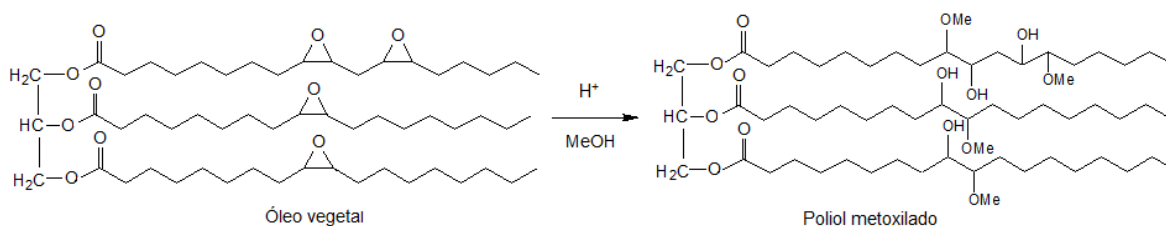
Óleos vegetais também têm sido testados como matérias-primas para a produção de PHA.<sup>20</sup> A presença de cadeias insaturadas nos ácidos graxos componentes do óleo vegetal pode gerar monômeros insaturados no PHA obtido, cuja presença permite modificações químicas posteriores que incorrerão em propriedades diferentes.<sup>28</sup> PHA com diferentes composições foram produzidos a partir dos óleos de arroz, canola, girassol, milho e soja. Em todos os polímeros sintetizados foi possível verificar a presença de monômeros insaturados, alguns dos quais, após extração, purificação e armazenamento formavam ligações cruzadas.<sup>29</sup>

As poliuretanas possuem diversas aplicações e são produzidas a partir da reação de polióis com poliisocianatos.<sup>1</sup> Podem ser classificadas em espumas flexíveis, espumas rígidas, elastômeros, fibras, moldados, adesivos e de revestimentos, e podem ser aplicados em diversos segmentos, desde a manufatura de utensílios médicos até a indústria automotiva, no revestimento interno de carros. A principal vantagem da produção de materiais uretânicos está no fato de a síntese requerer temperaturas amenas (em torno de 25 a 30°C) e curtos tempos de reação. O óleo de mamona, por possuir em torno de 90% de ácido ricinoleico (ácido graxo com grupos hidroxila em sua cadeia), é o óleo mais utilizado na síntese de poliuretanas, pois é naturalmente um polioliol (reagente essencial para a síntese de poliuretanas).<sup>3</sup>

Petrovic e colaboradores<sup>14</sup> sintetizaram poliuretanas usando metileno-4,4-difenildiisocianato (MDI) e polióis dos óleos de girassol, canola, soja, milho e linhaça. Eles observaram que as poliuretanas produzidas a partir dos óleos de canola, soja, milho e girassol apresentaram densidades de reticulação, temperatura de transição vítrea e propriedades mecânicas similares. Entretanto as poliuretanas baseadas no óleo de linhaça apresentaram maior densidade de reticulação e melhores propriedades mecânicas, comprovando que as

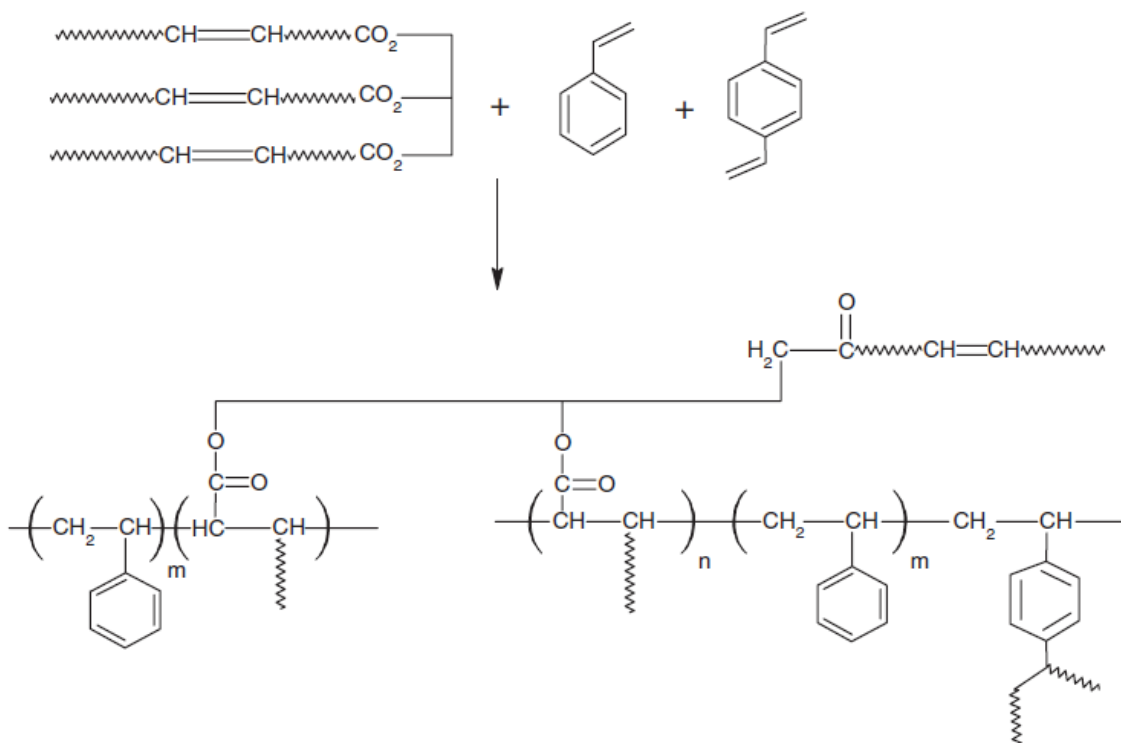
propriedades finais das poliuretanas sintetizadas a partir de óleos vegetais estão diretamente ligadas ao número de insaturações presentes nos óleos utilizados.

Os polióis utilizados na síntese das poliuretanas podem ser provenientes de óleos vegetais *in natura*, como o óleo de mamona, ou de óleos vegetais funcionalizados, isto é, as ligações duplas presentes nos triglicerídeos são hidroxiladas. A hidroxilação é normalmente feita em duas etapas. A primeira etapa é a de epoxidação das ligações duplas do óleo, e a segunda a abertura, catalisada por ácido, do anel oxirânico com metanol, resultando em um polioliol metoxilado (Esquema 10). A conversão das ligações duplas em polióis depende das condições reacionais. Petzhold<sup>30</sup> *et al* estudaram a síntese de poliuretanas a partir de óleo de soja epoxidado com diferentes quantidades de OH. 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.



Esquema 10 – Reação de síntese de polioliol metoxilado a partir de óleo de soja epoxidado.

Os óleos vegetais são amplamente utilizados como materiais de partida nas reações de copolimerização com monômeros vinílicos. Larock é um dos principais pesquisadores nesta área<sup>31-36</sup>. No Esquema 11 é mostrado um esquema da copolimerização catiônica de triglicerídeos insaturados com estireno e divinilbenzeno na presença de eterato dietílico trifluoreto de boro modificado, no qual há a formação de cadeias altamente reticuladas.<sup>37</sup>



Esquema 11 – Reação de copolimerização catiônica de triglicerídeo com estireno e divinilbenzeno.<sup>37</sup>

Larock e colaboradores<sup>38</sup> sintetizaram polímeros termoplásticos pela copolimerização catiônica de diferentes óleos: oliva, amendoim, gergelim, canola, milho, soja, semente de uva, girasol, cártamo, noqueira e linhaça. As reações foram conduzidas com divinilbenzeno e uma combinação de estireno com divinilbenzeno, como iniciador foi utilizado eterato dietil boro trifluor modificado com éster-etílico do óleo de peixe. Os autores estudaram as propriedades químicas, físicas, térmicas e mecânicas como uma função dos diferentes óleos vegetais. De acordo com a análise termogravimétrica os copolímeros sintetizados são termicamente estáveis até 200°C. Como esperado foi observado que os copolímeros preparados a partir de óleos vegetais mais insaturados apresentaram maior densidade de reticulação.

Compósitos são materiais multifásicos que exibem uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, de tal modo que é obtida uma melhor combinação de propriedades. Compósitos poliméricos possuem uma ampla faixa de aplicações e nos últimos anos tem-se estudado a síntese de compósitos poliméricos a partir de óleos vegetais.<sup>39-41</sup> Compósitos termorrígidos foram produzidos através da polimerização do óleo de soja com insaturações conjugadas, reforçado com casca de soja.<sup>42</sup> Os autores avaliaram a influência nas propriedades causada pela adição de casca de soja. Os resultados



mostraram que a utilização de altas concentrações de casca de soja tem um efeito negativo nas propriedades de tensão dos materiais.

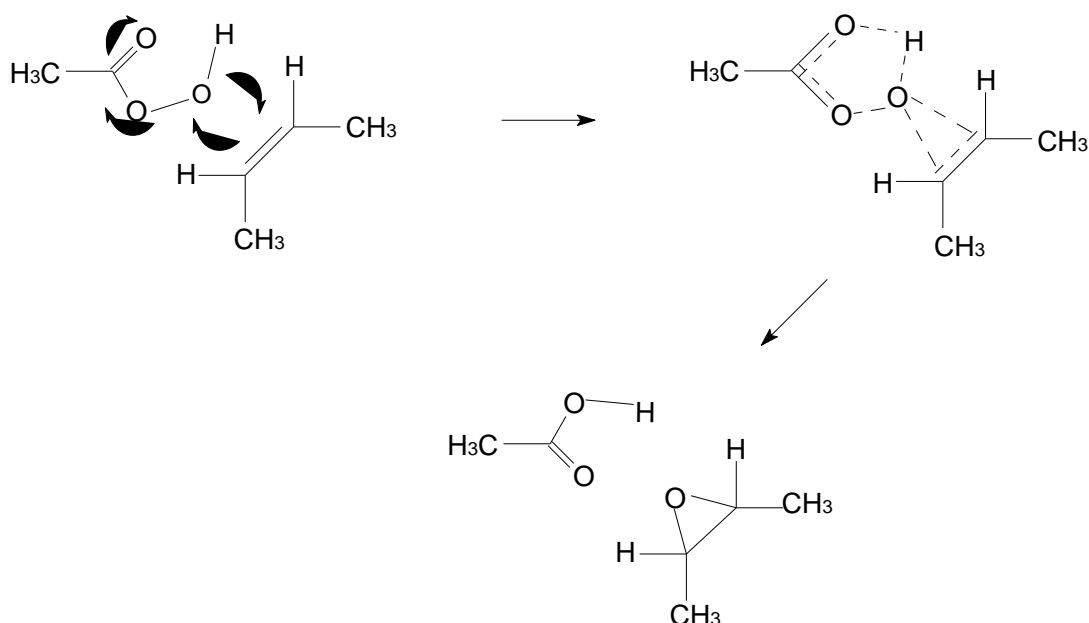
### 3.3.1. Reações de epoxidação

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

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

Os epóxidos são formados pela reação de alcenos com fontes de oxigênio eletrofílico. Reagentes epoxidantes são as substâncias químicas responsáveis pela inserção do oxigênio numa ligação dupla carbono-carbono formando um epóxido.<sup>43</sup> O peróxido de hidrogênio tem sido o reagente epoxidante mais utilizado, porém, devido a sua baixa eletrofilicidade, necessita ser ativado para reagir com uma olefina. Esta ativação, usualmente, é feita pela conjugação do grupo hidroperóxido com ligações múltiplas ou pela ação de um catalisador metálico.<sup>44</sup>

Epóxidos são facilmente preparados via reação de um alceno com um peroxiácido, conforme o Esquema 12. Este processo é conhecido como epoxidação desde 1908 e denominada “Reação de Prilaschajew”.<sup>45,46</sup> Perácidos alifáticos, como os ácidos perfórmico, peracético, trifluorperacético, monopermaleico, persuccínico e outros, são preparados em solução, através da reação do ácido ou anidrido correspondente com peróxido de hidrogênio.



Esquema 12 – Mecanismo de reações de epoxidação utilizando peroxiácidos.

As resinas epóxi são caracterizadas pela presença de um ou mais anéis epóxido. São utilizadas nas indústrias aeroespacial, eletrônica e de adesivos.<sup>47-49</sup> A versatilidade destas resinas é devida ao processo de reticulação (cura), que ocorre através de reações de abertura do anel quando submetidas ao calor na presença de um agente reticulante, como diaminas, ácidos dicarboxílicos, anidridos, dióis e alcóxidos.<sup>50,51</sup>

### 3.3.2. Reações de polimerização utilizando solvente

O método de polimerização em solução é muito utilizado na indústria de polímeros, entretanto tem enfrentado diversas críticas ecológicas nas últimas décadas.<sup>52</sup> Muitos dos solventes utilizados nesta técnica são conhecidos por terem um impacto negativo sobre o ecossistema devido à diminuição da camada de ozônio e participando de reações que formam a poluição troposférica, entre outros danos, como a poluição dos rios pelo descarte indevido. Além disso, podem causar câncer, infertilidade e doenças genéticas em indivíduos que frequentemente estão expostos a estes.<sup>53</sup> Uma alternativa seria a utilização da polimerização em massa, apesar das dificuldades que podem surgir. Por exemplo, a presença do solvente mantém a viscosidade baixa enquanto os polímeros são formados, o que se traduz em transferência de calor mais eficiente.

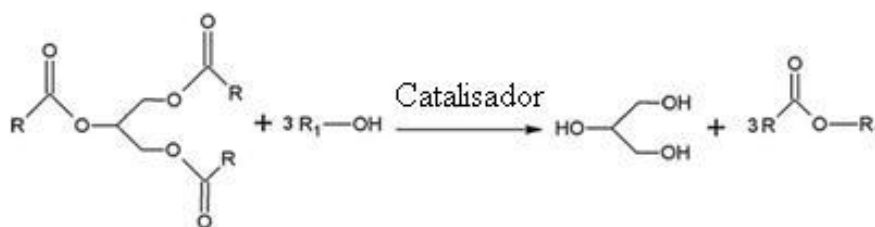
Na polimerização em solução pode ocorrer a transferência de cadeia para o solvente, o que ocasiona uma diminuição na massa molar do produto final. A polimerização em emulsão

pode ser uma alternativa a polimerização em solução, entretanto as propriedades finais desejadas muitas vezes não são alcançadas. Portanto, a busca por solventes para as reações de polimerização em solução, que não agridam o meio ambiente, tem se tornado o foco de muitas pesquisas.<sup>54,55</sup>

### 3.4. REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO

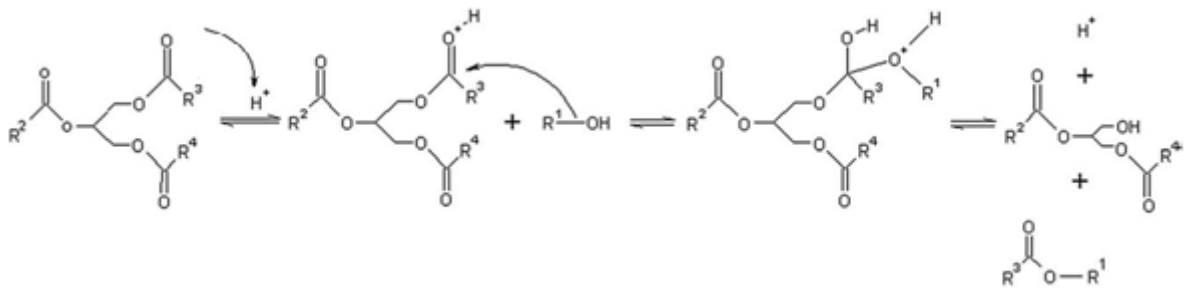
Os experimentos de Rudolph Diesel serviram como instrumento para a compreensão do comportamento dos óleos como fontes combustíveis. Todavia, foi a evolução dos processos catalíticos e analíticos que contribuíram para que ocorresse um estudo aprofundado sobre constituição, propriedades físico-químicas e mecanismos de reação das cadeias de óleos e gorduras.<sup>56</sup>

A transesterificação, processo caracterizado pela modificação de uma estrutura de éster em outra<sup>57</sup>, por meio de catálise, é o principal procedimento utilizado para modificação da cadeia de triglicerídeos na obtenção de biodiesel (BD). No Esquema 13 é apresentado um esquema geral para produção de BD através de triglicerídeos. Os ésteres resultantes dependerão do álcool escolhido para a reação e do óleo vegetal de partida.<sup>56</sup>

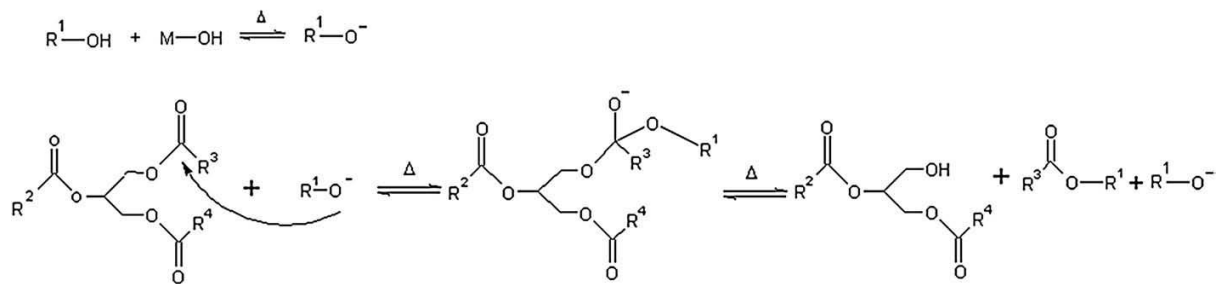


Esquema 13 – Mecanismo geral de reação de transesterificação de triglicerídeos.<sup>56</sup>

Os processos catalíticos utilizados nas reações de transesterificação podem ser homogêneos ou heterogêneos, mas normalmente os mais empregados são os ácidos e os básicos de caráter homogêneo, conforme mostrado nos Esquemas 14 e 15, respectivamente.



Esquema 14 – Mecanismo para a reação de transesterificação utilizando a catálise ácida.<sup>56</sup>



Esquema 15 – Mecanismo para a reação de transesterificação utilizando a catálise básica.<sup>56</sup>

Samios e colaboradores<sup>56</sup> demonstraram que através do método TDSP (*Transesterification Double Step Process*) obtém-se uma significativa conversão de óleos vegetais em BD, fazendo-se uso de catálise básica e em seguida catálise ácida.

## 4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

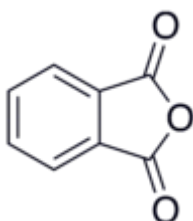
### 4.1. MATERIAIS UTILIZADOS

#### a) Óleo de soja

O óleo de soja utilizado foi fornecido pela empresa BS BIOS (Passo Fundo/RS). Este óleo é somente degomado, sem conservantes e aditivos.

#### b) Anidrido Ftálico:

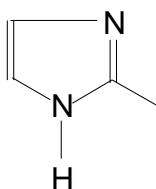
A estrutura química do anidrido utilizado nas reações de polimerização está apresentada no Esquema 16. Este reagente possui ponto de fusão em 131°C, ponto de ebulição de 295°C, ponto de fulgor de 152°C e massa molar de 148,1  $\text{g mol}^{-1}$ . A marca utilizada neste trabalho foi Nuclear.



Esquema 16 – Estrutura química do anidrido ftálico

#### c) 2-metil-imidazol:

A estrutura química do 2-metil-imidazol, que atua como iniciador nas reações de polimerização, está apresentada no Esquema 17. Este reagente possui ponto de fusão entre 142 e 143°C, ponto de ebulição entre 267 e 268°C e massa molar de 82,11  $\text{g mol}^{-1}$ . A marca utilizada para este trabalho foi Sigma-Aldrich.



Esquema 17– Estrutura química do 2-metil-imidazol

Os demais reagentes utilizados neste trabalho estão listados abaixo:

- Metanol (99,9%) – Synth;
- Hidróxido de potássio (85,0%) – Synth;
- Ácido sulfúrico (98%) – F.Maia;
- Tolueno (99,5%) – F.Maia;
- Peróxido de hidrogênio (29,0%) – Synth;
- Ácido Fórmico (85%) – Synth;
- Bissulfito de sódio – Nuclear;
- Sulfato de sódio anidro – Nuclear;
- Tetra-hidrofurano – Nuclear;
- Acetona (99,5%) – Nuclear.

#### **4.2. REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO**

Para obtenção de metil-ésteres (ME), o óleo de soja foi transesterificado utilizando a metodologia TDSP.<sup>56</sup> Esta metodologia é baseada na transesterificação em duas etapas. A primeira etapa consiste em uma catálise básica, utilizando como catalisador KOH e a segunda uma catálise ácida, com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Inicialmente é feita a dissolução de KOH em metanol (1,5 g KOH para 100 mL de metanol) para a formação do íon metóxi que irá atacar a molécula do triglicerídeo, constituinte do óleo de soja. O metanol é colocado em excesso durante o processo para garantir o deslocamento do equilíbrio para os produtos. Paralelamente, em um balão bitubulado foram aquecidos, a aproximadamente 65 °C, 200 mL de óleo de soja comercial. A razão molar de óleo:álcool é 1:12. Em seguida é adicionado ao balão a solução preparada inicialmente (KOH em metanol), quando o sistema atinge 65°C aproximadamente, inicia-se o refluxo o qual deve ser mantido por uma hora (Figura 2), com agitação e aquecimento constantes.

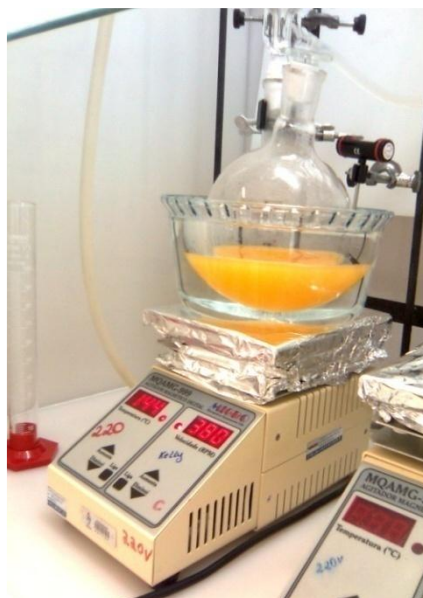


Figura 2 – Foto da primeira etapa da reação de transesterificação do óleo de soja.

Na segunda etapa é adicionado ao sistema ácido sulfúrico 97% com metanol (2 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para 100 mL de metanol). Logo após a adição do catalisador ácido, o sistema é submetido à aquecimento, próximo a 65 °C. Quando o sistema apresenta um refluxo estável, o mesmo permanece nessa condição por uma hora.

Terminada a etapa ácida, o sistema é resfriado e duas fases são formadas. A fase superior contém BD com metanol e a inferior glicerina com metanol e sal (sulfato de potássio). O sistema é então colocado em um balão monotubulado e o álcool é removido por rota-evaporação a vácuo. São separadas as fases (BD e glicerina com sal) com filtração por gravidade, o BD é então lavado com três porções de 25 mL de água para garantir a retirada do sal e metanol que estão dissolvidos no BD. A fase aquosa é desprezada. São adicionadas aproximadamente 1,5 g de sulfato de sódio anidro para remover a água do sistema. O BD é então filtrado por gravidade. O produto final é BD de óleo de soja, o qual é analisado por RMN  $^1\text{H}$ .

#### 4.3. REAÇÕES DE EPOXIDAÇÃO

Os ME, obtidos pela transesterificação do óleo de soja, foram epoxidados com ácido per fórmico gerado *in situ*, na presença de tolueno com a finalidade de minimizar a abertura do anel epóxido. A razão molar de peróxido de hidrogênio/ácido fórmico/insaturações (ligações duplas) foi de 20/2/1. Para cada 15 mL de ME foram adicionados 90 mL de tolueno.

Em um balão bitubulado foram colocados o ME, ácido fórmico 85% e tolueno sob agitação magnética e com condensador de refluxo acoplado. Com um funil de adição, o peróxido de hidrogênio foi gotejado lentamente durante aproximadamente 90 minutos à temperatura ambiente. Após a adição de peróxido a temperatura foi elevada a 80 °C, o sistema permaneceu sob aquecimento durante 9 horas, conforme mostrado na Figura 3.

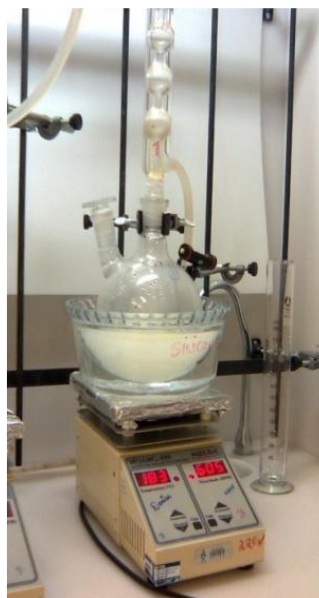


Figura 3 – Foto da reação de epoxidação de metil-ésteres do óleo de soja.

Após o término da reação foi realizada a separação de fases em um funil de separação. A fase aquosa (inferior) foi rejeitada e com auxílio de uma fita de peróxido verificou-se que na fase orgânica não havia resíduo de peróxido de hidrogênio. Caso houvesse a presença de peróxido de hidrogênio seriam adicionados aproximadamente, 20 mL de solução aquosa de bissulfito de sódio 10% para cada 15g de éster. Esta solução deve ser deixada sob agitação por 20 minutos, lavada com duas porções de 20mL de água destilada. A seguir a fase aquosa é descartada e novamente deve ser feita a verificação da existência de peróxido com auxílio da fita de peróxido. Para retirar o excesso de água, foi adicionado sulfato de sódio anidro à fase orgânica, a qual foi deixada em repouso por 14 horas. Após filtragem, o tolueno foi removido à vácuo e o produto final foi analisado por RMN <sup>1</sup>H.



#### 4.4. SÍNTESE DOS POLÍMEROS

Os polímeros foram sintetizados utilizando as frações molares  $X_{MEE}=0,5$ ,  $X_{AF}=0,5$  e  $X_{2MI}=4.10^{-3}$ , ou seja, uma razão molar de epóxido/anidrido de 1:1. Essa composição foi determinada como a estequiométrica através da técnica de DSC (Seção 5.4.2) e foi chamada de MR (mistura reacional).

A partir deste resultado foram sintetizados polímeros utilizando diferentes quantidades de biodiesel (BD) como solvente. MR foi mantida constante e diferentes quantidades de BD foram adicionadas, conforme a Tabela 4. As amostras são nomeadas de acordo com a percentagem de MR e BD, como segue: A(%MR/%BD).

Tabela 4 – Frações molares em termos de %MR e %BD utilizados na síntese dos polímeros.

Amostra	% MR	%BD
A(100/0)	100	0
A(90/10)	90	10
A(80/20)	80	20
A(70/30)	70	30
A(60/40)	60	40
A(50/50)	50	50
A(40/60)	40	60
A(30/70)	30	70
A(20/80)	20	80
A(10/90)	10	90

As reações foram realizadas em balões monotubulados com condensador de refluxo acoplado, sob aquecimento e agitação magnética durante 40 minutos e a 180°C. A Figura 4 ilustra o sistema de polimerização montado.



Figura 4 – Foto da reação de polimerização de metil-ésteres epoxidados (MEE) em presença de anidrido ftálico (AF) e 2-metil-imidazol (2MI).

#### 4.5. ESTUDO DO GRAU DE INCHAMENTO

Muitos estudos<sup>58-60</sup> abordam a polimerização com monômeros mono-funcionais, isto é, com apenas um centro propagador. Em geral esses monômeros polimerizam de forma a originar polímeros lineares, solúveis em solventes quimicamente compatíveis.<sup>61</sup> Entretanto, monômeros multi-funcionais, que apresentam dois ou mais centros propagadores, quando submetidos a reações de polimerização permitem a formação de polímeros não-lineares, com diferentes arranjos moleculares.<sup>62</sup> Estes polímeros podem apresentar diferentes solubilidades, sendo classificadas como macromoléculas ramificadas, microgéis e redes macroscópicas. Os monômeros multi-funcionais permitem ligar quimicamente duas ou mais cadeias poliméricas lineares, sendo habitualmente designados agentes reticulantes. As redes macroscópicas constituem os polímeros não-lineares mais estudados e sintetizados no contexto da moldagem molecular. Estas redes tendem a ser espécies insolúveis, rígidas e com estabilidade mecânica, e muitas vezes apresentam inchamento quando imersos em solventes. Este inchamento pode ser medido pela variação de massa ou de dimensões pós-imersão.

Para avaliar o processo de inchamento na presença de solvente, as amostras reticuladas foram imersas em tetrahydrofurano (THF) a 25°C. As análises foram realizadas em triplicata, utilizando-se o valor médio.

As amostras foram colocadas no solvente por 20 minutos e o sistema mantido a 25°C com auxílio de um banho termostático. Após este tempo, as amostras foram retiradas do

solvente e suas superfícies secas com um papel absorvente. Posteriormente, as amostras foram transferidas para um frasco previamente pesado. A partir da pesagem foi determinada a massa de solvente incorporado. Utilizando a Equação 1, obtém-se o grau de inchamento ou expansão (Q).

$$Q = \frac{\text{massa de solvente absorvida (g)}}{\text{massa inicial da amostra (g)}} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

O solvente não absorvido solubiliza as porções solúveis da amostra. A massa de amostra extraída pelo solvente é determinada pela secagem da solução formada, a qual é colocado em uma estufa a 70°C para retirada de solvente, assim é determinada a percentagem de resíduo extraído (Equação 2).

$$\%R_{\text{extr}} = \frac{\text{massa do resíduo extraído pelo solvente (g)}}{\text{massa inicial da amostra (g)}} \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

na qual  $\%R_{\text{extr}}$  é o percentual de resíduo extraído após o inchamento com THF.

## 4.6. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

### 4.6.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de $^1\text{H}$

A caracterização da estrutura química ME e MEE foi realizada através de RMN  $^1\text{H}$ , as quais foram realizadas em um equipamento Varian Modelo Inova - 300 MHz. Amostras foram preparadas em  $\text{CDCl}_3$ , utilizando o tetrametilsilano como referência. Através da análise quantitativa dos sinais de hidrogênio foram determinados a massa molar média do óleo de soja e o número de ligações duplas nos ME produzidos, segundo Miyake e colaboradores.<sup>63</sup>

### 4.6.2. Calorimetria Exploratória Diferencial

As amostras foram analisadas em um calorímetro diferencial de varredura DSC 2920-TA Instruments da Central Analítica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (C.A./UFRGS). A técnica de DSC foi, primeiramente, utilizada para determinar a composição

estequiométrica experimental do sistema MEE/AF/2MI, através da avaliação da entalpia de polimerização de amostras com diferentes composições (Seção 5.4.2). Posteriormente, a referida técnica foi utilizada para avaliar o processo de polimerização do sistema MEE/AF/2MI, na presença de biodiesel como solvente, conforme a Tabela 4. Para isso, cerca de 3mg de amostra foram colocadas em cápsulas de alumínio apropriadas (marca TA Instruments, tampas perfuradas, para manter a pressão atmosférica) e as reações foram conduzidas dentro do calorímetro desde 40 até 300°C a 10°/min.

A técnica de DSC foi utilizada, também, para estudar o comportamento térmico das amostras sintetizadas, para isso aproximadamente 5mg de amostra foram pesadas em uma cápsula de alumínio apropriada (marca TA Instruments). As análises foram realizadas em atmosfera inerte de N<sub>2</sub> partindo de -40°C até 40°C a uma taxa de 20°C/min.

#### **4.6.3. Análise Termogravimétrica**

Os experimentos de termogravimetria (TGA) foram realizados em um equipamento marca TA Instruments, modelo 2050, do Laboratório Multiusuário de Análise Térmica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (LAMAT/UFRGS). Duas corridas de aquecimento foram utilizadas para análise de cada amostra. A primeira com temperatura inicial de 40°C e final de 250°C, e a segunda de 150°C a 500°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min para ambos os casos, sob atmosfera inerte. O resfriamento entre os aquecimentos foi realizado com taxa de 20°C/min. A massa das amostras utilizada para análise variou de 5 a 7mg.

#### **4.6.4. Ensaio de Tensão-Deformação**

A curva tensão versus deformação mostrada na Figura 5 representa uma curva característica do ensaio de compressão de polietileno tereftalato (PET) semicristalino.<sup>64</sup> Ensaio de compressão permitem obter grande quantidade de informações, tais como módulo de elasticidade ou de *Young*, tensão de escoamento, ductilidade, tenacidade, tensão de ruptura, entre outros.<sup>65</sup>

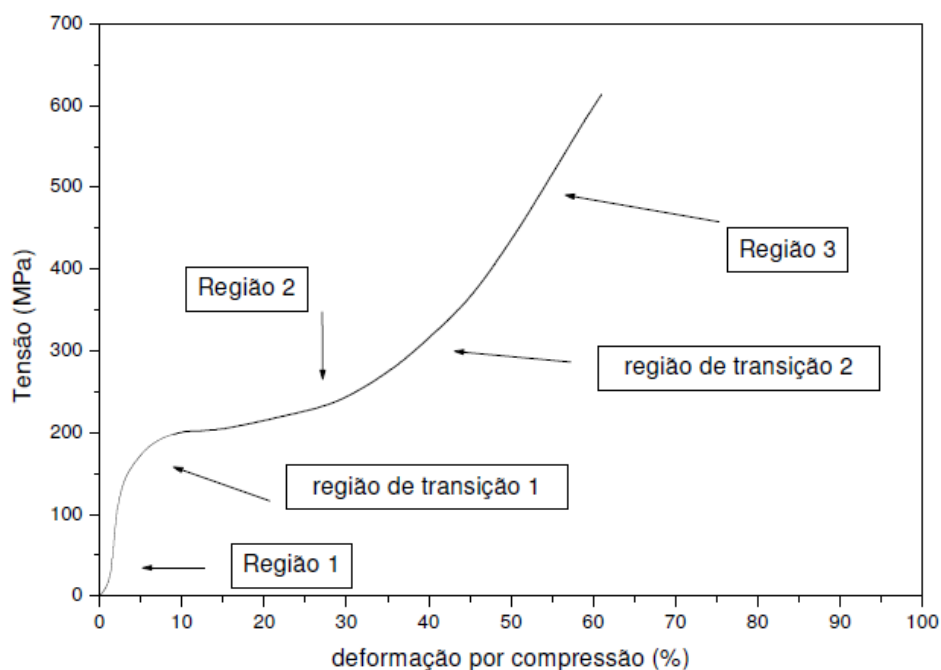


Figura 5 – Curva de tensão-deformação por compressão plana de PET. <sup>64</sup>

O módulo de elasticidade é calculado pela inclinação da região linear do gráfico (região 1 da Figura 5). Esta propriedade é independente da microestrutura e está relacionada diretamente a rigidez e caracteriza a região de deformação elástica (reversível).<sup>65</sup>

Na região de transição 1, mostrada na Figura 5, é encontrada a tensão de escoamento do material, caracterizada pela mudança de inclinação da reta e determina a tensão na qual ocorre o início da deformação plástica (irreversível). Do ponto de vista microscópico, a tensão de escoamento corresponde a quebra de ligações secundárias entre as cadeias poliméricas e maior mobilidade no novelo polimérico.<sup>65</sup>

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

A região de transição 2 é chamada de enrijecimento por deformação (*strain-hardening* ou *work hardening*), e é caracterizada por um aumento rápido da tensão com o aumento da deformação.<sup>64</sup>

A terceira região é caracterizada por um aumento brusco e linear da curva tensão-deformação. A inclinação da reta tende ao infinito.<sup>64</sup>

Os ensaios de tensão-deformação das amostras foram realizados em uma Máquina Universal de Ensaio (EMIC) modelo DL 5000/10000 a uma taxa de deformação de 1mm/min, equipada com uma célula de carga apropriada, disponível no Instituto de Química

da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (IQ/UFRGS). Os corpos de prova são cortados de acordo com a Figura 6-a, e ficam exatamente com 6,4mm de largura, eixo Y da Figura 6-a (TD – direção transversal). A força é aplicada no eixo Z (CD – direção da compressão) e o escoamento ocorre no sentido do eixo X (FD – direção do fluxo), ou seja é mantido constante a largura de cada corpo de prova (direção transversal). As amostras foram colocadas no molde mostrado na Figura 6.

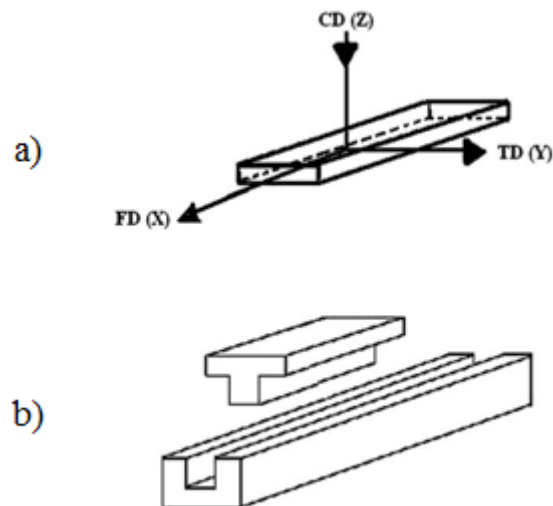


Figura 6 – a) Corpo de prova com as coordenadas de deformação: X – Direção de Fluxo (FD), Y – Direção Transversal (TD) e Z – Direção de Compressão (CD); b) Porta-amostra utilizado nos ensaios de compressão.

#### 4.6.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de MEV foi utilizada para avaliar a morfologia dos polímeros sintetizados, em um Microscópio Eletrônico de Varredura modelo Jeol JSM 6060, do Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (CME/UFRGS).

As amostras foram imersas em nitrogênio líquido e com o auxílio de duas pinças foram fraturadas dentro do nitrogênio líquido para evitar modificações morfológicas. A face da fratura foi tratada com acetona, a fim de retirar o BD da superfície. Após este tratamento, a amostra foi colocada sobre um suporte metálico, chamado “stub”, com a face da fratura tratada posicionada para cima. As amostras devidamente posicionadas nos stubs foram metalizadas com uma fina camada de ouro (Au). A tensão de aceleração utilizada no equipamento foi de 10kV e 20 kV.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. ANÁLISE DA ESTRUTURA QUÍMICA DO ÓLEO DE SOJA

Nas moléculas de triglicerídeos do óleo de soja há predominância de alguns ácidos graxos, os quais constam na Tabela 3. Na Figura 7 é mostrado o espectro de RMN  $^1\text{H}$  do óleo de soja, indicando os deslocamentos químicos dos picos e relacionando-os com os hidrogênios correspondentes.<sup>4</sup> A estrutura de triglicerídeo apresentada na Figura 7 contém os ácidos graxos presentes em maior percentagem no óleo de soja (conforme a Tabela 3), e é utilizada apenas para demonstrar os prótons correspondentes a cada sinal no espectro de RMN  $^1\text{H}$ .

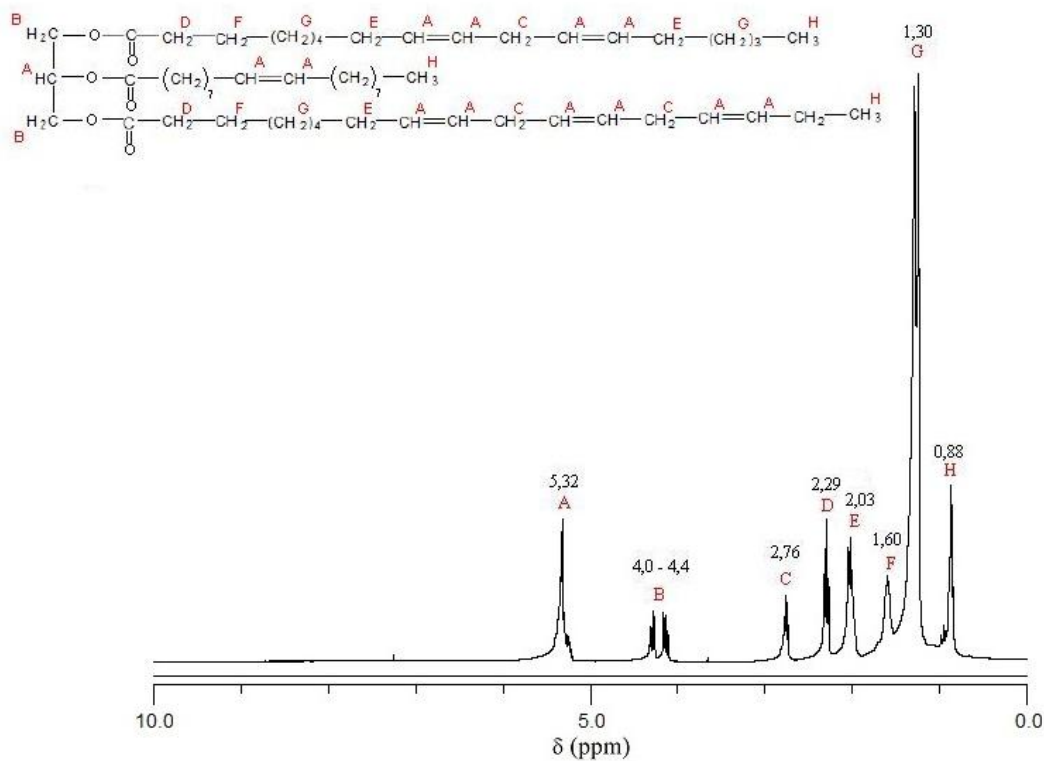


Figura 7 – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do óleo de soja.

A massa molar média do óleo de soja (MM) foi determinada através da Equação 3:<sup>63</sup>

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

onde,

**FN** é o fator de normalização calculado a partir da área dos quatro hidrogênios dos grupos metilenos do glicerol (pico B), como demonstrado na Equação 4:

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

Equação 4

**H** é a área do sinal dos hidrogênios do grupo metila (de massa igual a  $15,034 \text{ g mol}^{-1}$ ) do triglicerídeo;

**C, D, E, F e G** são áreas dos sinais dos hidrogênios dos grupos metilenos (de massa igual a  $14,026 \text{ g mol}^{-1}$ ) do triglicerídeo;

**A** é a área do sinal dos hidrogênios olefínicos, sendo descontado o valor da área referente ao hidrogênio do glicerol ( $H^a$  da Figura 8), que aparece na mesma região. Este fragmento possui massa de  $26,02\text{g}$ ;

**173,100** é o valor da massa molar, em  $\text{g mol}^{-1}$ , do fragmento da Figura 8.

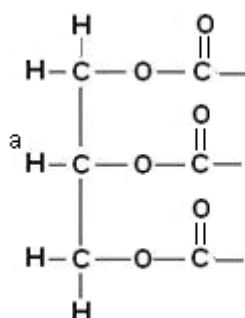


Figura 8 – Fragmento do triglicerídeo.

De acordo com a Equação 3 a massa molecular média do óleo de soja utilizado é de  $909,6 \text{ g mol}^{-1}$ .

## 5.2. ANÁLISE DA ESTRUTURA QUÍMICA DOS METIL-ÉSTERES

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  dos metil-ésteres (ME) produzidos está apresentado na Figura 9. Além disso, são mostradas as estruturas químicas dos principais ME obtidos a partir do óleo de soja, devido a sua composição de ácidos graxos.



Comparando os espectros de RMN  $^1\text{H}$  do óleo de soja de partida (Figura 7) e dos ME (Figura 9) é observado o desaparecimento total do deslocamento químico referente aos glicerídeos em  $\delta = 4,0-4,4$  ppm (pico B). A ausência destes sinais no espectro dos ME indica que no produto obtido não há triglicerídeos, diglicerídeos e monoglicerídeos, sugerindo a completa conversão da reação de transesterificação. A ausência destes sinais também demonstra eficiência do processo de separação dos produtos da reação (glicerol e ME) usando a catálise básico-ácida pela elevada pureza dos produtos obtidos. O aparecimento do deslocamento químico em  $\delta = 3,65$  ppm no espectro dos ME, referente aos prótons do grupo metila de éster (pico I), confirmam que ocorreu a transesterificação. Os prótons dos carbonos insaturados (pico A) aparecem em aproximadamente  $\delta = 5,33$  ppm.<sup>4</sup>

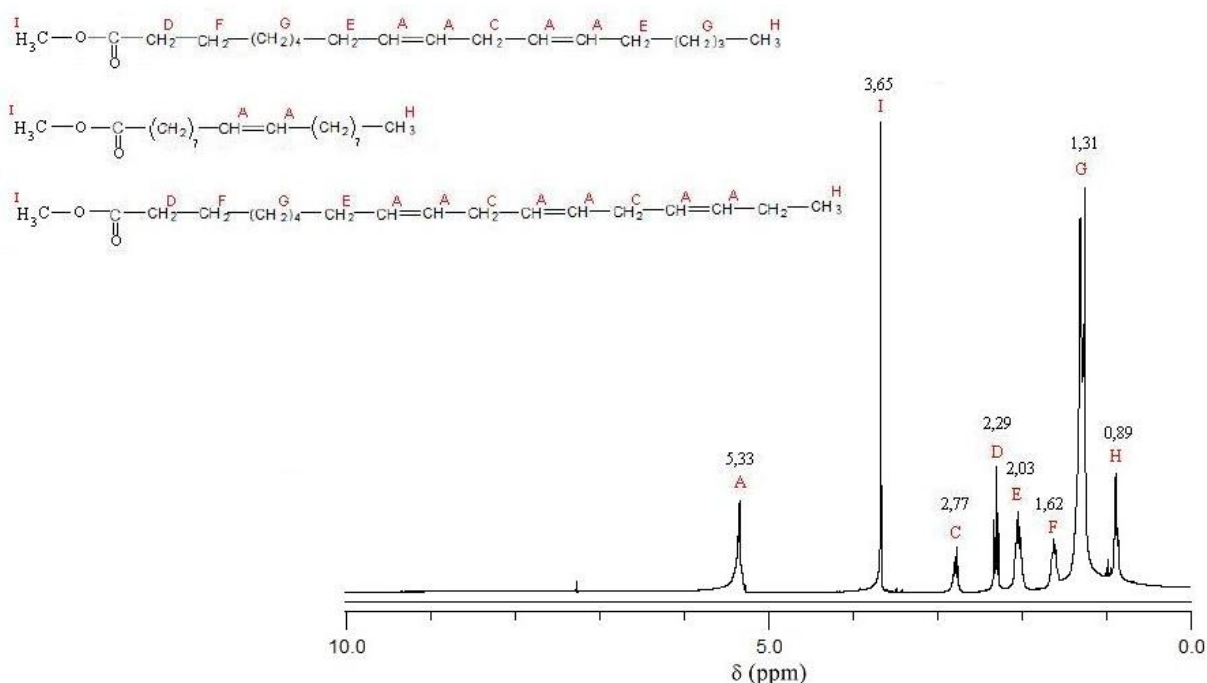


Figura 9 – Espectros de RMN  $^1\text{H}$  de metil-ésteres derivados do óleo de soja.

A conversão do óleo de soja em ME foi calculada pela Equação 5 que relaciona as integrais dos picos dos metil-ésteres em  $\delta =$  ppm e metilenos adjacente a carbonila ( $\alpha\text{-CH}_2$ ) em  $\delta =$  ppm.<sup>4</sup>

$$C_{me} = 100 \left( \frac{I_{me}/3}{I_{\alpha\text{-CH}_2}/2} \right) \quad \text{Equação 5}$$

Na Equação 5,  $C_{me}$  é a conversão,  $I_{me}$  é o valor da integral do pico I em 3,65 ppm e  $I_{\alpha-CH_2}$  é o valor da integral do pico D em 2,29 ppm. A conversão foi de 100%.

Nas reações de epoxidação foi utilizada uma razão molar de peróxido de hidrogênio/ácido fórmico/duplas ligações de epóxi-éster de 20/2/1. Portanto, para determinar as quantidades de peróxido de hidrogênio e ácido fórmico a serem utilizadas nas reações de epoxidação foi necessário determinar o número de ligações duplas dos ME obtidos.

### - Cálculo do número de ligações duplas dos ME obtidos a partir do óleo de soja<sup>2,4,63</sup>

A partir da área dos picos referentes aos prótons dos grupos metila terminais das cadeias de ME (pico H da Figura 9) foi obtido o fator de normalização (FN), o qual é calculado pela Equação 6:

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

Equação 6

O número de ligações duplas dos ME é dado pela Equação 7:

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

Equação 7

na qual,  $NDi$  é o número médio de ligações duplas presente nos ME e  $A$  é a área dos sinais dos hidrogênios das ligações duplas (pico A da Figura 9). Os ME de óleo de soja utilizado neste trabalho possuem  $NDi$  igual a 1,3.

### 5.3. ANÁLISE DA ESTRUTURA QUÍMICA DOS METIL-ÉSTERES EPOXIDADOS

O espectro de RMN  $^1H$  dos metil-ésteres epoxidados (MEE) obtidos está apresentado na Figura 10.

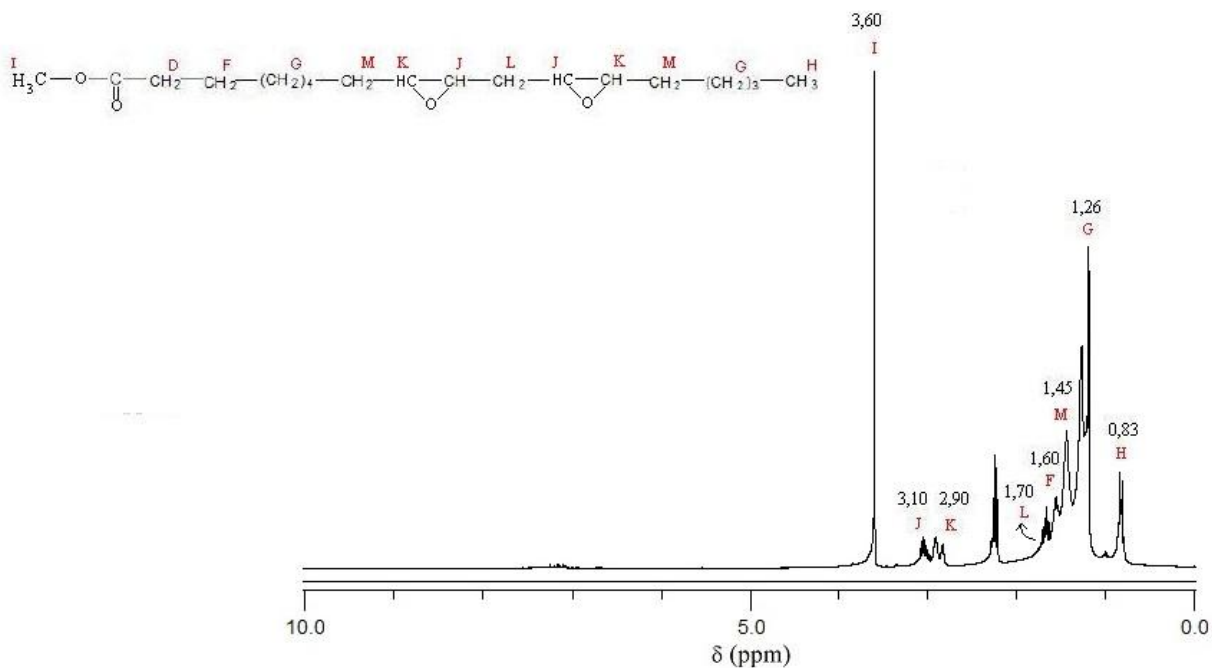


Figura 10 – Espectro de RMN <sup>1</sup>H dos metil-ésteres epoxidados derivados do óleo de soja.

A epoxidação dos ME foi confirmada pelo desaparecimento dos sinais de ressonância de prótons olefínicos em  $\delta = 5,33$  ppm (pico A da Figura 9) e o aparecimento de um novo sinal entre  $\delta = 2,9$  e  $\delta = 3,1$  ppm (pico J e K da Figura 10) característico de prótons epoxidílicos.<sup>4</sup> Ainda nesse espectro é observado o desaparecimento dos sinais de ressonância de prótons vicinais às insaturações em  $\delta = 2,03$  ppm (pico E das Figuras 7 e 9) e de  $\delta = 2,77$  ppm (picos C das Figuras 7 e 9) e o surgimento de novos sinais de ressonância referentes aos prótons vicinais aos grupos oxirânicos em  $\delta = 1,70$  e  $\delta = 1,45$  ppm (picos L e M da Figura 10). Essas observações também evidenciam a epoxidação do referido substrato.<sup>66</sup>

#### – Cálculo do número de insaturações residuais dos MEE

O cálculo do FN é realizado utilizando a área do pico H do espectro dos MEE (Figura 10) e o número de insaturações residuais ( $ND_r$ ) calculado pela Equação 8.

$$ND_r = \frac{A/2}{FN} \quad \text{Equação 8}$$

Na qual A é a área do pico remanescente no espectro dos MEE (Figura 10). A conversão das insaturações em anéis epóxido é calculada pela Equação 9.

$$Convers\tilde{a}o(\%) = 100x \frac{ND_i - ND_r}{ND_i} \quad \text{Equa\c{c}\~{a}o 9}$$

No espectro dos MEE da Figura 10 \u00e9 observado a aus\u00eancia de sinais caracter\u00edsticos de insatura\u00e7\u00f5es (pico A), isto \u00e9 ND<sub>r</sub> \u00e9 nulo para os MEE. Utilizando este resultado na Equa\u00e7\u00e3o 9, tem-se que a convers\u00e3o de ME em MEE \u00e9 de 100%.

#### – C\u00e1lculo da percentagem de epoxida\u00e7\u00e3o e seletividade

Na rea\u00e7\u00e3o de epoxida\u00e7\u00e3o pode ocorrer forma\u00e7\u00e3o de subprodutos provenientes da abertura prematura dos an\u00e9is, por isso \u00e9 importante calcular a percentagem dos grupos ep\u00f3xidos formados pela Equa\u00e7\u00e3o 10. <sup>4</sup>

$$Ep\u00f3xido(\%) = 100x \frac{[(K+J)/2]}{FNx ND_i} \quad \text{Equa\c{c}\~{a}o 10}$$

Onde K e J s\u00e3o as \u00e1reas dos hidrog\u00eanios dos grupos ep\u00f3xidos (picos K e J da Figura 10). O c\u00e1lculo da seletividade \u00e9 dado pela Equa\u00e7\u00e3o 11:

$$Seletividade(\%) = 100x \frac{Ep\u00f3xido(\%)}{Convers\tilde{a}o(\%)} \quad \text{Equa\c{c}\~{a}o 11}$$

Para os MEE sintetizados a seletividade foi de aproximadamente 96%.

## 5.4. AVALIA\u00c7\u00c3O DO PROCESSO DE CURA DO SISTEMA MEE/AF/2MI

### 5.4.1. Determina\u00e7\u00e3o da regi\u00e3o de gelifica\u00e7\u00e3o e pr\u00e9-gelifica\u00e7\u00e3o do sistema MEE/AF/2MI na aus\u00eancia de BD como solvente atrav\u00e9s da teoria de Flory

No in\u00edcio da rea\u00e7\u00e3o de polimeriza\u00e7\u00e3o, a viscosidade do sistema \u00e9 relativamente baixa e n\u00e3o existem restri\u00e7\u00f5es aos movimentos moleculares. \u00c0 medida que a rea\u00e7\u00e3o prossegue, inicia-se a forma\u00e7\u00e3o de cadeias altamente ramificadas, a viscosidade aumenta chegando a gelifica\u00e7\u00e3o, na qual ocorre a passagem do estado l\u00edquido ao estado elastom\u00e9rico. A gelifica\u00e7\u00e3o \u00e9 seguida pela vitrifica\u00e7\u00e3o, que envolve a forma\u00e7\u00e3o de uma rede reticulada infinita, induzindo

a transformação do estado elastomérico para o estado vítreo. A Figura 11 apresenta uma representação esquemática de uma reação de cura.<sup>67</sup>



Figura 11 – Representação esquemática das etapas de uma reação de cura.<sup>67</sup>

De acordo com a teoria de Flory,<sup>49,67,68</sup> a condição crítica para a formação de uma rede infinita é dada pelo coeficiente crítico de ramificação ( $\beta_c$ ):

$$\beta_c = \frac{1}{f-1} \quad \text{Equação 12}$$

onde  $f$  é a funcionalidade da resina epóxi, isto é, o número de ligações que a molécula que contém o grupo epóxi pode realizar. Em geral, o coeficiente de ramificação  $\beta$  é dado através da relação:

$$\beta_c = P_{AF} P_{MEE} = r P_{AF}^2 = P_{MEE}^2 / r \quad \text{Equação 13}$$

onde  $P_{AF}$  e  $P_{MEE}$  são as frações teóricas de grupo anidrido e de grupos epóxi necessárias para a formação de um material reticulado, e  $r$  a razão de grupos funcionais  $m_{AF}$  e  $m_{MEE}$  inicialmente presentes na mistura, é dada por:

$$r = m_{AF} / m_{MEE} = g M_{AF} / f M_{MEE} \quad \text{Equação 14}$$

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

De acordo com as Equações 13 e 14 obtém-se:

$$\beta_c r = P_{MEE}^2 \quad \text{Equação 15}$$

$$P_{MEE}^c = (\beta_c r)^{1/2} = \sqrt{\frac{1}{f-1} \left( \frac{g M_{AF}}{f M_{MEE}} \right)} \quad \text{Equação 16}$$

onde  $P_{MEE}^c$  é a fração molar teórica crítica de epóxi para a formação de uma rede reticulada.

Novamente, segundo a Equação 13:

$$P_{AF}^c = \left( \frac{\beta_c}{r} \right)^{1/2} = \sqrt{\frac{1}{f-1} \left( \frac{f M_{MEE}}{g M_{AF}} \right)} \quad \text{Equação 17}$$

onde  $P_{AF}^c$  é a fração molar teórica crítica de anidrido para a formação de uma rede reticulada.

Sendo assim, é possível isolar as frações  $P_{AF}^c$  e  $P_{MEE}^c$ , ou seja, para a formação de uma rede infinita a condição crítica pode ser dada em termos de  $P_{AF}^c$  e  $P_{MEE}^c$ , que são calculadas pelas equações:

$$P_{MEE}^c = \left( \frac{r}{f-1} \right)^{1/2} = \sqrt{\frac{g M_{AF}}{f M_{MEE} (f-1)}} \quad \text{Equação 18}$$

$$P_{AF}^c = \left( \frac{1}{r(f-1)} \right)^{1/2} = \sqrt{\frac{f M_{MEE}}{g M_{AF} (f-1)}} \quad \text{Equação 19}$$

Considerando  $Y = \frac{M_{AF}}{M_{MEE}}$ , sendo  $g=2$  (o anidrido possui 2 sítios ativos) e  $f=2,6$  (há 1,3 duplas no metil-éster, de acordo com a análise quantitativa de RMN  $^1\text{H}$  descrito na seção 5.2) para o sistema reacional em estudo, e substituindo os valores nas Equações 18 e 19 se obtém:

$$P_{MEE}^c = \left( \frac{2Y}{2,6(2,6-1)} \right)^{1/2} = (0,48Y)^{1/2} \quad \text{Equação 20}$$

$$P_{AF}^c = \left( \frac{2,6}{2Y(2,6-1)} \right)^{1/2} = \left( \frac{0,81}{Y} \right)^{1/2} \quad \text{Equação 21}$$

A fração molar de epóxi é expressa por:

$$X_{MEE} = \frac{M_{MEE}}{M_{MEE} + M_{AF}} \quad \text{Equação 22}$$

Dividindo-se a Equação 22 por  $M_{MEE}$ , obtém-se:

$$X_{MEE} = \frac{M_{MEE} / M_{MEE}}{(M_{MEE} + M_{AF}) / M_{MEE}} = \frac{1}{1+Y} \quad \text{Equação 23}$$

Portanto,  $Y = \frac{1}{X_{MEE}} - 1$ , que pode ser substituído nas Equações 20 e 21:

$$P_{MEE}^c = \left[ 0,48 \left( \frac{1}{X_{MEE}} - 1 \right) \right]^{1/2} = \left( \frac{0,48}{X_{MEE}} - 0,48 \right)^{1/2} \quad \text{Equação 24}$$

$$P_{AF}^c = \left( \frac{0,81}{\frac{1}{X_{MEE}} - 1} \right)^{1/2} = \left( \frac{0,81 X_{MEE}}{1 - X_{MEE}} \right)^{1/2} \quad \text{Equação 25}$$

Calculando  $P_{AF}^c$  e  $P_{MEE}^c$  para valores de  $X_{MEE}$  na faixa de 0,00 a 1,00 obtém-se a Figura 12. Esta figura representa o comportamento teórico da gelificação descrito em termos de  $P_{AF}^c$  e  $P_{MEE}^c$  em função da variação de  $x_{EP}$  para um polímero com  $f=2,6$  e  $g=2$ . A linha de  $P_{AF}^c$  e  $P_{MEE}^c=1,00$  significa a formação de uma única cadeia ramificada, isto é, um polímero reticulado incipiente. Quando este valor cruza com as curvas de  $P_{AF}^c$  e  $P_{MEE}^c$  obtêm-se as composições críticas  $X_{c1}$  e  $X_{c2}$  para a formação de gel, as quais estão diretamente relacionadas com os excessos de anidrido (AF) e epóxi (MEE), respectivamente. Portanto, de acordo com a teoria de Flory, não ocorre gelificação nas regiões  $X_{MEE} < X_{c1}$  e  $X_{MEE} > X_{c2}$ , pois o sistema necessita mais anidrido ou epóxi do que o disponível na mistura reacional. Essas regiões são chamadas de regiões de pré-gelificação. Como pode ser observado na Figura 12,  $X_{c1}=0,33$  e  $X_{c2}=0,54$ . Portanto, de acordo com a teoria de Flory, não ocorre gelificação para valores de  $X_{MEE}$  entre 0,00 a 0,33 e entre 0,54 a 1,00 para um polímero com  $g=2$  e  $f=2,6$ , que é o caso do sistema em estudo. A partir do gráfico da Figura 12 é observado também que a região de gelificação se encontra entre 0,33 e 0,54 de  $X_{MEE}$ .

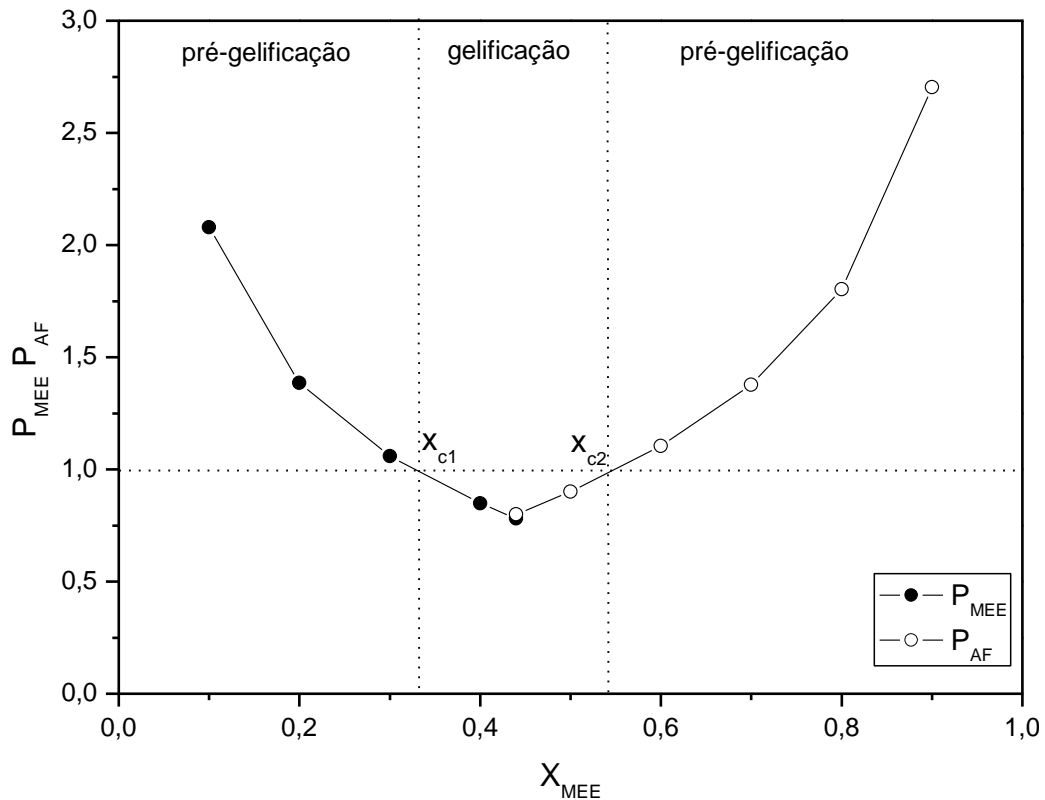


Figura 12 – Comportamento teórico, segundo Flory, da gelificação em função da fração molar de epóxi com identificação das regiões da gelificação e pré-gelificação para um polímero com  $f=2,6$  e  $g=2$ .

#### 5.4.2. Determinação da composição estequiométrica experimental do sistema MEE/AF/2-MI na ausência de BD como solvente através da técnica de DSC

O objetivo desta etapa do trabalho foi determinar a composição mais próxima da estequiométrica para o sistema MEE/AF/2MI na ausência de solvente utilizando a técnica de DSC. O processo de cura de diferentes misturas reacionais foi avaliado utilizando esta técnica. A Tabela 5 resume a composição das amostras em termos de frações molares dos reagentes ( $X_{MEE}$  e  $X_{AF}$ ). A fração molar do iniciador 2-MI foi mantida constante e igual a  $4 \times 10^{-3}$ .



Tabela 5 – Frações molares em termos de  $X_{MEE}$  e  $X_{AF}$  das amostras.

Amostra	$X_{MEE}$	$X_{AF}$
A	0,25	0,75
B	0,33	0,66
C	0,44	0,56
D	0,5	0,5
E	0,55	0,45
F	0,67	0,33
G	0,8	0,2

Para cada uma dessas amostras foi obtido um gráfico do fluxo de calor em função da temperatura conforme apresentado na Figura 13. A polimerização epóxido/anidrido é observada pela presença do pico exotérmico. A integração deste pico permite a determinação da entalpia de polimerização em J/g de amostra.

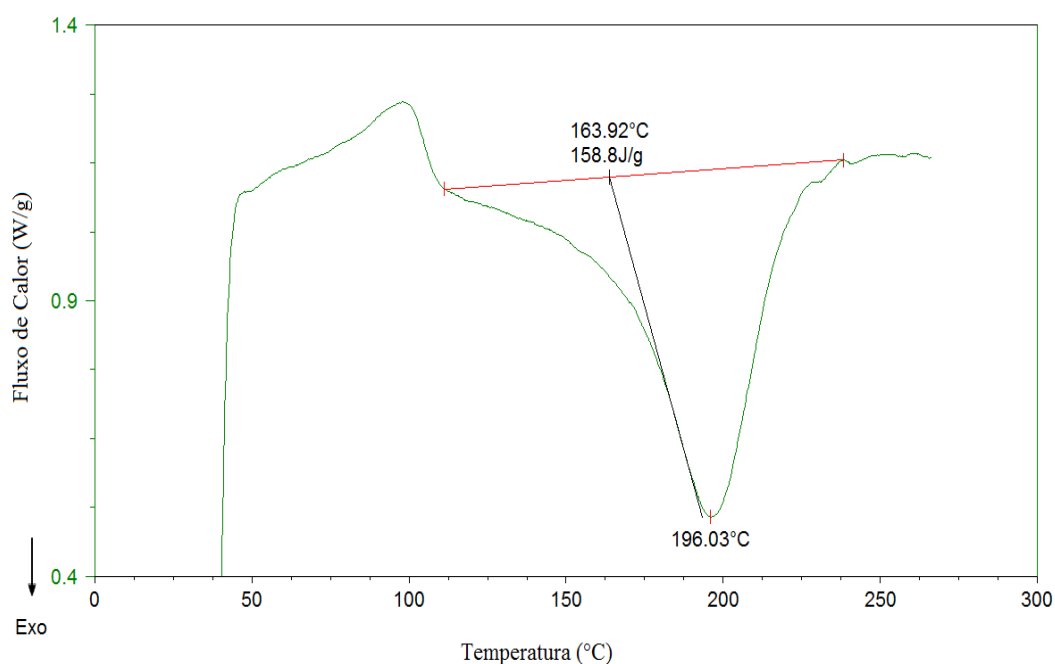


Figura 13 - Fluxo de calor durante a reação (W/g) em função da temperatura (°C) para a reação da amostra D.

A Figura 14 mostra as entalpias de polimerização ( $\Delta H$ ) obtidas para cada amostra em função da fração molar de MEE. De acordo com esse gráfico os valores experimentais de  $\Delta H$

aumentam até  $X_{MEE}=0,5$  e depois diminuem. Isto sugere que a composição estequiométrica experimental para o sistema estudado (MEE e AF) está próxima de  $X_{MEE}=0,5$ , isto é, a razão molar entre MEE e AF é, aproximadamente, igual a 1.<sup>15,69</sup> Nesta figura foram traçadas linhas verticais, as quais correspondem as frações críticas de gelificação,  $x_{c1}$  e  $x_{c2}$ , de acordo com a teoria de Flory. De acordo com essa figura, a região de gelificação apresenta entalpias de polimerização superiores a 76 J/g.

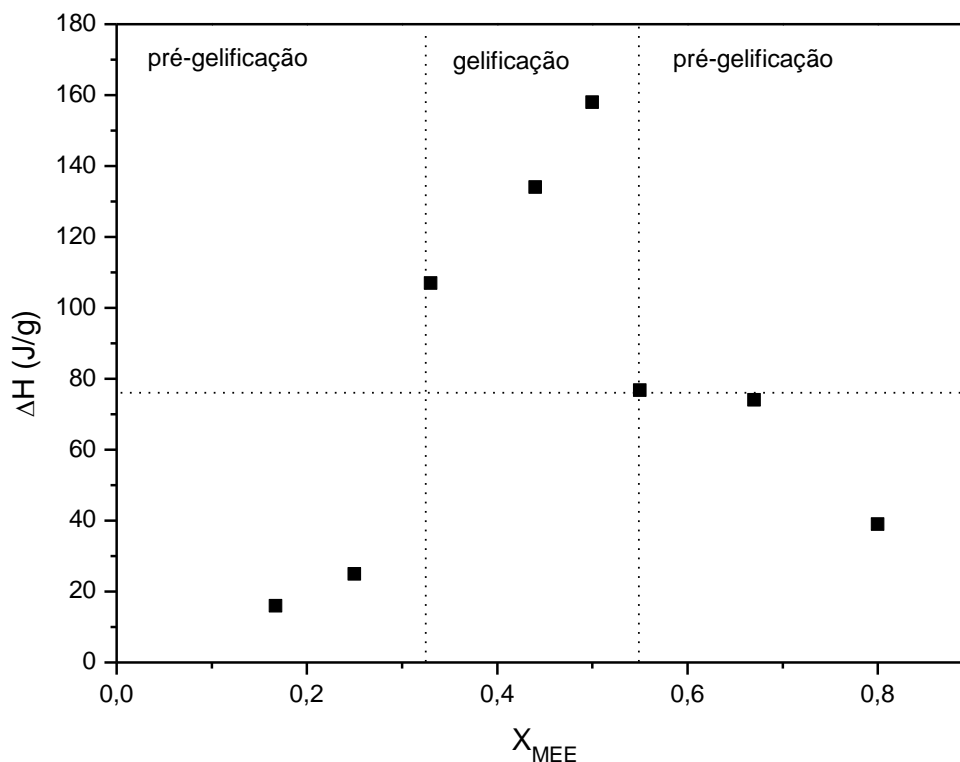


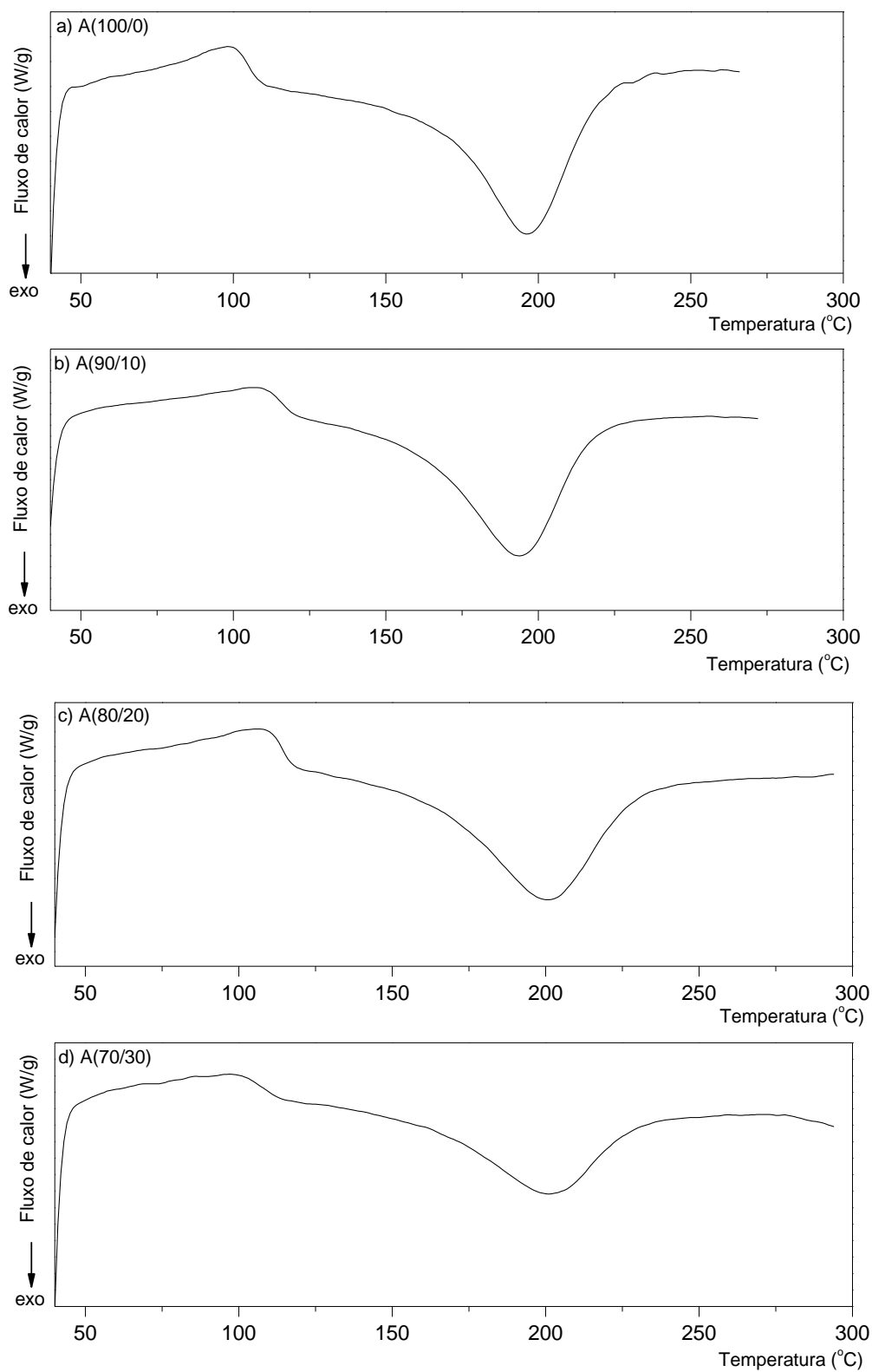
Figura 14 – Entalpias de polimerização ( $\Delta H$ ) em função da fração molar de  $X_{MEE}$ .

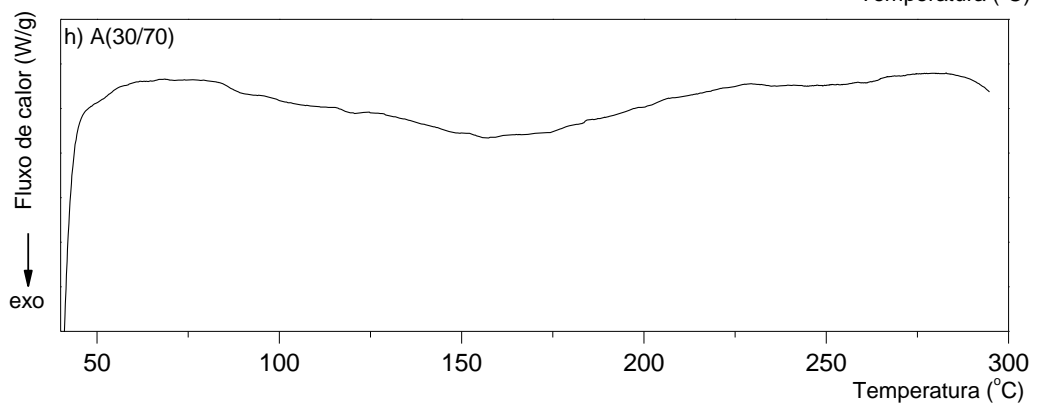
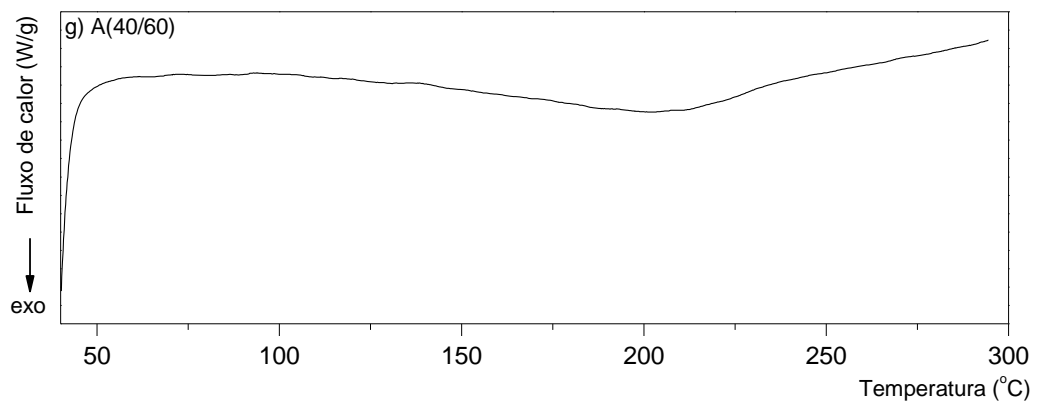
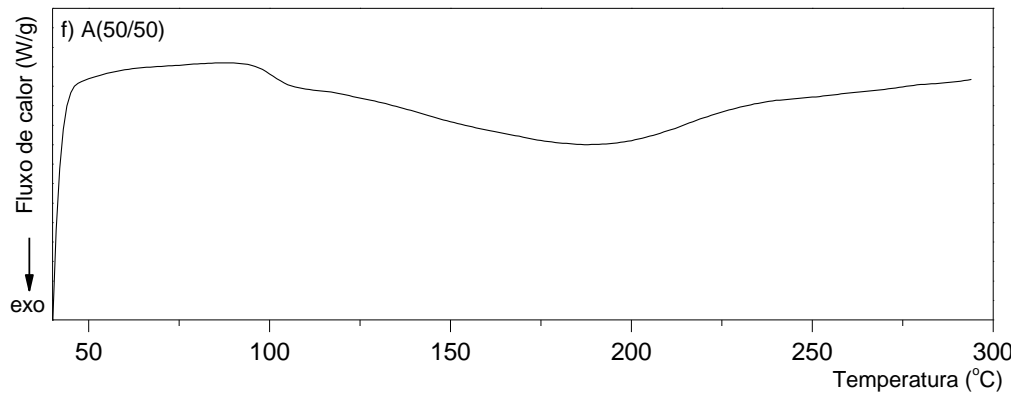
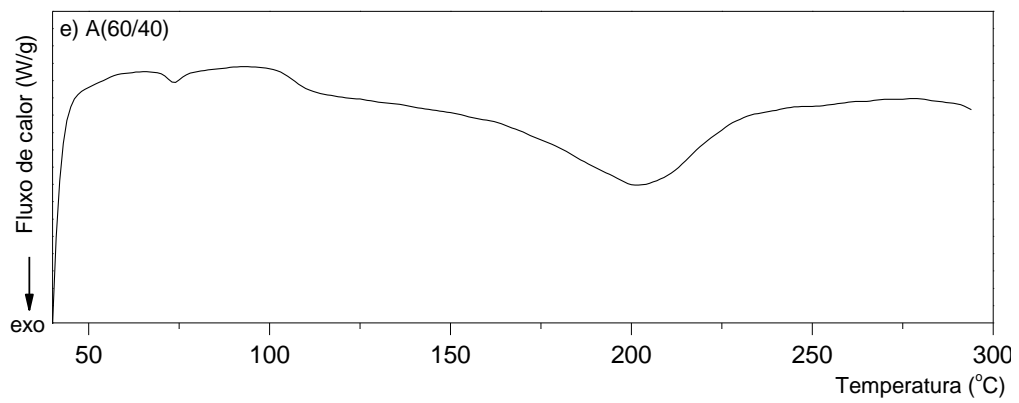
### 5.4.3. Avaliação do processo de cura do sistema MEE/AF/2MI utilizando BD como solvente

Nesta etapa foi realizado um estudo dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos envolvidos nas reações de polimerização da composição estequiométrica experimental do sistema MEE/AF/2-MI na presença de diferentes quantidades de BD (Tabela 4). O intuito é determinar a influência da adição de BD ao sistema através da determinação da energia de ativação ( $E_a$ ), fator pré-exponencial de Arrhenius ( $A$ ) e entalpia de polimerização ( $\Delta H$ ).

Na Figura 15 são apresentados gráficos que relacionam o fluxo de calor em função da temperatura das amostras sintetizadas. A polimerização é evidenciada pela exotermicidade

das reações. É observado um pico exotérmico largo, que caracteriza a reação de polimerização das misturas epóxido/anidrido/2-metil-imidazol. A integração do pico exotérmico fornece a entalpia de polimerização, expressa em J/g. Os valores de  $\Delta H$  para as diferentes reações estão apresentados na Tabela 6.





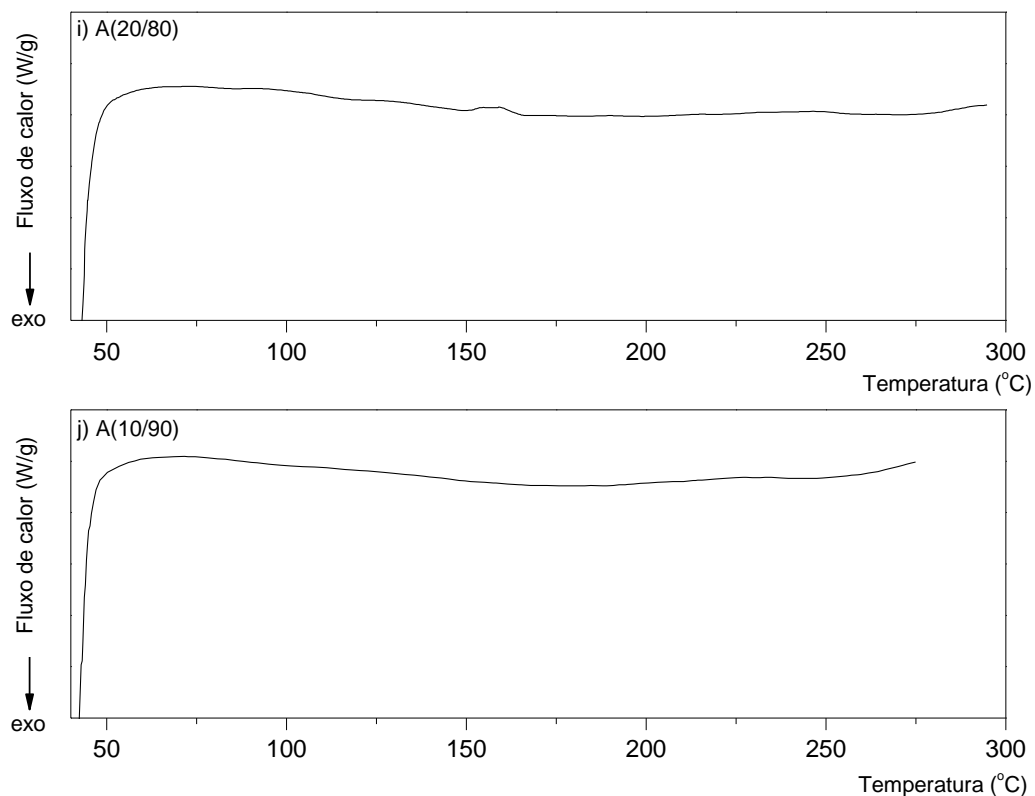


Figura 15 – Fluxo de calor em função da temperatura das amostras: a) A(100/0), b) A(90/10), c) A(80/20), d) A(70/30), e) A(60/40), f) A(50/50), g) A(40/60), h) A(30/70), i) A(20/80) e j) A(90/10).

Tabela 6 – Entalpia de polimerização e temperatura mínima das reações

Amostra	% MR	% BD	$\Delta H$ (J/g)	$T_{\min}$ (°C)
A(100/0)	100	0	158,0	196,0
A(90/10)	90	10	155,6	193,6
A(80/20)	80	20	117,8	200,7
A(70/30)	70	30	78,4	200,9
A(60/40)	60	40	75,2	200,9
A(50/50)	50	50	70,4	189,9
A(40/60)	40	60	31,3	201,9
A(30/70)	30	70	22,2	161,4
A(20/80)	20	80	7,6	166,9
A(10/90)	10	90	8,9	175,8

Na Figura 16 é mostrado um gráfico que relaciona a entalpia de polimerização em função da percentagem de mistura reacional MR. De acordo com essa figura há um aumento da entalpia com o aumento da quantidade de MR, indicando que o BD participa como solvente durante o processo de polimerização.

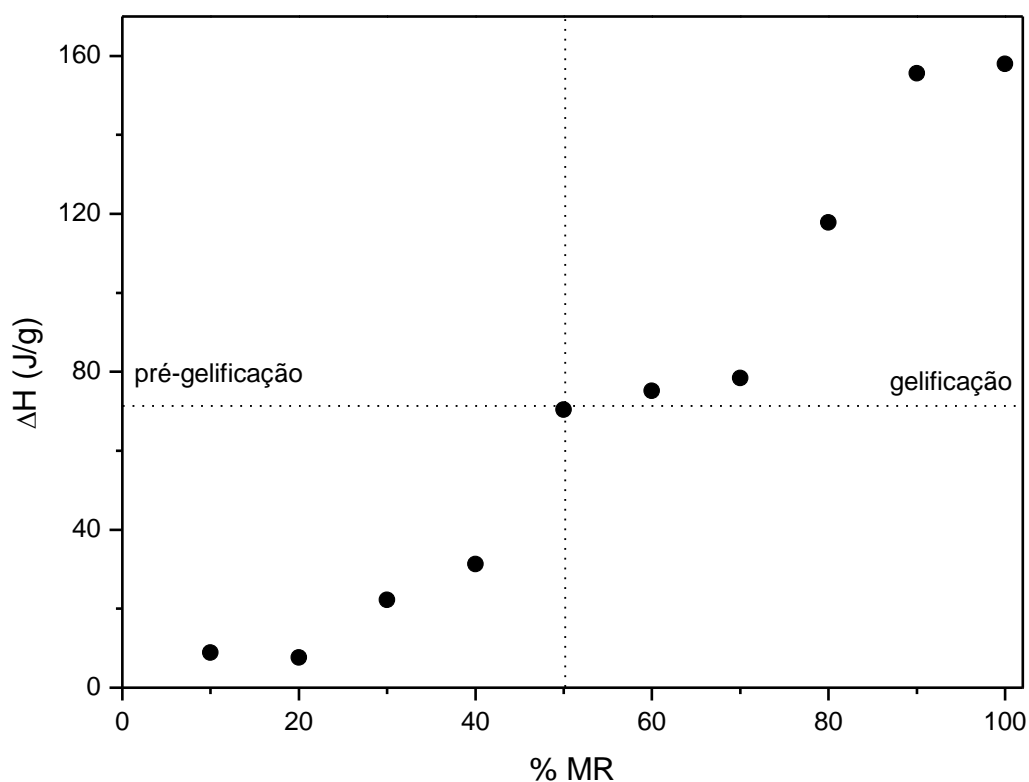


Figura 16 – Entalpia de polimerização em função da percentagem de mistura reacional MR.

Na seção 5.4.2 foi determinado que a região de gelificação, na ausência de solvente, apresenta  $\Delta H$  superior a 76 J/g. No gráfico da Figura 16 é observado que as amostras com quantidade de aproximadamente 50% ou mais de MR apresentam  $\Delta H$  superior a este valor, sugerindo que esta é a região de gelificação para o sistema na presença de BD como solvente. Portanto, as amostras sintetizadas com quantidades superiores a 50 % de BD (inferiores a 50% de MR) encontram-se na região de pré-gelificação e não devem formar uma rede.

A reação de polimerização do sistema epóxi/anidrido/iniciador é evidenciada pela exotermicidade apresentada pelos termogramas de DSC. A velocidade pode ser medida pela diminuição da concentração dos reagentes ou pelo aumento da concentração dos produtos. O coeficiente de velocidade,  $k$ , é uma função da temperatura, dado pela equação de Arrhenius:

$$k(T) = Ae^{-E_a/RT} \quad \text{Equação 26}$$

Na qual  $E_a$  é a energia de ativação (J/mol),  $R$  é a constante universal dos gases (8,314 J/Kmol),  $T$  é a temperatura absoluta (K),  $A$  é o fator pré-exponencial ou fator de frequência ( $s^{-1}$ ), e está relacionado com a frequência total das colisões entre as moléculas reagentes, ou a frequência de tentativas para superar uma barreira de energia do processo e o termo  $(-E_a/RT)$  descreve a probabilidade destas tentativas.<sup>70</sup>

O método de Barrett<sup>71</sup> foi utilizado para calcular a energia de ativação e fator pré-exponencial de Arrhenius para cada uma das reações de polimerização. Este método assume que a reação obedece à cinética de primeira ordem ( $n=1$ ). A Equação 27 é a equação geral da velocidade:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad \text{Equação 27}$$

Nessa equação  $k(T)$  é dada pela equação de Arrhenius (Equação 26).  $f(\alpha)$  é uma função do grau de conversão e é dado pela Equação 28, na qual  $n$  é a ordem da reação ( $n=1$ , para Método de Barrett).

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad \text{Equação 28}$$

O grau de conversão  $\alpha$  é dado pela Equação 29, na qual  $H_o$  é o calor inicial  $H_T$  é o calor total liberado durante a reação e  $H$  é calor liberado pela reação até um tempo  $t$ .

$$\alpha = \frac{H - H_o}{H_T - H_o} \quad \text{Equação 29}$$

Utilizando as Equações 27, 28 e 29, a Equação 26 pode ser transformada na Equação 30:

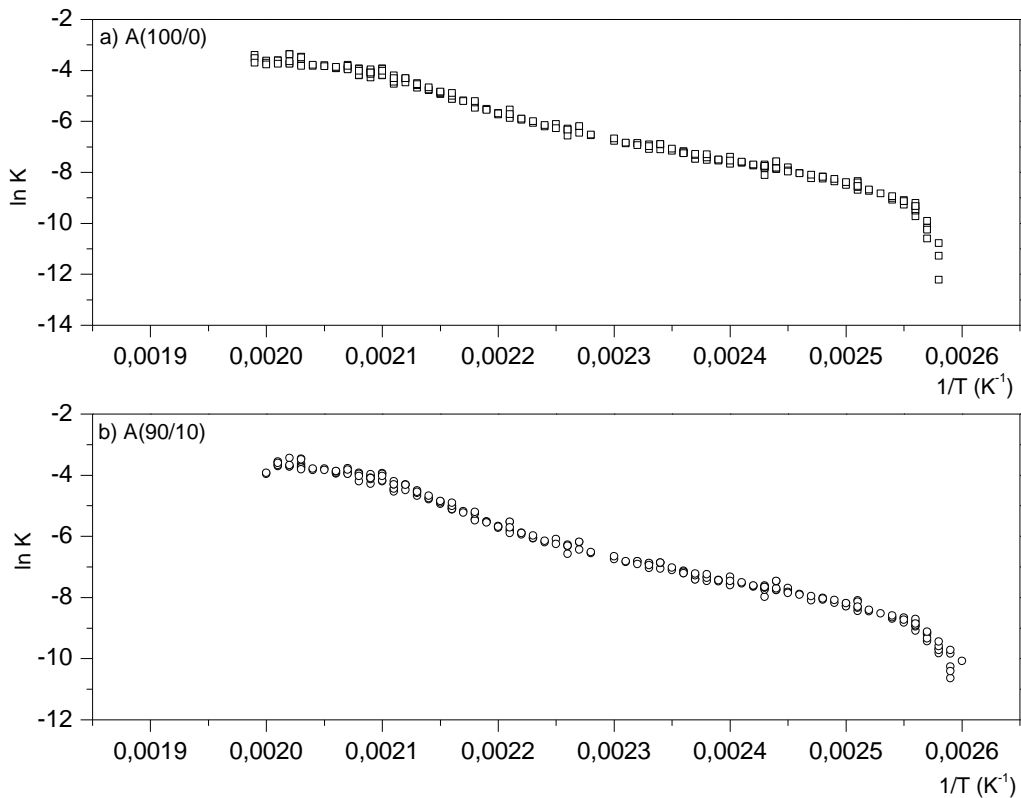
$$k = \frac{dH/dT}{H_T - H} = Ae^{-E_a/RT} \quad \text{Equação 30}$$

Ou na forma logarítmica, apresentada na Equação 31:

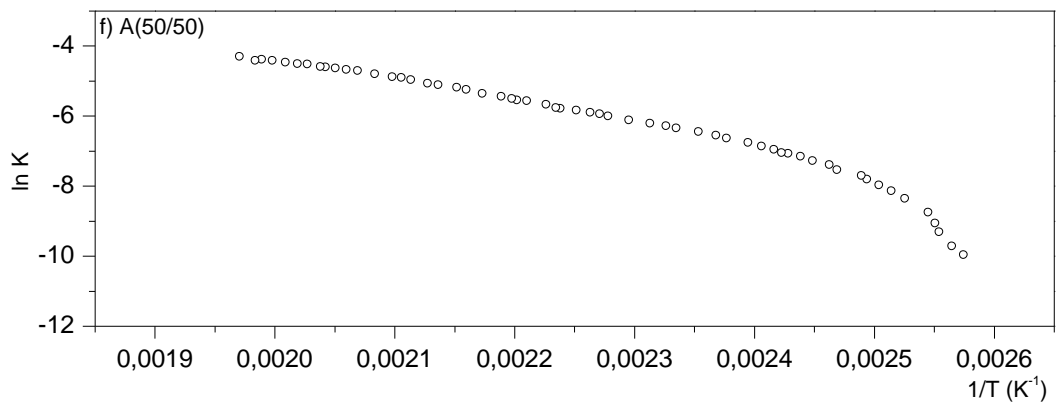
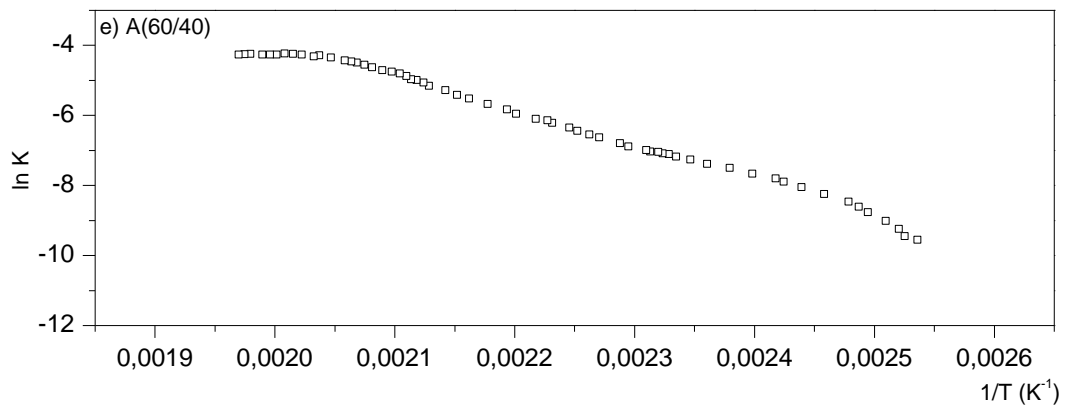
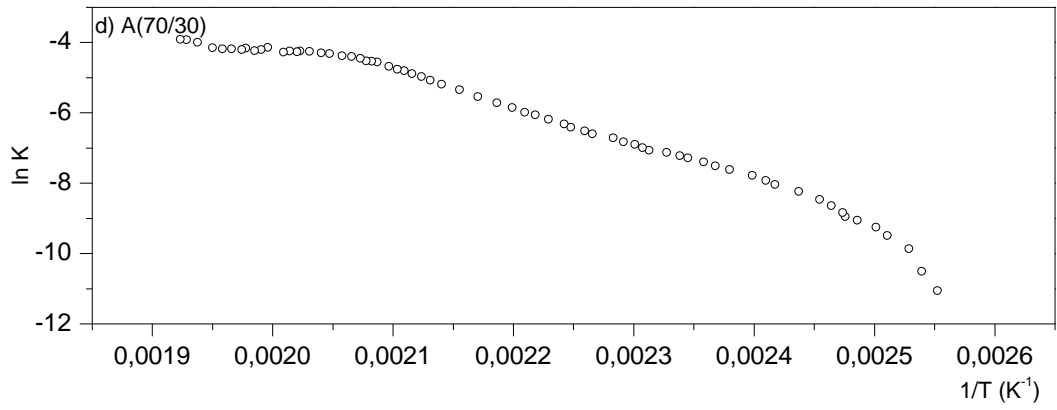
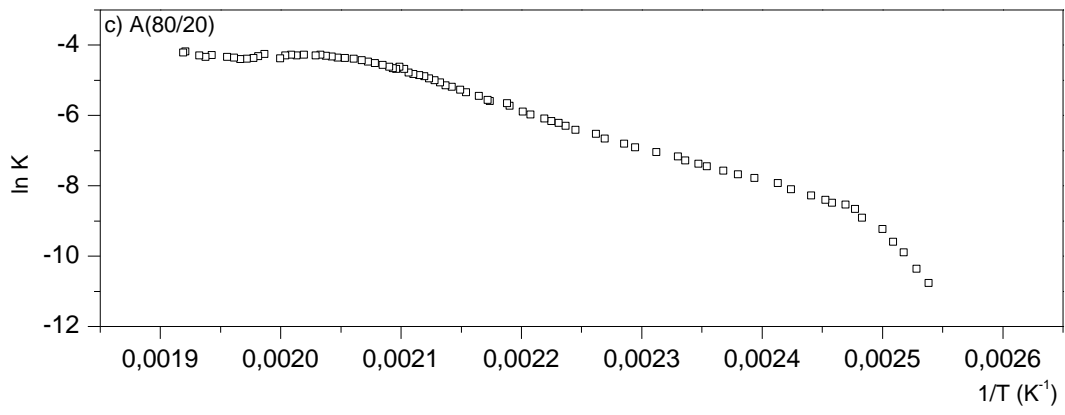
$$\ln k = \ln A - \frac{Ea}{R} \frac{1}{T}$$

Equação 31

A representação de  $\ln k$  em função de  $1/T$  permite determinar a energia de ativação ( $Ea$ ) e o fator pré-exponencial  $A$ . Na Figura 17 são apresentados os gráficos que relacionam  $\ln k$  em função de  $1/T$  das amostras sintetizadas. As extremidades das curvas estão relacionadas com o início (aumento abrupto da velocidade de reação) e o fim da polimerização (desaceleração da reação).<sup>3</sup> A parte central da curva foi utilizada para estimar os parâmetros cinéticos das reações, os quais estão descritos na Tabela 7.







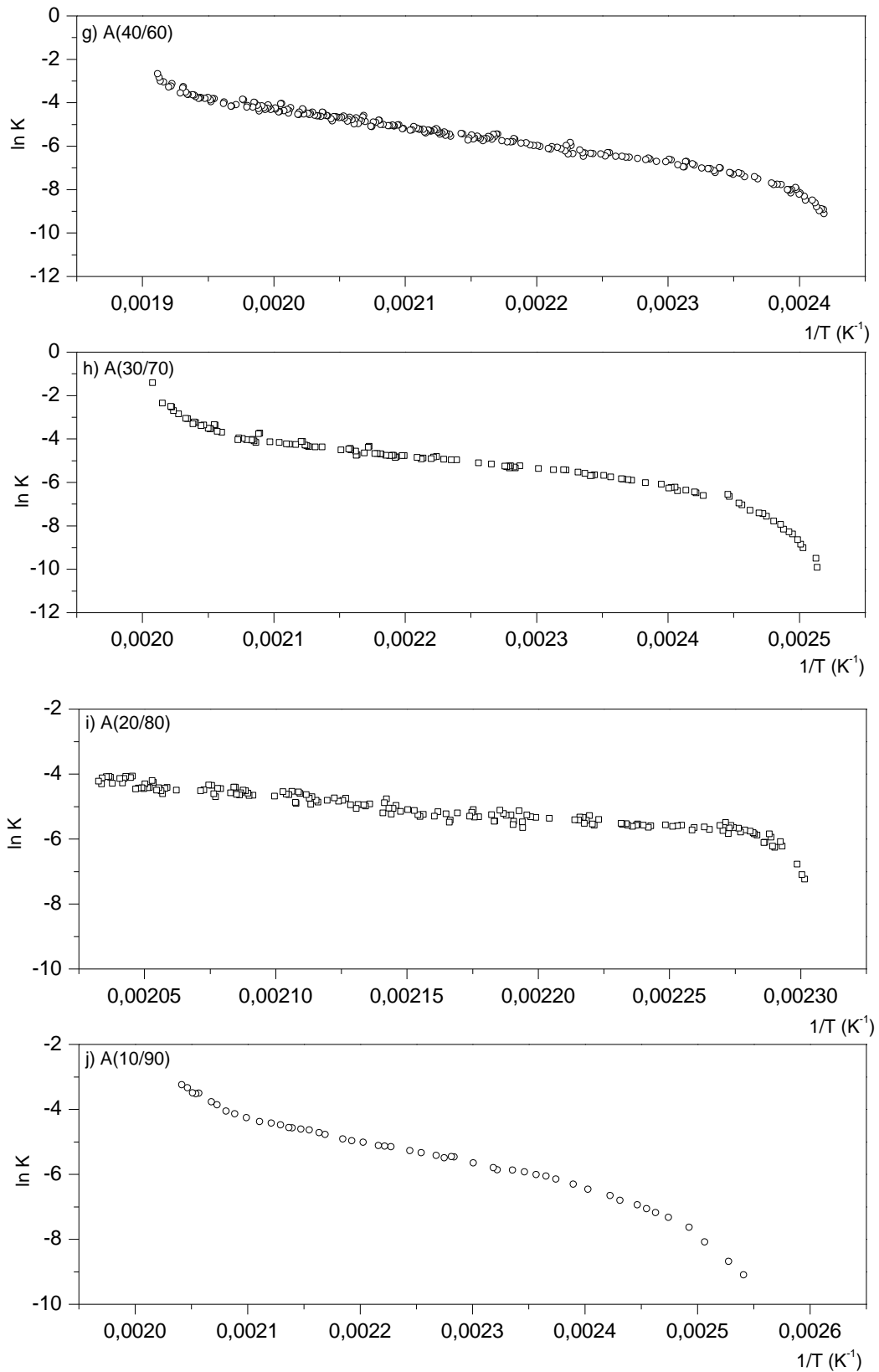


Figura 17 –  $\ln K$  versus  $1/T$  das amostras: a) A(100/0), b) A(90/10), c) A(80/20), d) A(70/30), e) A(60/40), f) A(50/50), g) A(40/60), h) A(30/70), i) A(20/80) e j) A(10/90).

Tabela 7 – Energia de ativação ( $E_a$ ) e fator pré-exponencial de Arrhenius (A) para as amostras

Amostra	$E_a$ (kJ)	$\ln A$ (u.a.)
A(100/0)	87,4	17,6
A(90/10)	99,4	20,9
A(80/20)	87,2	17,3
A(70/30)	86,7	17,1
A(60/40)	80,8	15,5
A(50/50)	52,6	8,4
A(40/60)	68,7	12,2
A(30/70)	52,1	9,0
A(20/80)	57,8	9,9
A(10/90)	55,9	9,8

Muitos autores têm demonstrado a dependência da Energia de Ativação com variáveis experimentais, tais como: tamanho e distribuição das partículas, presença de impurezas, razão de aquecimento; portanto é importante o estudo das relações entre observáveis experimentais com propriedades intrínsecas de cada material.<sup>72</sup> Por outro lado, foi experimentalmente observado que, para processos similares ou para uma dada reação sob condições experimentais variadas, o logaritmo do fator pré-exponencial e a energia de ativação tendem a ser relacionados em forma linear.<sup>73</sup> Esta relação é conhecida como “efeito da compensação cinética”, o qual diz que, para qualquer variação na energia de ativação, originária de alterações experimentais, uma correspondente variação no fator pré-exponencial também ocorre, e pode ser matematicamente expresso por:<sup>74-76</sup>

$$\ln A = a + bE_a \quad \text{Equação 32}$$

na qual a e b são características do sistema em estudo. Esta relação linear pode ser associada a equação de Arrhenius pela Equação 33:

$$\ln A = \ln K_{iso} + \frac{E_a}{RT_{iso}} \quad \text{Equação 33}$$

na qual  $K_{iso}$  é a constante de velocidade isocinética e  $T_{iso}$  a temperatura isocinética.<sup>72</sup> Há controvérsias quanto ao significado da  $T_{iso}$ , a qual pode caracterizar a temperatura inicial da reação; ou ser a temperatura na qual as velocidades relativas a um grupo de reações relacionadas ou simultâneas sofrem uma inversão; ou a temperatura na qual a constante de velocidade, para toda série de reações apresentar o mesmo valor.<sup>77,78</sup>

A Figura 18 relaciona o fator pré-exponencial obtido para cada reação de polimerização em função da Energia de Ativação (de acordo com a Tabela 7). Neste gráfico observa-se que ao aumentar a percentagem de MR na solução a energia de ativação aumenta linearmente com o logaritmo do fator pré-exponencial. Isto sugere uma compensação da energia de ativação em relação às condições de frequência de interação entre as espécies ativas dos reagentes.

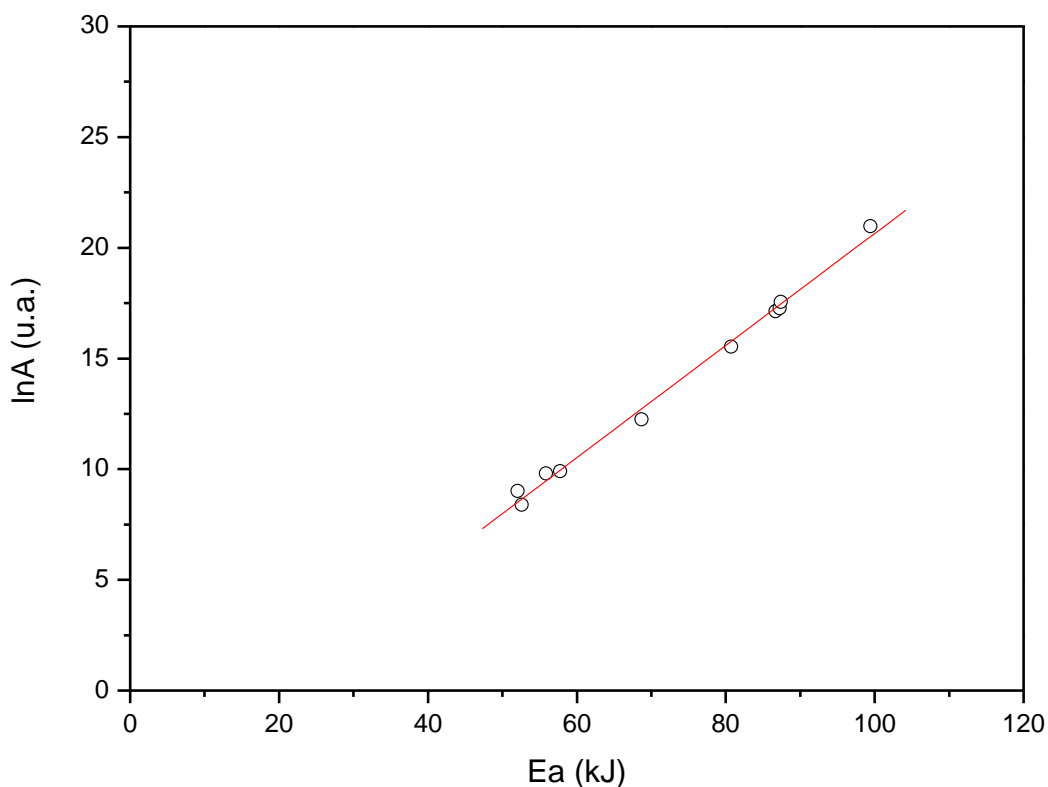


Figura 18 – Gráfico de  $\ln A$  versus  $E_a$  que mostra o efeito da compensação cinética para as reações de polimerização dos sistemas estudados.

## 5.5. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS POLÍMEROS

Na Tabela 8 estão apresentadas as principais características físico-químicas dos polímeros sintetizados e a classificação de acordo com a teoria de Flory. De acordo com a Tabela 8, a adição de até 30% de BD resultou em polímeros reticulados. Com adição superior a 40% de BD o aspecto físico dos polímeros variou de um gel a um líquido viscoso. As regiões de gelificação e pré-gelificação determinadas através da teoria de Flory estão de acordo com os dados experimentais. Esta observação é evidenciada pelo fato das amostras que estão dentro da região de gelificação serem reticuladas, enquanto as outras são apenas líquidos viscosos.

Tabela 8 – Aspecto físico, solubilidade e região de acordo com a teoria de Flory

Amostra	Aspecto físico	Solubilidade	Região pela teoria de Flory experimental*
A(100/0)	Borrachoso	não	gelificação
A(90/10)	Borrachoso	não	gelificação
A(80/20)	Borrachoso	não	gelificação
A(70/30)	Borrachoso	não	gelificação
A(60/40)	Gel	não	gelificação
A(50/50)	Líquido viscoso	sim	gelificação/pré-gelificação
A(40/60)	Líquido viscoso	sim	pré-gelificação
A(30/70)	Líquido viscoso	sim	pré-gelificação
A(20/80)	Líquido viscoso	sim	pré-gelificação
A(10/90)	Líquido viscoso	sim	pré-gelificação

\*em solventes orgânicos (acetona, THF e hexano)

A Figura 19 mostra a unidade monomérica proposta para os polímeros sintetizados. O ácido graxo utilizado para exemplificação é o ácido linoleico, o qual possui duas ligações duplas. Entretanto, os polímeros foram sintetizados a partir de uma mistura de ácidos graxos.

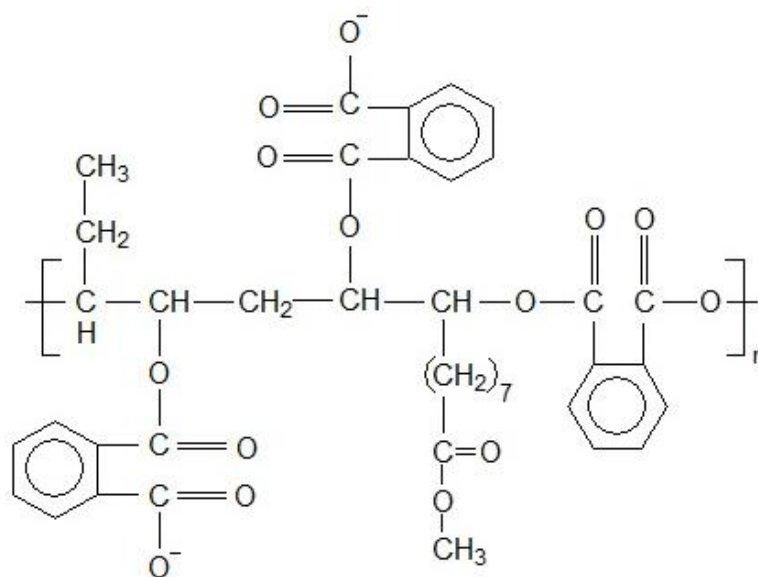


Figura 19 – Unidade monomérica proposta para os polímeros sintetizados.

### 5.5.1. Estudo de inchamento

Os testes de inchamento foram realizados nas amostras A(70/30), A(80/20), A(90/10) e A(100/0). O solvente utilizado neste estudo foi o THF. A Figura 20 mostra o grau de inchamento médio de cada amostra, bem como o resíduo extraído pelo solvente, os quais foram determinados de acordo com as Equações 1 e 2. Os resultados indicam que todas as amostras apresentam um inchamento similar e significativo frente ao solvente. Portanto, este parâmetro não está sendo afetado pela presença do solvente.

No percentual de resíduo extraído pelo solvente podem estar contidos: BD (utilizado como solvente), oligoésteres (estruturas poliméricas de baixa massa molar) e/ou material não-reagido. Da amostra A(70/30) são extraídos cerca de 8% de resíduo (em relação à massa inicial da amostra), enquanto que nas demais amostras são extraídos em torno de 1 e 3% de material. Este comportamento para a amostra A(70/30) pode ser associado à inserção de maior quantidade de BD como solvente.

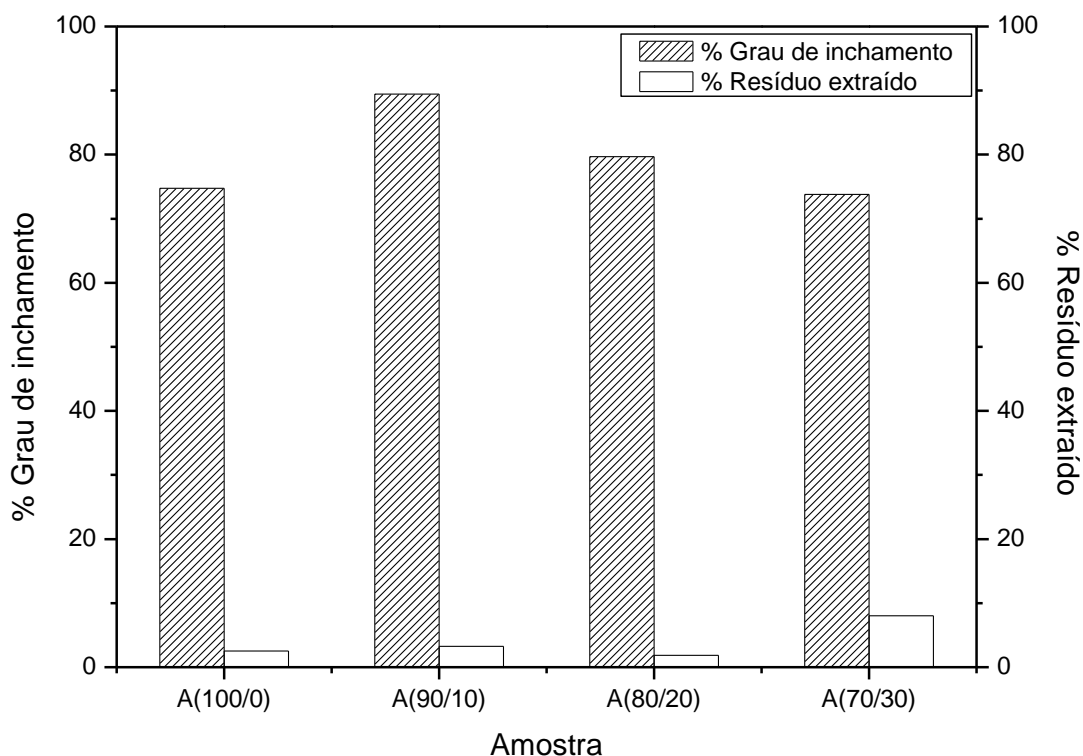


Figura 20 - Grau de inchamento das amostras frente ao THF.

### 5.5.2. Estudo das propriedades térmicas – DSC

A Figura 21 apresenta os termogramas de DSC para as amostras A(50/50) a A(100/0), referente ao segundo aquecimento realizado. Estes termogramas apresentam aparentemente duas transições de sólido-sólido, as quais estão descritas na Tabela 9. A primeira transição ( $T_1$ ) é característica de transição vítrea, entretanto a segunda ( $T_2$ ) poderia ser atribuída a uma fusão, porém os produtos sintetizados são amorfos e reticulados e não devem apresentar a fusão. Este efeito está relacionado com a natureza complexa das amostras, as quais podem incluir polímeros de pequenas massas molares e BD no sistema reticulado.

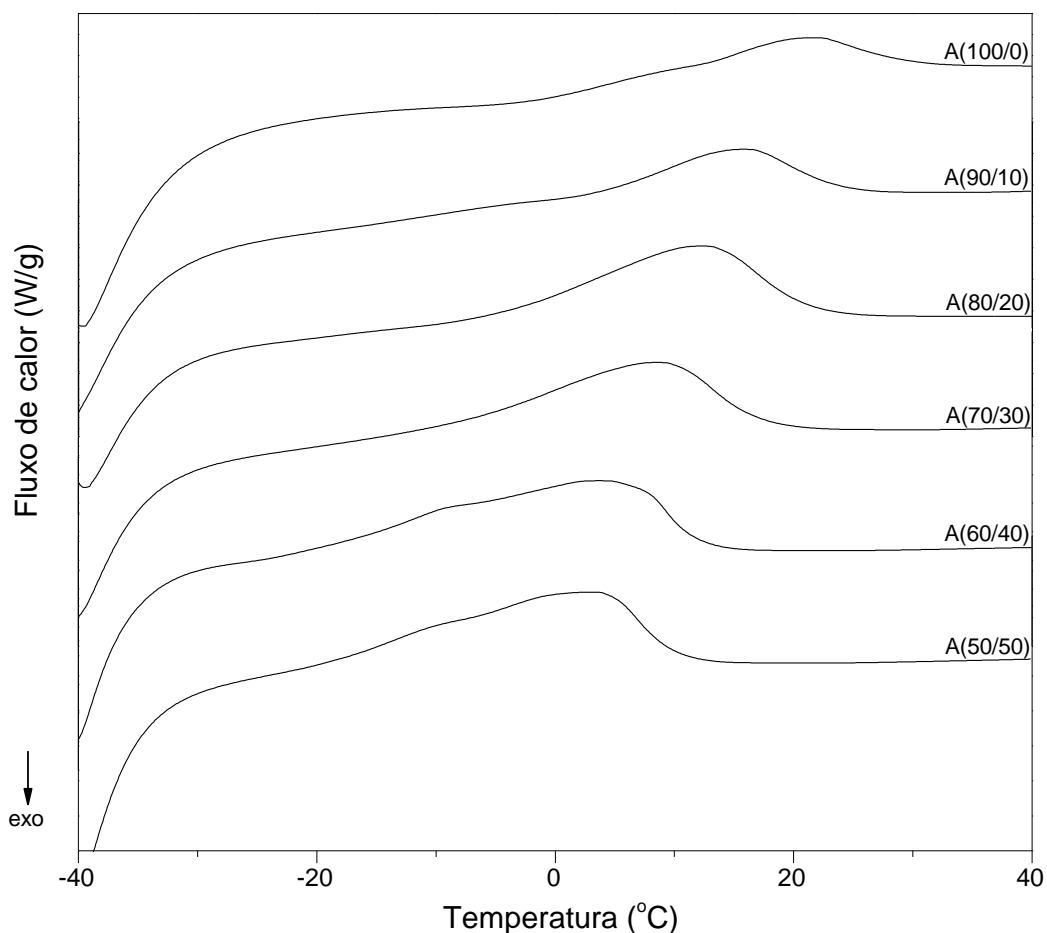


Figura 21 – Termogramas de DSC para as amostras sintetizadas.

Tabela 9 – Temperatura de transição  $T_1$  e  $T_2$  para as amostras sintetizadas

Amostra	$T_1$ (°C)	$T_2$ (°C)
A(100/0)	3,95	21,67
A(90/10)	-9,89	15,70
A(80/20)	sobreposta	12,36
A(70/30)	sobreposta	8,60
A(60/40)	-12,00	4,98
A(50/50)	-13,65	3,81

A Tabela 9 indica uma diminuição da  $T_1$  com o aumento da %BD. As observações de que a  $T_1$  é característica de transição vítrea e de que as amostras possuem o mesmo grau de reticulação (teste de inchamento), sugerem que o BD atua como plastificante, aumentando a distância entre as cadeias do retículo. Todavia os resultados experimentais não permitem uma



avaliação quantitativa deste parâmetro. Para  $T_2$  também é observado que esta diminui com o aumento da percentagem de BD (Figura 22).

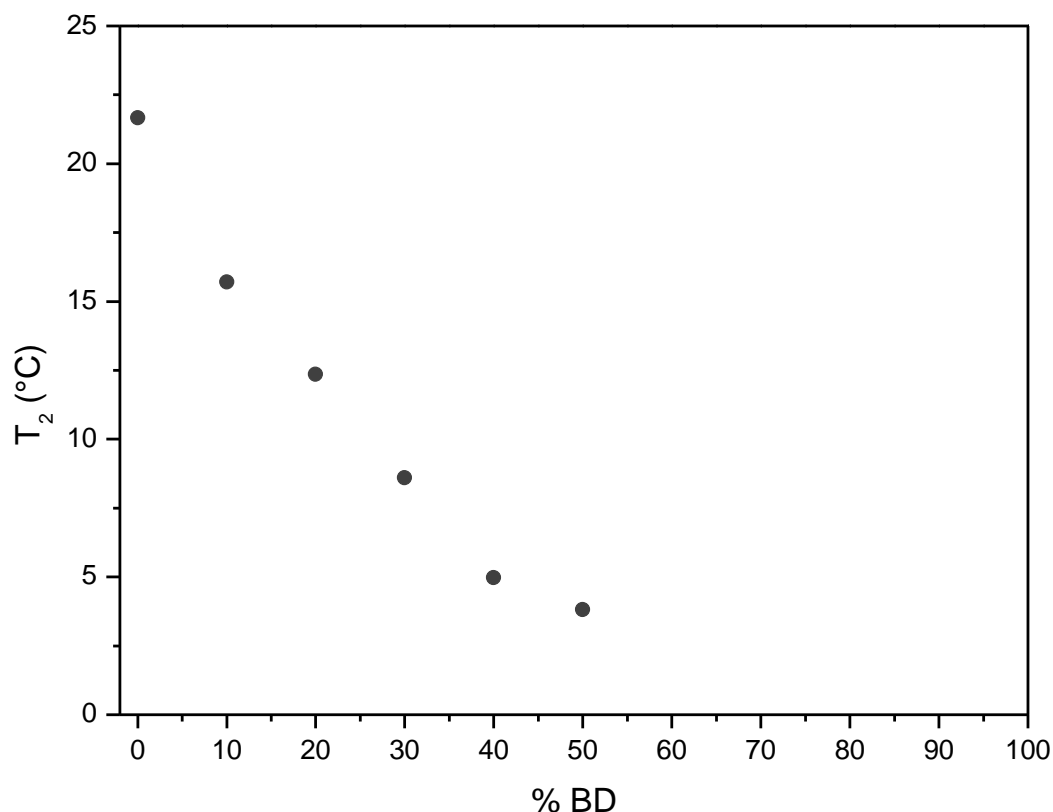


Figura 22 –  $T_2$  em função da percentagem de BD adicionado como solvente.

Estes resultados deverão ser considerados como um estudo preliminar, pois apenas a análise de DSC não é suficiente para responder as questões levantadas pelo comportamento térmico. Um estudo aprofundado com outras metodologias (DSC modulado, DMTA, espalhamento de luz, entre outras) será necessário para a elucidação do comportamento térmico dos produtos obtidos.

### 5.5.3. Estudo das propriedades térmicas – TGA

Na Figura 23 é demonstrada uma curva termogravimétrica (TG) e a sua derivada em relação à temperatura (DTG) para a amostra A(50/50), a qual apresenta duas degradações características.

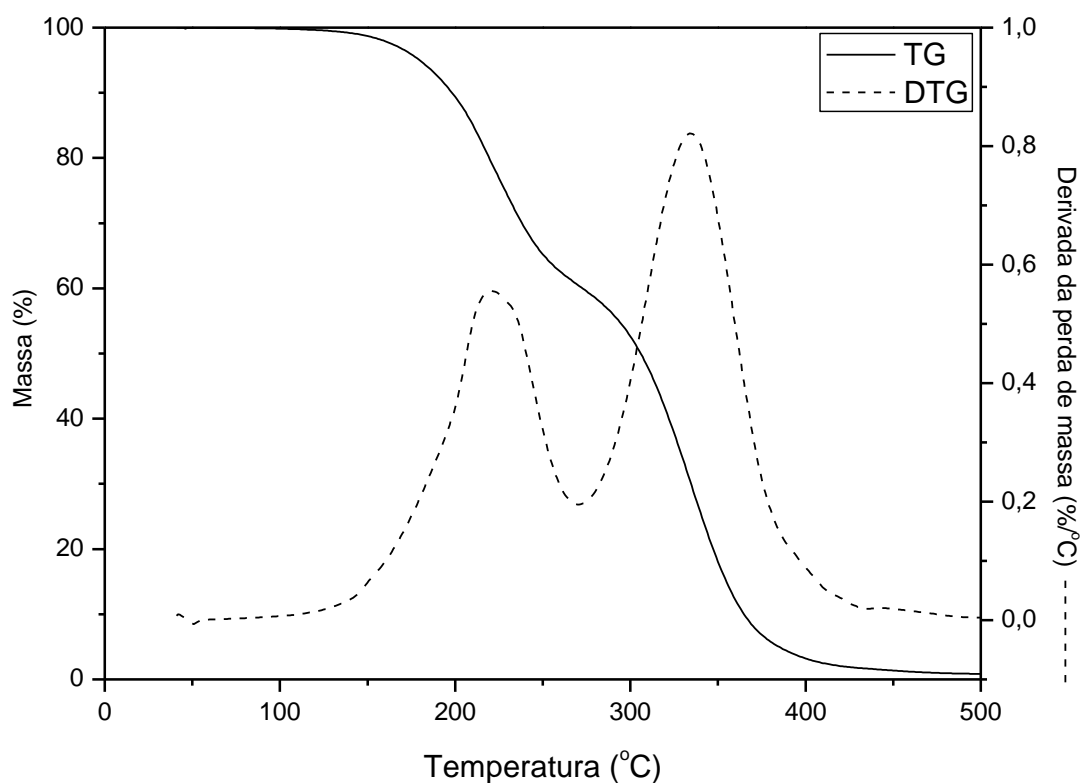


Figura 23 – Análise termogravimétrica da A(50/50) com apenas uma corrida de aquecimento.

Uma metodologia foi desenvolvida para avaliar o comportamento térmico dos polímeros obtidos. Como descrito no procedimento experimental, esta metodologia conta com um aquecimento inicial até 250°C, seguido por um resfriamento até 150°C, e posteriormente novo aquecimento até 500°C. Através deste procedimento é possível eliminar solvente e materiais voláteis presentes até 250°C e assim avaliar a degradação térmica do polímero com maior grau de pureza. Nas Figuras 24 e 25 são apresentadas as curvas de TG e DTG, utilizando a metodologia proposta.

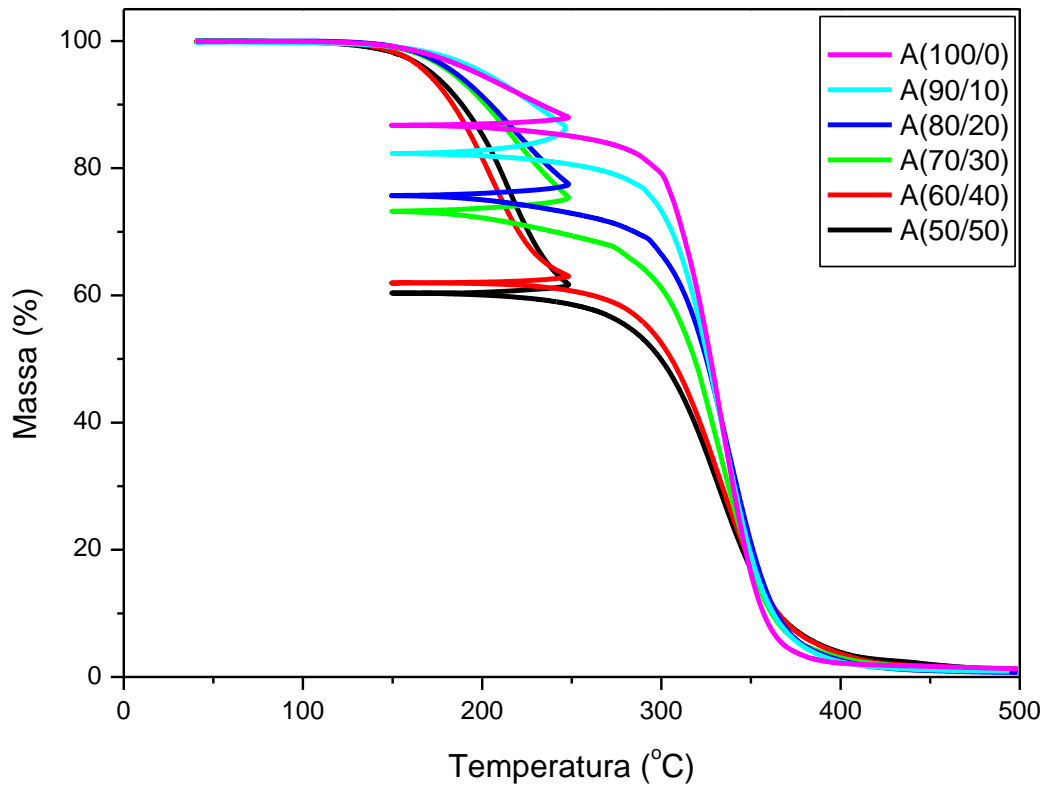


Figura 24 – Curvas da análise termogravimétrica (TG) das amostras.

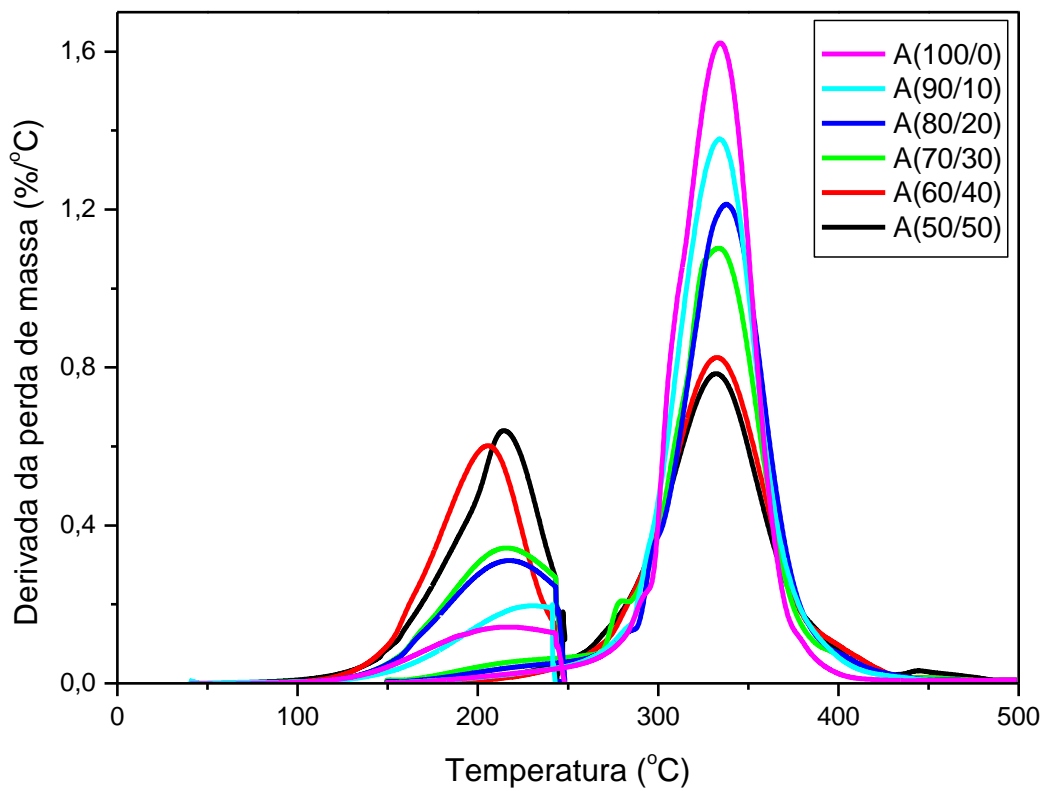


Figura 25 – Derivada da curva termogravimétrica (DTG) em relação a temperatura das amostras.

Os resultados obtidos a partir deste procedimento são apresentados na Tabela 10. Estes indicam que a percentagem de perda de massa está relacionada com a composição do sistema. A quantidade de BD presente nas amostras está relacionada com a perda de massa durante a primeira degradação. A segunda constitui a degradação do polímero propriamente dito.

Tabela 10 – Temperaturas do pico máximo da primeira e segunda degradação e percentagens degradadas em cada temperatura para as amostras sintetizadas.

Amostra	T <sub>máx</sub> (1ª degradação) (°C)	% 1ª degradação	T <sub>máx</sub> (2ª degradação) (°C)	% 2ª degradação
A(100/0)	207,59	13,07	335,1	85,51
A(90/10)	227,51	17,59	335,02	81,3
A(80/20)	216,47	24,38	338,27	74,87
A(70/30)	215,67	26,8	334,42	72,04
A(60/40)	205,69	37,87	332,8	60,7
A(50/50)	214,56	39,58	332,36	59,2

Na amostra A(100/0), a qual não foi adicionado BD como solvente, é observado que 13,07% de amostra degrada entre 100 e 215°C (1ª degradação – atribuída ao BD nas demais amostras), o que pode ser explicado pelo fato de o óleo de soja conter aproximadamente 16% de ácidos graxos saturados, os quais não podem ser epoxidados e, portanto não participam da reação de polimerização.

Na Figura 26 é apresentado o resultado obtido através da análise termogravimétrica do BD. Neste caso é observado que a faixa de degradação do BD é entre 100°C e 225°C, atingindo a taxa máxima de degradação em 215,05°C, que corrobora o observado e discutido anteriormente, justificando a primeira degradação atribuída ao BD entre as cadeias poliméricas das amostras.

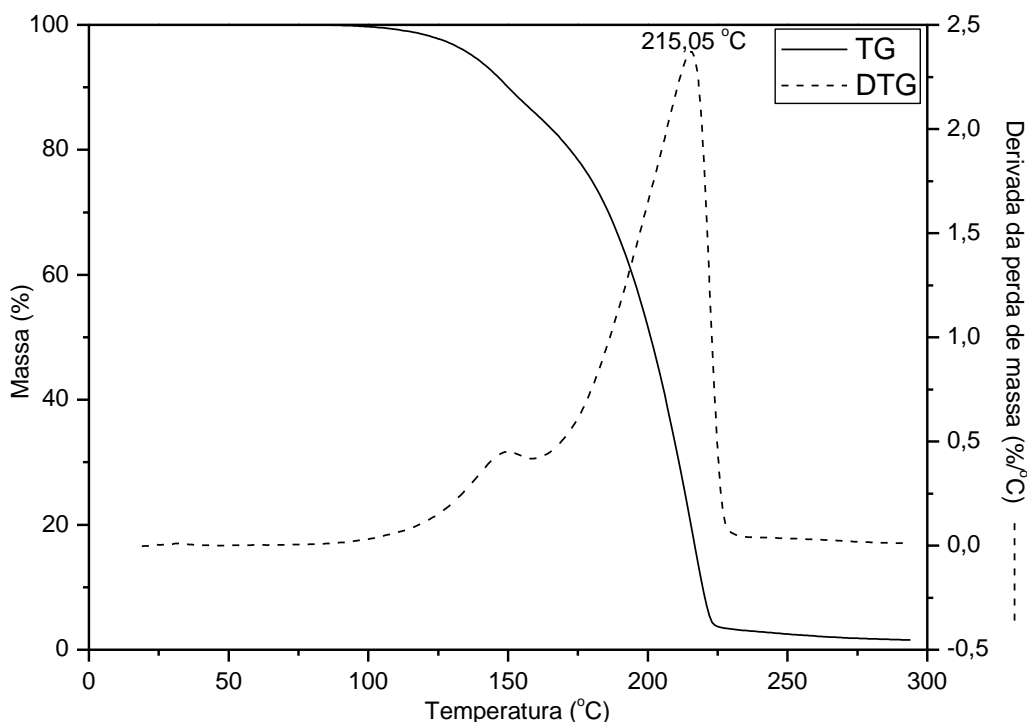


Figura 26 – Análise termogravimétrica do BD de óleo de soja.

O estudo cinético da degradação térmica foi feito utilizando o método diferencial de Freeman-Carroll<sup>79-82</sup>, o qual não requer o conhecimento do mecanismo de decomposição. De acordo com este método, a cinética da reação de decomposição  $A_{(sólido)} \rightarrow B_{(sólido)} + C_{(gás)}$  pode ser descrito pelas Equações 34 e 35:

$$\ln \left( \beta \frac{d\alpha}{dT} \right) = \ln[Af(\alpha)] - \frac{E}{RT} = \ln k \quad \text{Equação 34}$$

$$\alpha = (\Delta w / \Delta w_f) = (w_o - w) / (w_o - w_f) \quad \text{Equação 35}$$

onde  $\alpha$  é a perda de massa relativa,  $\beta$  é a taxa de aquecimento ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ),  $f(\alpha)$  é uma função de  $\alpha$ ,  $E_a$  é a energia de ativação (kJ/mol),  $A$  é o fator pré-exponencial ( $\text{s}^{-1}$ ),  $R$  a constante universal dos gases (8,314 J/Kmol) e  $w_o$  é a massa inicial,  $w$  é a massa a uma temperatura  $T$  e  $w_f$  é a massa final. Nas Figuras 27 e 28 estão traçados gráficos que relacionam  $\ln k$  versus  $1/T$  referentes a primeira e segunda degradação, respectivamente. O coeficiente angular da parte linear destas curvas permite determinar a energia de ativação para cada processo de degradação em cada amostra, bem como o coeficiente linear permite determinar o fator pré-exponencial. Estes dados estão descritos na Tabela 11.

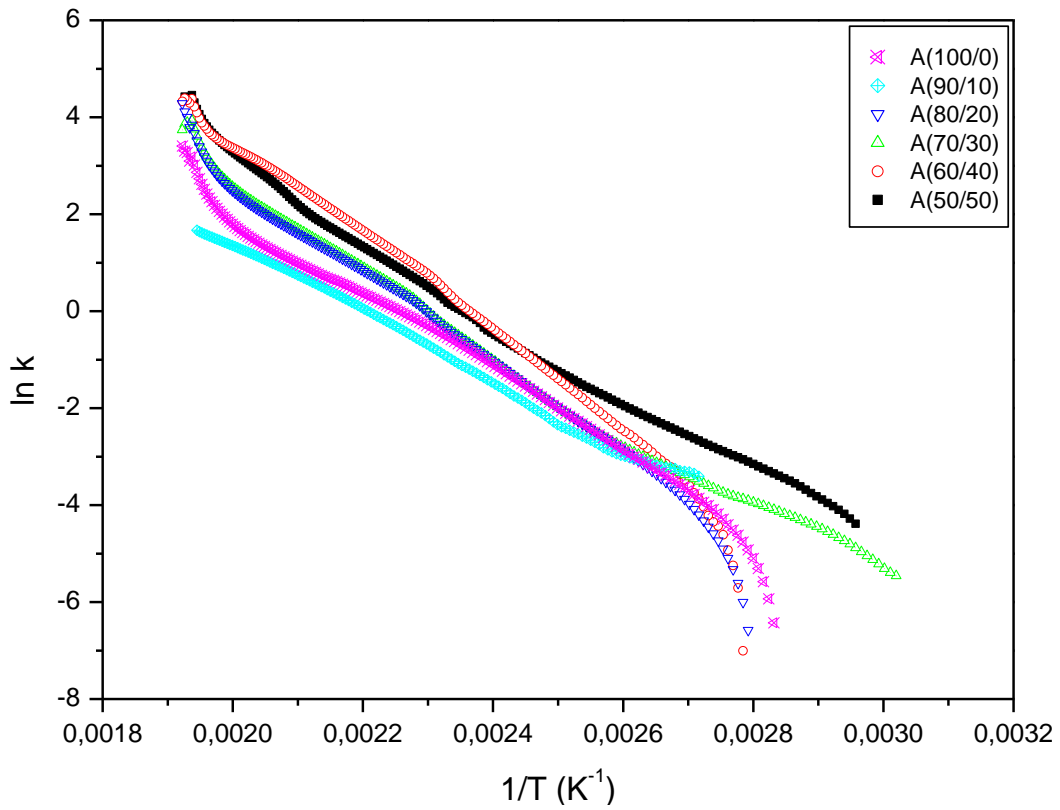


Figura 27 –  $\ln k$  versus  $1/T$  no estudo da primeira degradação térmica das amostras.

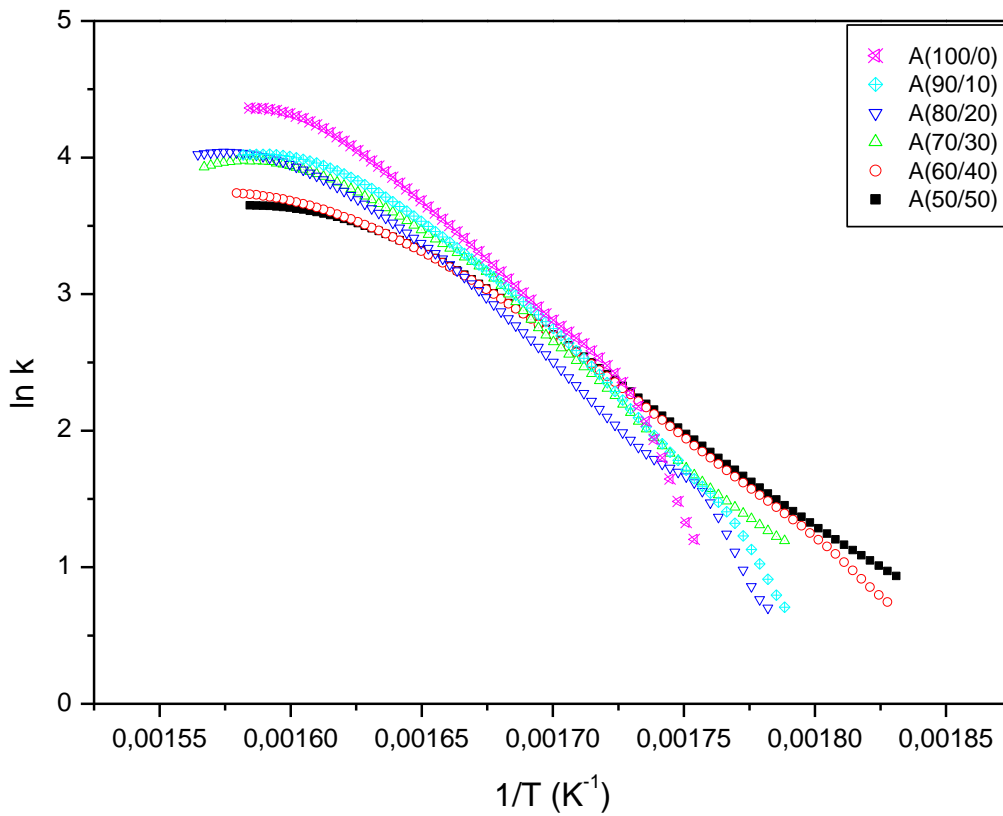


Figura 28 –  $\ln k$  versus  $1/T$  no estudo da segunda degradação térmica das amostras.

Tabela 11 – Energia de ativação e logaritmo do fator pré-exponencial para a primeira e segunda degradação térmica

Amostra	$Ea_{1^a}$ degradação (kJ/mol)	$\ln A_{1^a}$ degradação (u.a.)	$Ea_{2^a}$ degradação (kJ/mol)	$\ln A_{2^a}$ degradação (u.a.)
A(100/0)	71,71	19,57	139,52	31,36
A(90/10)	65,14	17,31	171,52	37,84
A(80/20)	77,01	21,19	157,81	34,77
A(70/30)	61,36	16,55	145,69	32,45
A(60/40)	86,69	24,66	120,15	27,24
A(50/50)	54,68	15,22	112,11	25,60

Os resultados indicam uma relação linear entre  $\ln A$  e  $Ea$  (Figura 29), sugerindo que o processo degradativo das amostras apresenta um efeito de compensação. O primeiro processo degradativo não se sobrepõe ao segundo, sugerindo que as estruturas degradadas em cada processo são distintas.

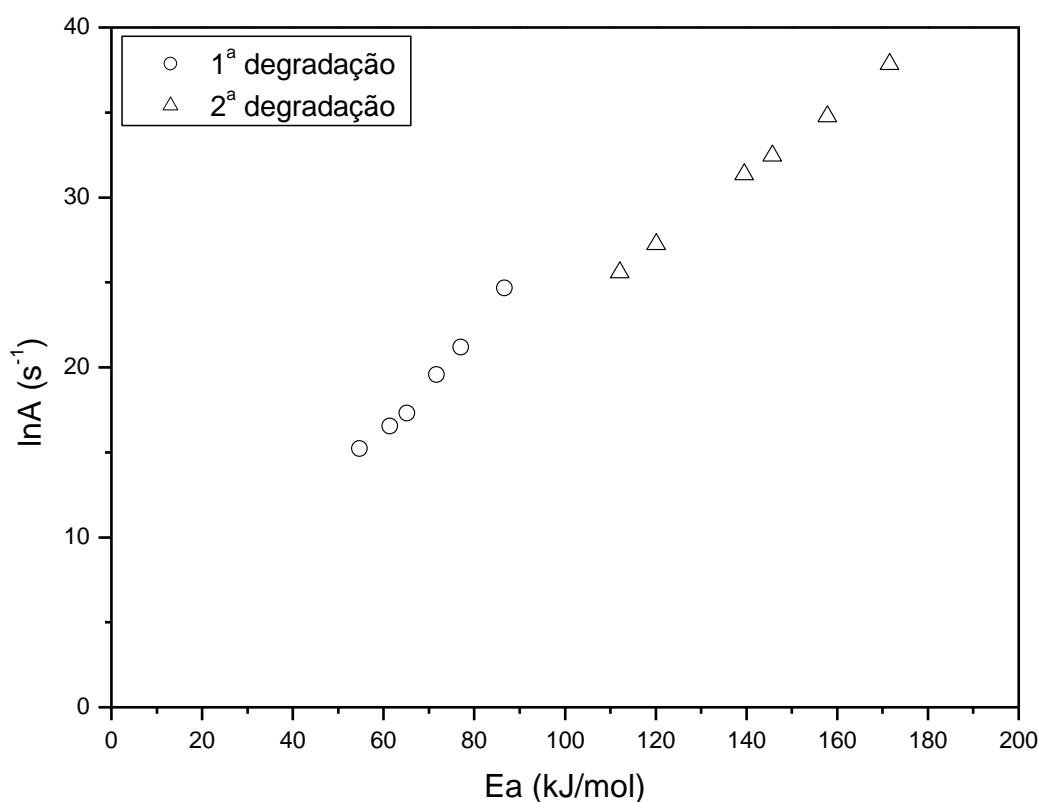


Figura 29 – Estudo da compensação entre  $\ln A$  e  $Ea$ , no estudo do processo de degradação das amostras.

#### 5.5.4. Estudo das propriedades mecânicas

Ensaio mecânico de compressão plana foram realizados. O software acoplado ao equipamento de compressão plana fornece a tensão aplicada em MPa, a deformação em milímetros sofrida pelo corpo de prova, bem como o tempo em segundos em cada ponto da curva tensão-deformação. A Figura 30 mostra as curvas de tensão-deformação dos ensaios de compressão realizados nas amostras.

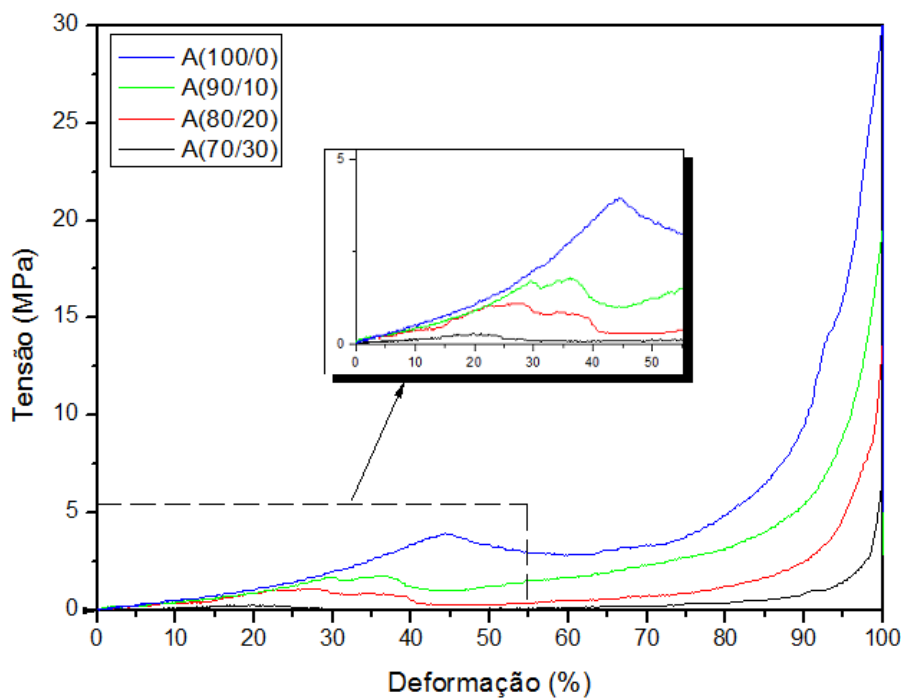


Figura 30 – Curvas de tensão-deformação das amostras. Em destaque a ampliação da região de deformação de 0 a 55% e tensão de 0 a 5 MPa.

A amostra A(70/30) apresenta uma curva característica de materiais elastoméricos, na qual é observado uma região de considerável deformação plástica cuja tensão manteve-se constante. Esta característica está relacionada a extensão das cadeias poliméricas sem que ocorra a quebra de ligações entre as cadeias e um aumento abrupto da tensão característico do empescoamento do corpo de prova (tensão=força/área) ocasionado pela redução da área.

As amostras A(100/0), A(90/10) e A(80/20) apresentam uma curva de tensão-deformação característica de materiais dúcteis. A amostra A(100/0) apresentou maior tensão de escoamento, resiliência e tenacidade. A formação de estruturas poliméricas altamente reticuladas foi comprovada por tais valores de propriedades mecânicas.



Na Figura 31 são apresentadas as curvas de tensão-deformação em função do tempo, as quais apresentam a relaxação dos materiais. Ao final do experimento de tensão-deformação por compressão-plana os corpos de prova são restringidos a uma deformação constante e é observado que a tensão requerida para mantê-lo nesta posição decai com o tempo, sendo esta a taxa caracterizada pelo tempo de relaxação (o início do processo de relaxação é indicado pela seta no gráfico).

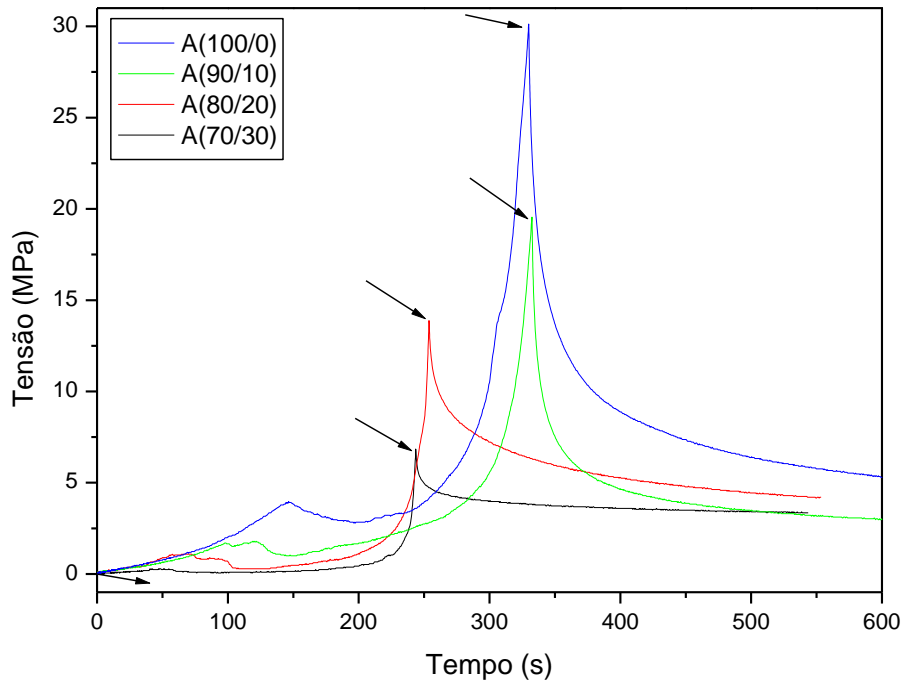


Figura 31 - Ensaios de tensão-deformação por compressão plana em função do tempo.

Na intenção de ajustar as curvas de relaxação foi utilizado primeiramente um decaimento exponencial de primeira ordem, entretanto este ajuste não foi satisfatório. Conforme esperado,<sup>83</sup> encontrou-se uma melhor correlação ( $r^2=0,99$ ) para um decaimento exponencial com dois tempos característicos de relaxação, segundo a Equação 36.

$$\frac{\sigma}{\sigma_{m\acute{a}x}} = \frac{\sigma_{relax}}{\sigma_{m\acute{a}x}} + A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad \text{Equação 36}$$

na qual o valor da tensão experimental ( $\sigma$ ) foi normalizado usando o valor de tensão máxima ( $\sigma_{m\acute{a}x}$ ) do ensaio de cada amostra. Desta forma  $\sigma_{relax}/\sigma_{m\acute{a}x}$  é a fração da tensão residual, que corresponde à tensão no tempo igual a infinito.  $A_1$  e  $A_2$  são os coeficientes pré-exponenciais e

$\tau_1$  e  $\tau_2$  são os tempos de relaxação característicos rápido e lento, respectivamente. Os valores das constantes obtidas pelas exponenciais de segunda ordem estão descritos na Tabela 12.

Tabela 12 - Parâmetros da equação de relaxação

Amostra	$\sigma_{\text{relax}}/\sigma_{\text{máx}}$ (MPa/MPa)	$A_1$	$\tau_1$ (s)	$A_2$	$\tau_2$ (s)	$\sigma_{\text{max}}$
A(100/0)	0,17	13,62	5,60	10,10	73,21	30,12
A(90/10)	0,16	9,98	3,93	5,72	55,05	19,55
A(80/20)	0,29	4,01	5,56	5,24	97,55	13,88
A(70/30)	0,49	1,93	4,09	1,26	90,80	6,85

Dois tempos característicos de relaxação bastante distintos entre si foram observados, comprovando a ocorrência de um processo rápido ( $\tau_1$ ) e um processo lento ( $\tau_2$ ).  $\tau_1$  é praticamente invariável entre as amostras, já  $\tau_2$  parece apresentar uma dependência da composição das amostras.

A amostra A(70/30) armazena (ou mantém) uma tensão residual de cerca de 50% da tensão final aplicada. Com diminuição da quantidade de BD nas amostras há um aumento da relaxação do material observado pela diminuição dos valores de tensão residual ( $\sigma_{\text{relax}}/\sigma_{\text{max}}$ ).

### 5.5.5. Microscopia Eletrônica de Varredura

A técnica de MEV foi utilizada para avaliar a morfologia da superfície de fratura pós-tratamento com acetona das amostras A(100/0), A(90/10), A(80/20) e A(70/30), as micrografias são apresentadas nas Figuras 32, 33, 34 e 35, respectivamente. O padrão de superfície de fratura pós-tratamento com acetona é diferente para cada amostra. As micrografias mostram que a amostra A(100/0) apresenta uma superfície lisa e compacta, característico de um material com uma estrutura altamente reticulada, na qual há pouca penetração do solvente.

As amostras A(90/10) e A(80/20) também apresentam superfície compacta, entretanto é observado a presença de finas linhas brancas que pode estar relacionada com a inserção de biodiesel na matriz do polímero. Estas linhas brancas são observadas em matrizes de polímeros reticulados.<sup>84</sup> Karak e colaboradores sintetizaram nanocompósitos utilizando resina epóxi e argila. Nas micrografias de MEV foram observadas finas linhas brancas, as quais os autores atribuíram a inserção da argila na matriz polimérica.<sup>85</sup> A amostra com 30% de BD

apresenta uma superfície porosa com domínios vazios, a qual parece estar relacionada com a retirada de BD da superfície.

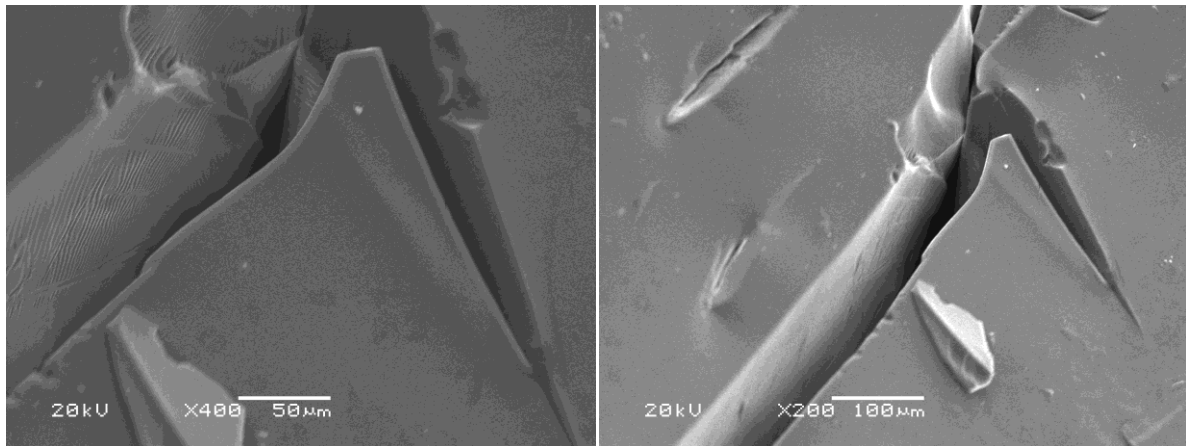


Figura 32 - Micrografias de MEV da amostra A(100/0) após fratura criogênica e tratamento com acetona da face fraturada

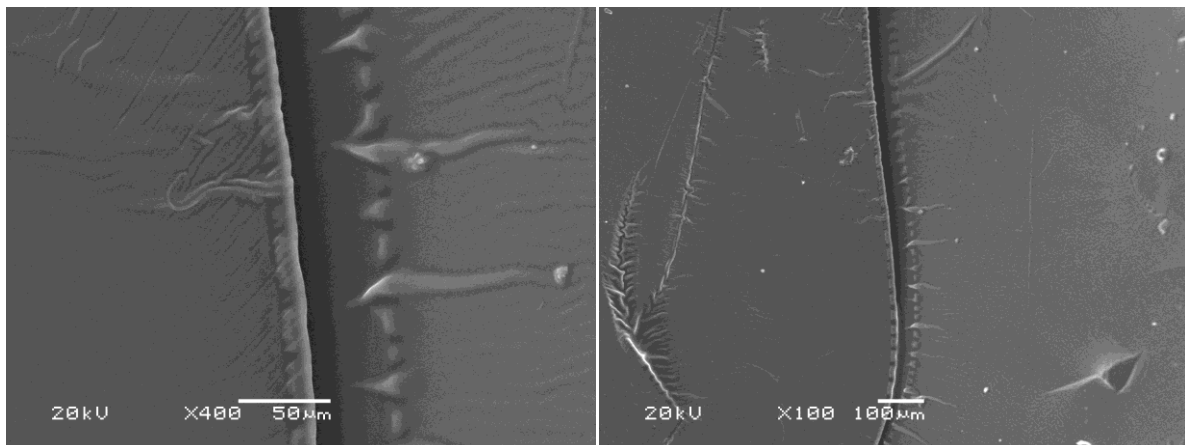


Figura 33 - Micrografias de MEV da amostra A(90/10) após fratura criogênica e tratamento com acetona da face fraturada

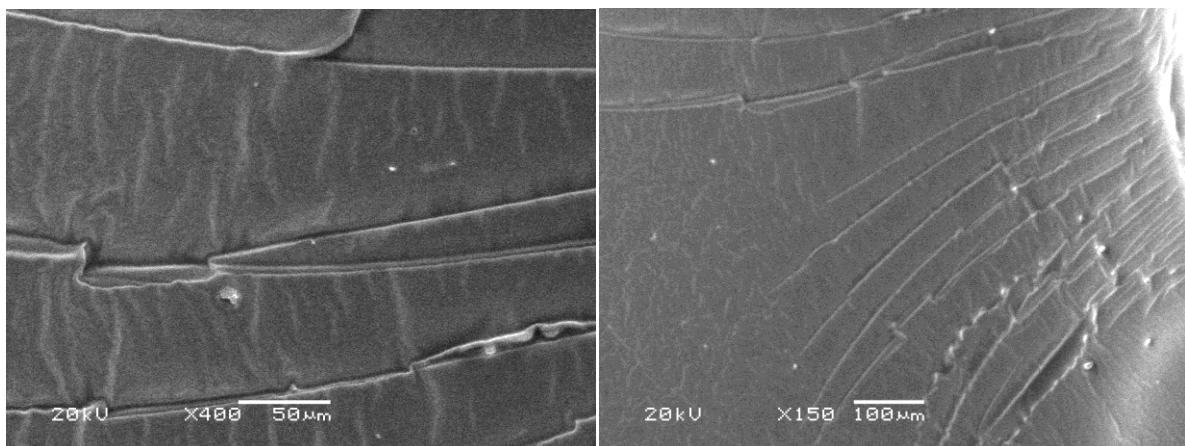


Figura 34 - Micrografias de MEV da amostra A(80/20) após fratura criogênica e tratamento com acetona da face fraturada

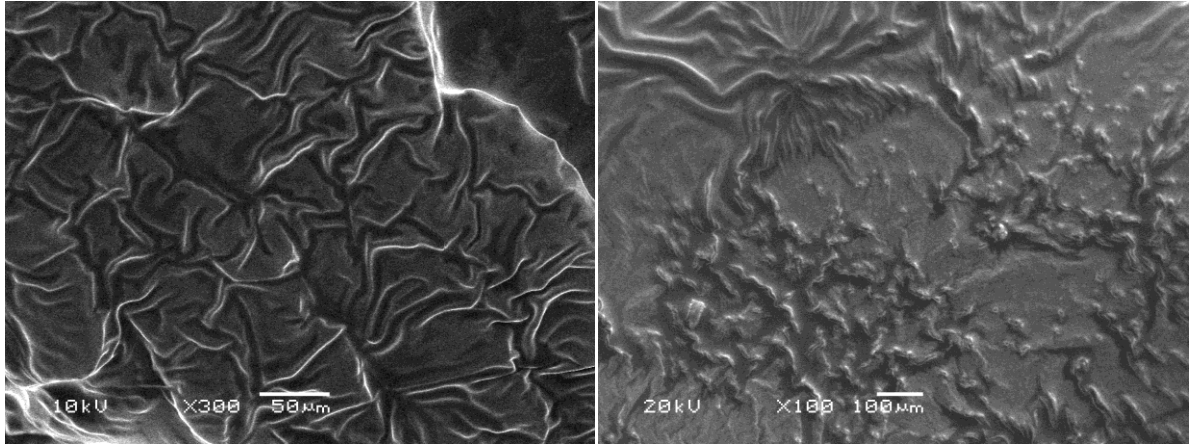


Figura 35 - Micrografias de MEV da amostra A(70/30) após fratura criogênica e tratamento com acetona da face fraturada

## 6 CONCLUSÕES

- De acordo com a teoria de Flory, a região de gelificação para o sistema MEE/AF/2MI está entre  $x_{MEE}$  de 0,33 a 0,54, e a composição estequiométrica teórica para o polímero em estudo está em  $x_{MEE}$  de aproximadamente 0,46. Estes resultados valem para qualquer sistema epóxi-anidrido com funcionalidades iguais a 2,6 e 2 respectivamente.
- A composição estequiométrica experimental do sistema na ausência de biodiesel foi determinada através da técnica de DSC. De acordo com esta técnica a composição  $x_{MEE}=x_{AF}=0,50$  está mais próxima da estequiométrica.
- As amostras que estão na região de gelificação para o sistema na ausência de biodiesel apresentam entalpia de polimerização acima de 76 J/g.
- O estudo dos parâmetros termodinâmicos envolvidos nas reações de polimerização da composição estequiométrica experimental do sistema MEE/AF/2-MI na presença de diferentes quantidades de biodiesel indica que a entalpia de polimerização diminui com o aumento da quantidade de biodiesel adicionado, o que sugere que este participa como solvente.
- As regiões de gelificação e pré-gelificação determinadas através da teoria de Flory para o sistema estudado na presença de biodiesel como solvente estão de acordo com os dados experimentais. Esta observação é evidenciada pelo fato das amostras que estão dentro da região de gelificação serem reticuladas, enquanto as outras são apenas líquidos viscosos.
- A relação linear entre o logaritmo do fator pré-exponencial e a energia de ativação, para as reações de polimerização utilizando solvente, sugere um efeito de compensação no sistema.
- As amostras apresentam um inchamento similar e significativo frente ao solvente. Este fato indica que as amostras apresentam grau de reticulação próximo e, portanto este parâmetro não está sendo afetado pela presença do solvente.
- Segundo a análise térmica, via DSC, os polímeros apresentaram duas transições. O aumento da %BD nos produtos provoca uma diminuição da temperatura correspondente a

cada transição. Estas observações, associadas aos testes de inchamento, indicam que o BD atua como plastificante.

- O processo de degradação dos produtos segue um modelo em duas etapas. A primeira degradação está associada à presença de BD e material não-reticulado. A segunda constitui a degradação do polímero propriamente dito. A utilização de dois aquecimentos, intercalados com um resfriamento, se mostrou eficiente para a separação das duas degradações. Este método de análise atende de forma satisfatória como um método de purificação das amostras.
- O estudo cinético da degradação térmica mostra que a energia de ativação e o logaritmo do fator pré-exponencial apresentam um efeito de compensação.
- As amostras A(100/0), A(90/10) e A(80/20) apresentam uma curva de tensão-deformação característica de materiais dúcteis. A amostra A(70/30) apresenta uma curva de tensão-deformação característica de materiais elastoméricos.
- O decaimento exponencial de segunda ordem mostrou melhores resultados para o ajuste das curvas de relaxação das amostras. Dois tempos característicos de relaxação bastante distintos entre si foram observados, comprovando a ocorrência de um processo rápido ( $\tau_1$ ) e um processo lento ( $\tau_2$ ).  $\tau_1$  é praticamente invariável entre as amostras, já  $\tau_2$  parece apresentar uma dependência da composição das amostras.
- A amostra A(70/30) armazena (ou mantém) uma tensão residual de cerca de 50% da tensão final aplicada. Com diminuição da quantidade de BD nas amostras há um aumento da relaxação do material observado pela diminuição dos valores de tensão residual ( $\sigma_{\text{relax}}/\sigma_{\text{max}}$ ).
- As micrografias de MEV mostram que a amostra A(100/0) apresenta uma superfície lisa e compacta, característico de um material com uma estrutura altamente reticulada, na qual há pouca penetração do solvente. As amostras A(90/10) e A(80/20) também apresentam superfície compacta, entretanto é observado a presença de finas linhas brancas que pode estar relacionada com a inserção de biodiesel na matriz do polímero. A amostra com 30% de BD apresenta uma superfície porosa com domínios vazios, a qual parece estar relacionada com a retirada de BD da superfície.

## 7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS

1. Güner, F.S.; Yagc, Y.; Erciyas, A.T.; *Progress in Polymer Science* **2006**, *31*, 633-670.
2. Brasil, M.C. Estudo comparativo de sistemas de epoxidação do óleo de soja. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química – UFRGS, Porto Alegre/RS, 2008.
3. Nicolau, A. Polímeros obtidos a partir do ácido oleico: obtenção e caracterização físico-química no estado sólido e em solução. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química – UFRGS, Porto Alegre/RS, 2009.
4. Reiznautt, Q.B.; Oligômeros De Ésteres e Poliésteres Derivados de Epóxi-Ésteres do Óleo de Girassol: Preparação e Caracterização Química e Físico-Química. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química – UFRGS, Porto Alegre/RS, 2008.
5. Holleben, M.L.A.; Schuch, C.M.; *Quím. Nova* **1997**, *20*, 58
6. Lehninger, A.L.; Nelson, D.L.; Cox, M.M.; *Princípios de bioquímica*; Sarvier: São Paulo, 1995
7. V. Sharma, P.P. Kundu; *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 983
8. Odian, G.; *Principles of Polymerization*; John Wiley: Nova York, 2004
9. Hiemenz, P.C.; *Polymer Chemistry: The basic Concepts*; Marcel Dekker: Nova York, 1984
10. Feltzin, J.; Barsh, M.K. *Macrom. Sci-Chem.* **1969**, *3*, 261.
11. Tanaka, Y; Kakiuchi, H; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Phys.* **1964**, *2*, 3405.
12. Matejka, L; Lovy, J; Pokorni, S.; Bouchol, K.; *J. Polym. Sci. Part B.* **1983**, *21*, 2873.
13. Nicolau, A.; Mariath, R.M.; Samios D.; *Materials Science and Engineering C* **2009**, *29*, 452
14. Zlatanovic, A.; Lava, C.; Zhang, W.; Petrovic, Z.S.; *Journal of Polymer Science B: Polymer Physics* **2004**, *42*, 809
15. Martini, D.D.; Polímeros Derivados do Biodiesel do Óleo de linhaça: Obtenção e Propriedades Físico-Químicas. Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química – UFRGS, Porto Alegre/RS, 2010.
16. Mallécol, J.; Lemaire, J.; Gardette, J.; *Prog. Org. Coat.* **2000**, *39*, 107.
17. Reiznautt, Q.B.; Garcia, I.T.S.; Samios, D.; *Materials Science and Engineering C* **2009**, *29*, 2302–2311.
18. Martini, D.D.; Braga, B.A.; Samios, D.; *Polymer* **2009**, *50*, 2919.

19. Nicolau, A.; Mariath, R.M.; Martini, E.A.; Martini, D.D.; Samios, D.; *Materials Science and Engineering C* **2010**, *30*, 951.
20. Silva, L.F.; Gomez, J.G.C.; Rocha, R.C.S.; Taciro, M.K.; Pradella, J.G.C.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1732-1743
21. Montoro, S.R.; Shigue, C.Y.; Sordi, M.L.T.; Santos, A.M.; Ré, M.I.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **2010**, *20*, p. 19-24.
22. Anderson, A. J.; Dawes, E. A.; *Microbiol. Rev.* **1990**, *54*, 450
23. Steinbüchel, A.; Valentin, H. E.; *FEMS Microbiol. Lett.* **1995**, *128*, 219.
24. Brandl, H.; Gross, R. A.; Lenz, R. W.; *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.* **1990**, *41*, 77.
25. Nonato, R.V.; Mantelato, P.E.; Rossell, C.E.V.; *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2001**, *57*, 1.
26. Byrom, D. *Novel biodegradable microbial polymers*; Dawes, E. A., ed. Kluwer: London, 1990
27. Ramsay, J. A.; Aly Hassan, M. C.; Ramsay, B. A.; *Can. J. Microbiol.* **1995**, *41*, 262
28. Ashby, R. D.; Foglia, T. A.; *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1998, *49*, 431
29. Silva, S. R.; *Biossíntese de Polihidroxialcanoatos de Cadeia Média (PHAmcl) por Bactérias a partir de Óleos Vegetais. Dissertação de Mestrado, Instituto e Pesquisas Tecnológicas – USP, São Paulo/SP, 2003*
30. 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
31. Badrinarayanan, P.; Lu Y.S.; Larock, R.C.; Kessler, M.R.; *J. Appl. Polym.Sci.* 2009, *113*, 1042.
32. Lu, Y.S.; Larock, R.C.; *CHEMSUSCHEM* **2009**, *2*, 136
33. Sharma, V. ; Banait, J.S. ; Larock, R.C. ; Kundu, P.P.; *Express Polymer Letters* **2008**, *2*, 265.
34. Li, F.; Hanson, M.V.; Larock, R.C.; *Polymer* **2001**, *42*, 1567.
35. Li, F.; Larock, R.C.; *J. Appl. Polym.Sci.* **2000**, *78*,1044
36. Li, F.; Hasjim, J.; Larock, R.C.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *90*, 1830.
37. Li F, Perrenoud A, Larock RC.; *Polymer* **2001**, *42*, 10133
38. Andjelkovi, D.D.; Valverde, M.; Henna, P.; Li, F.; Larock,R.C.; *Polym.* **2005**, *46*, 9674
39. O'Donnell, A.; Dweib, M.A., Wool, R.P.; *Composites Science and Technology* **2004**, *64*,1135.



40. Dweib, M.A.; Hu, B.; O'Donnell, A.; Shenton, H.W.; Wool, R.P.; *Composite Structures* **2004**, *63*,147.
41. Husić, S.; Javni, I.; Petrović, Z.S.; *Composites Science and Technology* **2005**, *65*, 19.
42. Quirino, R.L.; Larock, R.C.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *112*, 2033
43. Carey, F.A.; *Organic Chemistry*; McGraw-Hill: Boston, 2007
44. Holleben, M.L.A.; Schuch, C.M.; *Quím. Nova* **1997**, *20*, 58
45. Swern, D.; *Chemical Reviews* **1949**, *45*, 1-68.
46. Swern, D.; *Journal of the American Chemical Society* **1947**, *69*, 1692
47. Vyazovkin, S.; Sbirrazzuoli, N.; *Macromolecules* **1996**, *29*, 1867
48. Gonis, J.; Simon, G.P.; Cook, W.D.; *Journal of Applied Polymer Science* **1999**, *72*, 1479
49. Nucci, A.M.; Nicolau, A.; Martini, E.M.A.; Samios, D.; *European Polymer Journal* **2006**, *42*, 195
50. Sonnet, P.E.; Foglia, T.A.; *Journal of the American Oil Chemists Society* **1996**, *73*, 461
51. Miranda, M.I.G.; Tomedi, C.; Bica, C.I.D.; Samios, D.; *Polymer* **1997**, *38*, 1017
52. Benton, M. G.; Brazel, C. S.; *Ionic liquids – Industrial Applications for Green Chemistry - ACS Symposium Series* **2002**, *818*, 125
53. Sherman, J.; Chin, B.; Huibers, P.D.T.; Garcia-Valls, R.; Hatton, T.A.; *Environmental Health Perspectives* **1998**, *106*, 253
54. Salehpour, S.; Dubé, M.A.; *Polym. Int.*, **2008**, *57*, 854
55. Hu, J.; Du, Z.; Tang, Z.; Min, E.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2004**, *43*, 7928
56. Samios, D.; Pedrotti, F.; Nicolau, A.; Reiznautt, Q.B.; Martini, D.D.; Dalcin, F.M.; *Fuel Processing Technology* **2009**, *90*, 599-605
57. Allinger, N.L.; *Química Orgânica*; Guanabara Dois: Rio de Janeiro, 1978.
58. Schneider, L.K.A.; Desenvolvimento de elastômeros termoplásticos a partir de SBR epoxidada e polipropileno. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química – UFRGS, Porto Alegre/RS, 2004
59. Sommer, J. U.; Dockhorn, R.; Welzel, P.B.; Freudenberg, U.; Werner, C.; *Macromolecules* **2011**, *44*, 981
60. Santin, C.K.; Hidrogenação e epoxidação de polidienos como alternativa para a obtenção de novos materiais. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais – UFRGS, Porto Alegre/RS, 2008.
61. Sousa, M.D.; Barbosa, C.M.; *Quím. Nova* **2009**, *32*, 1609

62. Funke, W.; Br. J.; *Polym.* **1989**, *21*, 107.
63. Miyake, Y.; Yokomizo, K.; Matsuzaki, N.; *Journal of the American Oil Chemists Society* **1998**, *75*, 15
64. Denardin, E.L.G.; Rearranjo estrutural de PET durante compressão-plana. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química – UFRGS, Porto Alegre/RS, 2004.
65. Callister, W.D.; *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*; LTC: São Paulo, 2002
66. Aerts, H.A.J.; Jacobs, P.A.; *Journal of the American Oil Chemists Society* **2004**, *81*, 841
67. Nicolau, A.; Propriedades Dielétricas de sistema epóxi-anidrido com diferentes composições. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química – UFRGS, Porto Alegre/RS, 2005.
68. Castiglia, S.; Caracterização de Processos de Cura através de Espectroscopia Brillouin com Varredura de Temperatura e da Calorimetria Diferencial de Varredura. Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais – UFRGS, Porto Alegre/RS, 2000.
69. Castiglia, S.R.V.; Fioretto, D.; Verdini, L.; Samios, D.; *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **2001**, *39*, 1326-1336.
70. de Miranda, M.I.G.; Reticulação de sistemas epóxi: avaliação de métodos cinéticos e caracterização. Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais – UFRGS, Porto Alegre, 1998
71. Barrett K.E.J.; *Journal of Applied Polymer Science*, **1967**, *11*, 1617
72. Agrawal, R.K.; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **1986**, *31*, nº1, 76
73. Pysiak, J.; Pacewska, B.; *Thermochim. Acta*, **1984**, *29*, 879
74. Pysiak, J.; Glinka, A.; *Thermochim. Acta*, **1981**, *44*, 101
75. Pysiak, J.; *Thermochim. Acta*, **1989**, *148*, 165
76. Zsakó, J.; *J. Thermal Anal.*, **1976**, *9*, 101
77. Galwey, A.K.; *Adv. Catalysis*, **1977**, *26*, 247
78. Budrugaec, P.; Segal, E., *ICTAC News*, **1995**, *6*, 33
79. Friedman HL.; *J. Macromol. Sci. Part A* **1967**, *1*, 57
80. Tseng, T.Y.; Chu, N.J.; Lee, Y.D.; *J. Appl. Polym. Sci*, **1990**, *41*, 1651
81. Zhong, S.Y.; Xu, G.W.; Wang, G.S.; *Polymer degradation and stability*; Chemical Industry Press; Bei Jing/2002, p. 22

82. Zhang, P.; Linbo, W.; Geng,L.B.; *Polymer Degradation and Stability*, **2009**, *94*, 1261
83. Guzatto, R.; da Roza, M.B.; Denardin, E.L.G.; Samios, D.; *Polymer Testing*, **2009**, *28*, 24
84. Sharma, V.; Banait, J.S.; Larock, R.C; Kundu, P.P.; *J. Polym. Environ.*, **2010**, *18*, 235
85. Karak, G.N.; *Polymer Degradation and Stability* **2009**, *94*, 1948