

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

**POLÍMEROS DERIVADOS DO BIODIESEL DO ÓLEO
DE LINHAÇA: OBTENÇÃO E PROPRIEDADES
FÍSICO-QUÍMICAS**

Denise dos Santos Martini

Porto Alegre, Maio/2010.

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

Denise dos Santos Martini

**POLÍMEROS DERIVADOS DO BIODIESEL DO ÓLEO
DE LINHAÇA: OBTENÇÃO E PROPRIEDADES
FÍSICO-QUÍMICAS**

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

Prof. Dr. Orientador Dimitrios Samios
Orientador

Porto Alegre, Maio/2010.

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre (abril/2006) e (maio/2010), no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Orientador Dimitrios Samios. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Dennis Russowsky (UFRGS)
Prof. Dr. Professor da Banca

Henri Stephan Schrekker (UFRGS)
Prof. Dr. Professor da Banca

Valdir Soldi (UFSC)
Prof. Dr. Professor da Banca

Maria José Araújo Sales (UNB)
Prof^a. Dr^a. Professora da Banca

Prof. Dr. Orientador **Dimitrios Samios**

Doutoranda **Denise dos Santos Martini**

Dedico esta tese ao meu esposo
Sandro e aos meus pais Adilson e Erica.

“A percepção do desconhecido é a mais fascinante das experiências.

O homem que não tem os olhos abertos para
o misterioso passará pela vida sem ver nada.”

Albert Einstein

RESUMO

Ésteres metílicos (biodiesel) de ácidos graxos com cadeias de 18 carbonos foram obtidos a partir do óleo de linhaça, utilizando a metodologia Transesterification Double Step Process – TDSP, para serem utilizados como matéria-prima para produção de polímeros. Os ésteres metílicos foram primeiramente epoxidados com ácido perfórmico gerado *in situ*. Na seqüência, os mesmos foram polimerizados através da reação com os anidridos cíclicos ftálico (FTA), cis-1, 2,3,6-tetrahidroftálico (THFTA) e cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico (CH), na presença dos iniciadores tietilamina (TEA) ou 2-metilimidazol (2-MI) e posteriormente com o reagente 2-MI sendo utilizado como agente co-reativo. A técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi utilizada com sucesso no estudo do processo de polimerização dos diferentes sistemas estudados, permitindo a determinação dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos. De acordo com os métodos cinéticos de Barrett, Kissinger, Osawa e Samios foram definidas as condições ideais de síntese dos polímeros em condições isotérmicas. Para as polimerizações a partir do sistema EME/Anidrido/Iniciador, foi avaliada a influência de diferentes frações molares dos reagentes e a estrutura do anidrido no processo de polimerização. Observou-se que a entalpia máxima de polimerização foi fornecida pelo sistema EME/THFTA/2-MI quando a fração molar de ésteres metílicos epoxidados utilizada foi igual a 0,33 e por este motivo esta fração molar foi definida como sendo a composição mais próxima da estequiométrica. Para as polimerizações a partir do sistema EME/2-MI, a fração molar de 0,50 foi definida como sendo a mais próxima da estequiométrica. A estrutura química dos materiais produzidos em cada etapa de reação foi elucidada pela técnica de ressonância magnética nuclear. As observações feitas a partir dos espectros de RMN de H^1 e C^{13} indicam a formação de oligoésteres e poliésteres para as reações envolvendo os ésteres metílicos epoxidados. O comportamento térmico e elétrico dos materiais poliméricos produzidos foi investigado através das técnicas de DSC, TGA e EIE.

ABSTRACT

Methyl esters (biodiesel) of fatty acids with chains of 18 carbons were obtained from linseed oil, using the Transesterification Double Step Process – TDSP methodology, and were used as starting material for polymer production. The methyl esters were firstly epoxidized with *in situ* generated performic acid and the epoxy products were polymerized with phthalic (PA), cis-1,2,3,6-tetrahydrophthalic (THPA) and cis-1,2-cyclohexanedicarboxylic (CH) anhydrides in the presence of triethylamine (TEA) or 2-methylimidazole (2-MI) as initiator and later with the reagent 2-MI being used as agent co-reagent. Differential scanning calorimetry (DSC) was successfully applied to study the polymerization process of the different studied systems permitting the determination of the kinetic and thermodynamic parameters. In accordance with the kinetic methods of Barrett, Kissinger, Ozawa and Samios were defined the ideal conditions of synthesis of polymers in isothermal conditions. For the polymerizations from the system EME/Anhydride/Initiator it was evaluated the influence of different molar fractions of the reagents and the structure of anhydride in the polymerization process. It was observed that the maximum enthalpy of polymerization was supplied by the system EME/THFTA/2-MI when the epoxidized methyl esters fraction molar used was equal the 0,33 suggesting that this molar fraction is near to the stoichiometric one. For the polymerizations from the system EME/2-MI, the molar fraction of 0,50 was defined as being near to the stoichiometry. The chemical structure of the epoxide intermediates and the polymers were analyzed by using nuclear magnetic resonance and indicate the formation of oligoesters and polyesters for reactions involving the epoxidized methyl esters. The thermal and electric behavior of the polymeric materials were investigated by DSC, TGA and EIE techniques.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, por permitir que mais esta etapa da minha vida fosse cumprida, mesmo com todas as dificuldades, tenho certeza que sempre estive ao meu lado em todos os momentos.

Ao meu marido Sandro Martini, por toda a paciência, pelo apoio, pelo incentivo, pela compreensão da ausência e principalmente pelo carinho.

Aos meus pais Adilson e Érica, que acompanharam tudo passo a passo, e nas maiores dificuldades não mediram esforços para estarem ao meu lado.

Meu agradecimento especial ao professor Dimitrios Samios, que muito mais que um orientador, foi sempre um amigo, e além de tudo um eterno mestre. Obrigada por tudo, principalmente pela confiança e pelo constante incentivo.

Aos meus alunos de iniciação científica que participaram deste trabalho e me ajudaram constantemente: Arthur Lygeros das Chagas e Bibiana Aguirar Braga.

A colega de laboratório Aline Nicolau pela ajuda nas análises de impedância.

Ao professor Paulo Brenner pelas análises de DSC.

Ao departamento de pós-graduação em química da UFRGS pelo apoio técnico e aos seus funcionários pelo auxílio na realização deste trabalho. A Joice pelas análises de RMN, ao Júlio pelas análises de TGA e a Fabiana pelas análises de GPC.

Obrigada também pelo apoio e incentivo de todos os demais amigos que se fizeram presentes neste período e que direta ou indiretamente contribuíram para que este trabalho fosse concretizado. **MUITO OBRIGADA!**

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	XII
LISTA DE TABELAS.....	XV
LISTA DE ESQUEMAS.....	XVI
ABREVIATURAS.....	XVII
PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA A PARTIR DESTA TESE.....	XIX
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 OBJETIVOS	3
1.1.1 Objetivo Geral.....	3
1.1.2 Objetivos Específicos	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 COMPOSIÇÃO E ESTRUTURA DE ÓLEOS E GORDURAS	5
2.2 REAÇÕES DE MODIFICAÇÃO DE ÓLEOS E DO BIODIESEL.....	7
2.3 POLÍMEROS OBTIDOS A PARTIR DE ÓLEOS VEGETAIS.....	10
2.4 ÓLEO DE LINHAÇA COMO PRODUTO BIORENOVÁVEL NA OLEOQUÍMICA.....	14
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	16
3.1 MATERIAIS UTILIZADOS.....	16
3.2 PRODUÇÃO DO BIODIESEL DO ÓLEO DE LINHAÇA.....	17

3.3 EPOXIDAÇÃO DO BIODIESEL.....	18
3.4 POLIMERIZAÇÃO DO BIODIESEL EPOXIDADO.....	19
3.4.1 Metodologia de preparo das amostras para estudo cinético no DSC e para polimerização em condições isotérmicas	19
3.5 ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO DOS ÉSTERES METÁLICOS EPOXIDADOS UTILIZANDO A TÉCNICA DE DSC.....	19
3.6 POLIMERIZAÇÃO DOS ÉSTERES METÁLICOS EPOXIDADOS EM CONDIÇÕES ISOTÉRMICAS.....	20
3.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	21
3.7.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹ H) e de Carbono (RMN ¹³ C).....	21
3.7.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier	22
3.7.3 Espectroscopia de Impedância Elétrica.....	23
3.7.4 Cromatografia de Permeação em Gel	24
3.7.5 Análise Termogravimétrica.....	26
3.7.6 Calorimetria Exploratória Diferencial	27
3.8 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS ATRAVÉS DO DSC.....	31
3.8.1 Método de Barrett.....	34
3.8.2 Método de Kissinger.....	35
3.8.3 Método de Ozawa.....	36
3.8.4 Método de Samios.....	37

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE LINHAÇA.....	39
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL.....	40
4.3 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL EPOXIDADO.....	42
4.4 REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO COM O BIODIESEL EPOXIDADO.....	45
4.4.1 Proposta de mecanismo para reação de polimerização dos EME com os diferentes anidridos cíclicos na presença de 2-MI.....	45
4.4.2 Proposta de mecanismos para a reação de polimerização dos EME com os diferentes anidridos cíclicos na presença de TEA.....	47
4.5 ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO.....	48
4.5.1 Sistema EME/Anidrido /Iniciador.....	49
4.5.1.1 Influência da fração molar dos ésteres metílicos epoxidados.....	51
4.5.1.2 Influência do tipo e composição do iniciador.....	52
4.5.1.3 Influência do tipo de anidrido.....	55
4.5.2 Sistema EME/2-MI.....	57
4.6 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS.....	62
4.6.1 Sistema EME/Anidrido /Iniciador.....	62
4.6.2 Sistema EME/2-MI.....	67
4.7 CARACTERIZAÇÃO DOS POLIMEROS.....	68
4.7.1 Sistema EME/Anidrido /Iniciador.....	68

4.7.1.1 Cromatografia de Permeação em Gel	69
4.7.1.2 Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN ¹ H) e Carbono (RMN ¹³ C).....	73
4.7.1.3 Espectroscopia de Impedância Elétrica.....	76
4.7.1.4 Calorimetria Exploratória Diferencial	80
4.7.1.5 Análise Termogravimétrica.....	81
4.7.2 SISTEMA EME/2-MI.....	82
5. CONCLUSÕES.....	87
6.BIBLIOGRAFIA.....	89

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Estrutura química de uma molécula de triglicerídeo, onde R_1 , R_2 e R_3 representam as cadeias carbônicas de ácidos graxos saturados ou insaturados.....5
- Figura 2.** Grupo epóxi ou anel oxirânico.....9
- Figura 3.** Herbácea Linho (a); flor do linho(b) e semente de linho ou linhaça (c).....15
- Figura 4.** Sistema bifásico resultante da reação de transesterificação do óleo de linhaça: biodiesel (fase orgânica), glicerina e água.....18
- Figura 5.** Sistema utilizado nos experimentos de polimerização isotérmicos.....21
- Figura 6.** Célula utilizada para as medidas de EIE.....24
- Figura 7.** Representação gráfica do princípio de cromatografia de permeação em gel (GPC).....25
- Figura 8.** Ilustração dos compartimentos internos do forno do aparelho de DSC, onde (A) representa o local onde é colocado a amostra e (R) o local onde é colocada a referência.....28
- Figura 9.** Curva típica de uma análise térmica diferencial (DSC), (a) variação da capacidade calorífica ou T_g , (b) reação endotérmica, (c) reação exotérmica.....28
- Figura 10.** Diferentes métodos utilizados na determinação da T_g por DSC: no início da transição, T_1 (a); na meia altura dos prolongamentos, T_2 (b); no ponto de inflexão da curva, T_3 (c).....30
- Figura 11.** Espectro de RMN 1H do óleo de linhaça com os respectivos deslocamentos químicos.....40
- Figura 12.** Espectro de RMN 1H dos ésteres metílicos sintetizados a partir do óleo de linhaça com os respectivos deslocamentos químicos.....41
- Figura 13.** Espectro de RMN ^{13}C dos ésteres metílicos sintetizados a partir do óleo de linhaça com os respectivos deslocamentos químicos.....41

Figura 14. Espectro de RMN ¹ H dos ésteres metílicos epoxidados.....	43
Figura 15. Espectro de RMN ¹³ C dos ésteres metílicos epoxidados.....	44
Figura 16. Espectros de infravermelho dos ésteres metílicos e dos ésteres metílicos epoxidados (EME) obtidos a partir do óleo de linhaça.....	45
Figura 17. Representação da curva exotérmica resultante do processo de polimerização e da curva resultante da sua integração expressa em área percentuais, ambas fornecida pela análise de DSC.....	49
Figura 18. Valores de entalpia teóricos (○) e experimentais (▼) versus fração molar de ésteres metílicos epoxidados (x _{EME}), com x _{2-MI} = 0,004	52
Figura 19. Deslocamento da temperatura mínima (T _{min}) das curvas de DSC para o sistema EME/THFTA/2-MI com variação da fração molar de 2-MI, sendo Φ= 5°C/min.....	53
Figura 20. Deslocamento da temperatura mínima (T _{min}) das curvas de DSC para o sistema EME/THFTA/TEA com variação da fração molar de TEA, sendo Φ= 5°C/min.....	54
Figura 21. Curvas exotérmicas resultantes do processo de polimerização dos EME com os anidridos FTA (a), THFTA (b) e CH (c) na presença do iniciador 2-MI, com x _{EME} = 0,33, x _{ANI} = 0,67 e x _{2-MI} = 0,004, sendo Φ= 5, 10 e 20°C/min.....	57
Figura 22. Relação entre valor de entalpia (ΔH) e fração molar de 2-MI (x _{2-MI}) resultante do processo de polimerização do sistema EME/2-MI, sendo Φ= 10 °C/min.....	59
Figura 23. Curvas exotérmicas resultantes do processo de polimerização dos EME com os reagente 2-MI, com (a) x _{2-MI} = 0,10 e x _{EME} = 0,90 e (b) x _{2-MI} = 0,20 e x _{EME} = 0,80, sendo Φ= 10 °C/min.....	59
Figura 24. Curvas exotérmicas resultantes do processo de polimerização dos EME com os reagente 2-MI, com (a) x _{2-MI} = 0,30 e x _{EME} = 0,70 e (b) x _{2-MI} = 0,40 e x _{EME} = 0,60, sendo Φ= 10 °C/min.	60
Figura 25. Curvas exotérmicas resultantes do processo de polimerização dos EME com os reagente 2-MI, com (a) x _{2-MI} = 0,50 e x _{EME} = 0,50 e (b) x _{2-MI} = 0,60 e x _{EME} = 0,40, sendo Φ= 10 °C/min.....	60
Figura 26. Curvas exotérmicas resultantes do processo de polimerização dos EME com os reagente 2-MI, com (a) x _{2-MI} = 0,70 e x _{EME} = 0,30 e (b) x _{2-MI} = 0,80 e x _{EME} = 0,20, sendo Φ= 10 °C/min.....	61
Figura 27. Curvas exotérmicas resultantes do processo de polimerização dos EME com os reagente 2-MI, com x _{2-MI} = 0,90 e x _{EME} = 0,10 , sendo Φ= 10 °C/min.....	61

Figura 28. Termograma de DSC do reagente 2-MI, sendo $\Phi = 10^\circ\text{C}/\text{min}$	62
Figura 29. Curvas cinéticas obtidas para o sistema EME/THFTA/2-MI (exp. 8 a 10-Tabela VI) pela aplicação dos métodos cinéticos de Ozawa e Kissinger.....	63
Figura 30. Curvas cinéticas obtidas para o sistema EME/THFTA/2-MI (exp. 8 a 10 – Tabela VI) pela aplicação do método cinético de Samios.	63
Figura 31. Curva cinética resultante do processo de polimerização do sistema EME/THFTA/2-MI (exp. 8 -Tabela IX) obtida pela aplicação do método cinético de Barrett, com $\Phi = 5^\circ\text{C}/\text{min}$	66
Figura 32. Relação entre a fração molar de 2-MI e $\ln k$ na reação de polimerização do sistema ME/2-MI.....	68
Figura 33. Espectro de RMN ^1H do produto obtido a partir da polimerização do sistema (a)-EME/CH/2-MI (exp.6-Tab.XII) e (b)- EME/THFTA/2-MI (exp.23-Tab.XII), em condições isotérmicas.....	73
Figura 34. Espectros de RMN ^{13}C dos produtos obtidos a partir da polimerização do sistema (a)-EME/CH/2-MI (exp.6-Tab.XII) e (b)- EME/THFTA/2-MI (exp.23-Tab.XII), em condições isotérmicas.....	75
Figura 35. Diagrama de Nyquist referentes aos polímeros obtidos a partir do sistema (a) $x_{\text{EME}} = 0,33$, $x_{\text{CH}} = 0,67$, $x_{2\text{-MI}} = 0,0010$ e (b) $x_{\text{EME}} = 0,33$, $x_{\text{THFTA}} = 0,67$ e $x_{2\text{-MI}} = 0,0010$	78
Figura 36. Diagramas de Bode referentes aos polímeros obtidos a partir dos sistemas (a) $x_{\text{EME}}=0,33$, $x_{\text{CH}}=0,67$, $x_{2\text{-MI}}=0,0010$ e (b) $x_{\text{EME}}=0,33$, $x_{\text{THFTA}}=0,67$ e $x_{2\text{-MI}}=0,0010$	79
Figura 37. Diagramas de DSC do primeiro e segundo aquecimento dos polímeros sintetizados a partir da polimerização do sistema (a) EME/CH/2-MI (exp.6-Tab.XII) e (b) EME/THFTA/2-MI (exp.23-Tab.XII).....	80
Figura 38. Curvas de TGA dos polímeros sintetizados a partir do sistema (a) EME/CH/2-MI (exp.6-Tab.XII) e (b) EME/THFTA/2-MI (exp.23-Tab.XII).....	81
Figura 39. Diagramas de Nyquist (a) e Bode (b) referentes aos polímeros sintetizados a partir do sistema EME/2-MI (exp.5-Tab.XI) em condições isotérmicas.....	82
Figura 40. Espectro de RMN ^1H do polímero obtido a partir da polimerização do sistema EME/2-MI (exp.5-Tab.XI) em condições isotérmicas.....	83
Figura 41. Espectro de RMN ^{13}C do polímero obtido a partir da polimerização do sistema EME/2-MI (exp.5-Tab.XI) em condições isotérmicas.....	84
Figura 42. Termograma de DSC do polímero sintetizado a partir do sistema EME/2-MI (exp.5-Tab.XI) em condições isotérmicas.....	85

Figura 43. Curva de TGA do polímero sintetizado a partir do sistema EME/2-MI (exp.5-Tab.XI) em condições isotérmicas.....86

LISTA DE TABELAS

Tabela I. Composição química em diferentes óleos vegetais em porcentagem de ácido graxo.....	6
Tabela II. Fórmula molecular dos principais ácidos graxos presentes na composição dos óleos vegetais.....	6
Tabela III. Propriedades físicas de alguns óleos vegetais.....	7
Tabela IV. Características dos reagentes utilizados nas reações de polimerização dos EME.....	17
Tabela V. Métodos utilizados na análise cinética não-isotérmica.(função linear; $y = mx+c$).....	38
Tabela VI. Valores de $T_{inicial}$, T_{min} , T_{final} e ΔH_T obtidos para as diferentes formulações do sistema EME/THFTA/INIC, sendo $\Phi = 5, 10$ e 20 °C/min.....	50
Tabela VII. Parâmetros cinéticos obtidos a partir das curvas exotérmicas resultantes da polimerização dos EME com diferentes anidridos cíclicos na presença do iniciador 2-MI, com $x_{EME} = 0,33$, $x_{ANI} = 0,67$ e $x_{2-MI} = 0,004$, sendo $\Phi = 5, 10$ e 20 °C/min.....	56
Tabela VIII. Valores de $T_{inicial}$, T_{min} , T_{final} e ΔH_T obtidos para as diferentes formulações do sistema EME/2-MI, com $\Phi = 10$ °C/min.....	58
Tabela IX. Valores de energia de ativação (E) dos sistemas estudados obtidos a partir dos métodos de Kissinger, Ozawa e Samios.....	64
Tabela X. Parâmetros cinéticos (E, $\ln A$, k) resultantes das polimerizações dos diferentes sistemas estudados obtidos pela aplicação do método cinético de Barrett, sendo $\Phi = 5$ °C/min.....	65
Tabela XI. Parâmetros cinéticos (E, $\ln A$, k) resultantes das polimerizações do sistema EME/2-MI obtidos pela aplicação do método cinético de Barrett, sendo $\Phi = 10$ °C/min.....	67
Tabela XII. Valores máximos de M_n , M_w e M_w/M_n obtidos para os polímeros sintetizados a partir do sistema EME/Anidrido/Iniciador em diferentes condições reacionais.....	70

LISTA DE ESQUEMAS

- Esquema 1.** Representação da reação de transesterificação de triglicerídeos.....8
- Esquema 2.** Reação de epoxidação com ácido perfórmico gerado in situ.....10
- Esquema 3.** Mecanismo de reação proposto para polimerização de resinas epóxi com o agente imidazol usado na forma co-reativa (a) e como iniciador (b).....46
- Esquema 4.** Mecanismo proposto para polimerização do sistema epóxi/anidrido/amina por Matejka.....47

ABREVIATURAS

CDCl₃ = Clorofórmio Deuterado

CH = Anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico

DGEBA = Diglicidil Éter de Bisfenol A

DSC = Calorimetria Exploratória Diferencial

EIE = Espectroscopia de Impedância Elétrica

EME = Ésteres Metálicos Epoxidados

FN = Fator de Normalização

FTA = Anidrido ftálico

FTIR = Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

GPC = Cromatografia de Permeação em Gel

M_w = Massa Molecular Ponderal Média

NC = Número de Carbonos

ND = Número de Duplas

PE = Ponto de Ebulição

PF = Ponto de Fusão

PGE = Fenil Glicidil Éter

RMN ¹H = Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio

RMN ¹³C = Ressonância Magnética Nuclear de carbono treze

TDSP = Transesterification Double Step Process

TEA = Trietilamina

TGA = Análise Termogravimétrica

T_g = Temperatura de transição vítrea

THF = Tetrahydrofurano

THFTA = Anidrido cis-1,2,3,6-tetrahidroftálico

TMS = Tetrametilsilano

V_m = Amplitude máxima

V(t) = Potencial senoidal

δ = Deslocamento Químico

I(t) = Onda senoidal de resposta em corrente

2-MI = 2-metilimidazol

I_m = Amplitude da onda senoidal de resposta em corrente

S = Área total das placas do capacitor
L = Espessura
Z = Impedância
C = Capacitância
 ρ = Resistividade
T = Temperatura
t = Tempo
K = Graus Kelvin
k = Constante de velocidade
 Φ = Velocidade de aquecimento ou varredura
 α = Grau de conversão
E = Energia de ativação
A = Fator pré-exponencial ou fator de frequência
n = Ordem de reação
 ΔH = Variação do calor da reação (Entalpia)
 ΔH_T = Variação do calor total da reação
 ΔH_{max} = Variação de calor máxima obtida
 ΔH_{ee} = Variação de calor da reação por equivalente de éster epoxidado
 ΔT = Variação de Temperatura
 Δt = Variação de tempo
 $H_{(0)}$ = Calor inicial
H = Calor liberado pela reação em um dado tempo
 $H_{(T)}$ = Calor total liberado pela reação
 T_{min} = Temperatura mínima do pico exotérmico resultante da polimerização
 $t_{1/2}$ = Tempo de meia largura
R = Constante universal dos gases ($8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)
 dH/dt = Variação de calor liberado durante a reação de polimerização
x = Fração molar
 x_{EME} = Fração molar de ésteres metílicos epoxidados
 x_{INIC} = Fração molar de iniciador
 x_{2-MI} = Fração molar de 2-metilimidazol
 x_{TEA} = Fração molar de trietilamina

PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA A PARTIR DESTA TESE:

ARTIGOS PUBLICADOS

- Samios, D; Nicolau, A; Dalcin, F; Pedrotti, F; Reiznautt, Q; Martini, DD. A Transesterification Double Step Process TDSP for biodiesel preparation from fatty acids triglycerides. *Fuel Processing Technology*, 2009, 90, 599-605.
- Martini, DD; Samios, D; Braga, BA. On the curing of linseed oil epoxidized methyl esters with different cyclic dicarboxylic anhydrides. *Polymer*, 2009, 50, 2919.
- Samios, D; Nicolau, A; Martini, DD. The polymerization products of epoxidized oleic acid and epoxidized methyl oleate with cis-1,2-cyclohexanedicarboxylic anhydride and triethylamine as the initiator: chemical structures, thermal and electrical properties. *Materials Science and Engineering C*. doi:10.1016/j.msec.2010.04.014

APRESENTAÇÃO EM CONGRESSOS

1. Samios, D; Martini, DD; Chagas, AL; Nicolau, A, Reiznautt, QB. Estruturas químicas e propriedades térmicas de poliésteres obtidos a partir de diferentes tipos de biodiesel epoxidado. 10º Congresso Brasileiro de Polímeros; 2009, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.
2. Martini, DD; Samios, D; Chagas, AL; Braga, BA. A DSC kinetic of the curing reaction of epoxidized linseed oil biodiesel with different cyclic anhydrides. In *Frontiers in Polymer Science*, 2009, Mainz, Alemanha.
3. Martini, DD; Samios, D; Chagas, AL; Braga, BA; Nicolau, A. Estudo cinético das reações de polimerização de ésteres metílicos epoxidados com anidridos cíclicos e aminas. 32ª Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza, CE, Brasil.
4. Martini, DD; Samios, D. Síntese e caracterização de ésteres e poliésteres provenientes do óleo de linhaça produzido em solução. 18º Congresso Brasileiro de Engenharia dos Materiais, 2008, Porto de Galinhas, PE, Brasil.

5. Martini, DD; Samios, D. Reticulação de sistemas epóxi provenientes de óleos vegetais: avaliação de métodos cinéticos. 18º Congresso Brasileiro de Engenharia dos Materiais, 2008, Porto de Galinhas, PE, Brasil.
6. Martini, DD; Samios, D; Chagas, AL. A kinetic study of the curing reaction of linseed oil epoxidized methyl-esters with different anhydrides by using differential scanning calorimetry. In: 2nd French-Brazilian Meeting on Polymer, 2008, Florianópolis, SC, Brasil.
7. Martini, DD; Samios, D; Chagas, AL; Pedrotti, F. Thermal and structural properties of the obtained products by the reaction of linseed oil epoxidized methyl-esters with different anhydrides in solution. In: 2nd French-Brazilian Meeting on Polymer, 2008, Florianópolis, SC, Brasil.
8. Samios, D; Martini, DD; Nicolau, A; Reiznautt, QB; Pedrotti, F; Dalcin, FM. Esters and polyesters produced in solution from unsaturated fatty acids. XI International Macromolecular Colloquium, 2007, Gramado, RS, Brasil.
9. Samios, D; Martini, DD; Nicolau, A; Reiznautt, QB; Pedrotti, F; Dalcin, FM. Different molecular weight polyesteric structures produced by epoxydized methyl esters. XI International Macromolecular Colloquium, 2007, Gramado, RS, Brasil.
10. Samios, D; Martini, DD; Nicolau, A; Reiznautt, QB; Pedrotti, F; Dalcin, FM. Obtenção e caracterização de ésteres e poliésteres a partir de ácidos graxos insaturados. 30ª Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia, SP, Brasil.

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o aumento do preço do petróleo e a redução de suas reservas têm forçado o surgimento de fontes alternativas de combustíveis e matérias-primas para a produção de polímeros, solventes e outros derivados similares aos de petróleo. O desenvolvimento de novos materiais a partir de fontes naturais renováveis tem crescido muito, não somente devido às questões ambientais, mas também pela possibilidade desses materiais apresentarem propriedades diferenciadas daqueles de origem petroquímica.^(1,2) Neste contexto, ácidos graxos, ésteres de ácidos graxos e óleos vegetais têm recebido atenção especial como matérias-primas, devido à sua abundância, disponibilidade e pureza relativamente alta, sendo considerados ótimos substratos pelas suas funcionalidades carboxílicas e olefínicas, que permitem uma variedade de transformações, passando a exercer um papel importante em muitos segmentos, tais como materiais poliméricos, lubrificantes, biocombustíveis, revestimentos, adesivos estruturais, entre outros.⁽³⁻⁶⁾

Em geral, óleos vegetais não são tóxicos, apresentam menor quantidade de formação de resíduos durante a fase de processamento, baixo custo de produção e processamento e os produtos obtidos são geralmente biodegradáveis. Além de que, a sua utilização não contribui para o esgotamento das reservas mundiais de petróleo. Esses óleos são obtidos de plantas naturais, a exemplo, do girassol, da soja, do algodão, do milho e da linhaça, que hoje, além da vasta utilização na indústria alimentícia, já são usados largamente como matérias-primas para surfactantes, produtos cosméticos e lubrificantes.⁽¹⁾

Óleos vegetais são produtos naturais, constituídos por uma mistura de ésteres derivados do glicerol (triglicerídeos), cujos ácidos graxos contêm cadeias de 8 a 24 átomos de carbonos saturados e insaturados, podendo apresentar variações na relação molar entre os diferentes ácidos.

Do ponto de vista químico, os triglicerídeos são interessantes, pois oferecem dois sítios reativos: a dupla ligação das cadeias de ácidos graxos insaturados e o grupo ácido das cadeias dos ácidos graxos. A reação de transformação mais comum e amplamente utilizada é a reação de transesterificação, que leva à produção de biodiesel (metil ou étil ésteres), um combustível alternativo ao diesel.

O biodiesel é estratégico para o Brasil por ser um combustível renovável, que passou a ter uma importância ainda maior com a assinatura do protocolo de Kyoto.⁽⁷⁾

Devido ao grande avanço mundial na produção de biodiesel e com os crescentes investimentos aplicados nesta área, recentemente o biodiesel passou a ser visto como fonte de matéria-prima para síntese de novos materiais, ampliando a visão anterior de que poderia ser utilizado apenas como um substituto do diesel. Dentro deste contexto, desde o ano de 2006, uma nova linha de pesquisa vem sendo desenvolvida no Laboratório de Instrumentação e Dinâmica Molecular (LINDIM) visando à obtenção de materiais poliméricos a partir do biodiesel de diferentes óleos vegetais: oliva, girassol, soja, linhaça entre outros.

No presente trabalho, ésteres metílicos (biodiesel) foram obtidos a partir do óleo de linhaça para serem utilizados como matéria-prima para produção de polímeros. Para obtenção destes polímeros, os ésteres metílicos foram primeiramente epoxidados com ácido perfórmico gerado *in situ* e posteriormente reagidos com três diferentes anidridos cíclicos: ftálico (FTA), cis-1,2,3,6-tetrahidroftálico (THFTA) e cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico (CH), na presença dos iniciadores tietilamina (TEA) e 2-metilimidazol (2-MI), utilizados em pequenas quantidades. Foram sintetizados também polímeros a partir da reação dos ésteres metílicos epoxidados com o reagente 2-MI, utilizado como agente co-reativo. A escolha do óleo de linhaça como material de partida para produção de polímeros foi devido ao número de insaturações que apresenta em sua composição; sendo rico em ácido linolênico, o qual possui 18 carbonos e três insaturações.

Sabe-se que há liberação de calor quando a reação de polimerização ocorre e que este calor despreendido é proporcional à extensão da reação.⁽⁸⁾ Por este motivo, para otimização das condições reacionais de polimerização, foi feito previamente o estudo cinético da reação de polimerização através da aplicação da técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC), aplicada no modo dinâmico. Os polímeros obtidos foram caracterizados pelas técnicas de ressonância magnética e nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C , calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TGA); cromatografia de permeação em gel (GPC) e impedância elétrica (EIE).

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo Geral

O presente trabalho teve como principal objetivo estudar o processo de obtenção, bem como a caracterização de novos materiais poliméricos pertencentes à classe dos poliésteres a partir do biodiesel epoxidado do óleo de linhaça. Para o alcance deste objetivo foram estabelecidos alguns objetivos específicos.

1.1.2. Objetivos Específicos

- Obter ésteres metílicos (biodiesel) a partir do óleo de linhaça e caracterizar a estrutura do biodiesel produzido utilizando a técnica de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H);
- Estudar as reações de epoxidação dos ésteres metílicos, usando ácido perfórmico gerado *in situ*, com a finalidade de obter elevadas taxas de conversão e seletividade e caracterizar os ésteres metílicos epoxidados através das técnicas de RMN de ^1H e ^{13}C e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR);
- Estudar o processo cinético da produção de polímeros a partir da reação de ésteres metílicos epoxidados com diferentes anidridos cíclicos na presença dos iniciadores 2-metilimidazol e trietilamina, utilizados em pequenas concentrações, utilizando a técnica de DSC em condições não isotérmicas e determinar os parâmetros termodinâmicos (entalpia) e cinéticos (energia de ativação, constante de velocidade e fator pré-exponencial) resultantes das reações de polimerização;
- Produzir polímeros em condições isotérmicas com base nos dados fornecidos pelo estudo cinético realizado no DSC, bem como determinar:
 - (a) a estrutura dos polímeros sintetizados utilizando as técnicas de RMN de ^1H e ^{13}C ;
 - (b) a massa molecular e o valor de polidispersão dos polímeros utilizando a técnica de GPC;
 - (c) o comportamento térmico e dielétrico dos polímeros através da técnica de DSC; TGA e EIE;
- Estudar o processo cinético das reações de polimerização do sistema composto por ésteres metílicos epoxidados, utilizando o reagente 2-metilimidazol como agente co-reativo e determinar os parâmetros termodinâmicos e cinéticos resultantes das reações;

- Sintetizar novos materiais poliméricos a partir da reação entre ésteres metílicos epoxidados e 2-metilimidazol em condições isotérmicas e caracterizar os obtidos utilizando as técnicas de RMN de ^1H e ^{13}C , DSC, TGA GPC e EIE.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. COMPOSIÇÃO E ESTRUTURA DE ÓLEOS E GORDURAS

Os óleos e gorduras são substâncias de origem vegetal, animal ou microbiana, insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos. A primeira distinção entre um óleo e uma gordura é na sua aparência física. De um modo geral, os óleos são definidos como substâncias líquidas à temperatura ambiente, enquanto que as gorduras caracterizam-se como substâncias sólidas.

Óleos vegetais são misturas de triglicerídeos formados por diferentes ácidos graxos insaturados. Os triglicerídeos são produtos da condensação entre o glicerol e três ácidos graxos, como mostra a Figura 1. Os ácidos graxos contribuem para 94-96% do peso total de uma molécula de triglicerídeo de óleo. ⁽³⁾

A composição de ácidos graxos nos óleos vegetais varia, dependendo da planta, da colheita, da estação, e das condições de crescimento. ⁽⁹⁾ No entanto, embora existam variações, cada óleo vegetal apresenta uma constituição característica em função dos métodos de purificação. A Tabela I apresenta a composição química de alguns óleos vegetais em percentagem de ácido graxo e a Tabela II mostra a fórmula molecular dos mesmos. ⁽³⁾

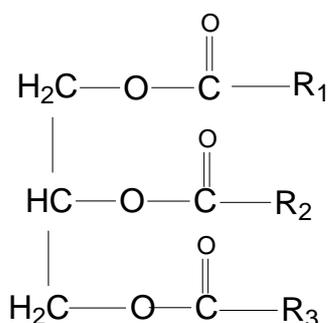


Figura 1. Estrutura química de uma molécula de triglicerídeo, onde R₁, R₂ e R₃ representam as cadeias carbônicas de ácidos graxos saturados ou insaturados.

Como pode ser observado nas Tabelas I e II, os ácidos graxos, constituintes dos triglicerídeos, diferem entre si pelo tamanho da cadeia carbônica e número das ligações duplas. ⁽³⁾ Os óleos vegetais mais comuns possuem de 14 a 22 carbonos e podem ser saturados ou insaturados (com número de ligações duplas entre 1 e 3). ^(3,10) Nos ácidos graxos poliinsaturados as ligações duplas na cadeia carbônica podem ser conjugadas, mas na maioria

das vezes são separadas por um grupo metileno. Os ácidos graxos insaturados de ocorrência natural apresentam ligações duplas com configuração cis (Z).⁽¹¹⁾

Tabela I. Composição química em diferentes óleos vegetais em porcentagem de ácido graxo.⁽³⁾

Ácido graxo	(NC:ND)*	Linhaça (%)	Palma (%)	Soja (%)	Girassol (%)	Mamona (%)
Palmítico	C16:0	5	39	12	6	1,5
Estearico	C18:0	4	5	4	4	0,5
Oleico	C18:1	22	45	24	42	5,0
Linoleico	C18:2	17	9	53	47	4,0
Linolênico	C18:3	52	0	7	1	0,5

*NC= número de carbonos ND= número de ligações duplas

Tabela II. Fórmula molecular dos principais ácidos graxos presentes na composição dos óleos vegetais.⁽³⁾

Nome	(NC:ND)*	Fórmula molecular
Ácido palmítico	(16:0)	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH
Ácido esteárico	(18:0)	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH
Ácido oleico	(18:1)	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Ácido linoleico	(18:2)	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Ácido linolênico	(18:3)	CH ₃ CH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH

*NC= número de carbonos ND = número de ligações duplas

Os ácidos graxos saturados organizam-se com facilidade em cristais, e como as atrações de Van der Waals são fortes, eles possuem ponto de fusão relativamente elevado. Os pontos de fusão aumentam com o aumento do peso molecular. A configuração cis (Z) da ligação dupla de um ácido graxo insaturado impõe uma rigidez à cadeia de carbono que interfere no comportamento cristalino, causando a redução da atração de Van der Waals entre as moléculas e conseqüentemente, os ácidos graxos insaturados passam a apresentar pontos de fusão mais baixos.

As diferenças funcionais entre os ácidos graxos presentes na composição dos óleos vegetais determinam as diferenças entre certas propriedades destes óleos e dos produtos deles

provenientes, tais como: ponto de fusão, calor e peso específico, viscosidade, solubilidade, reatividade química e estabilidade térmica, conforme exemplificado na Tabela III.⁽³⁾

Tabela III. Propriedades físicas de alguns óleos vegetais.⁽³⁾

Óleo	Viscosidade (37,8°C)	Índice de Refração	Ponto de fusão (°C)
Linhaça	29,60	1,480-1,483	-20
Soja	28,49	1,473-1,477	-23 a -20
Girassol	33,31	1,473-1,477	-18 a -16
Mamona	293,40	1,473-1,477	-20 a -10

Em consequência das diferentes propriedades físicas e químicas, os óleos podem ser aplicados nos mais diferentes campos. O óleo de soja, por exemplo, destina-se à área de tintas, vernizes, resinas, farmacêutica e alimentícia, o óleo de palma destina-se à área alimentícia e laminação de metais, o óleo de girassol à área alimentícia e o óleo de linhaça, por ser muito secativo, atende muito bem às fábricas de tintas, vernizes e resinas.⁽³⁾

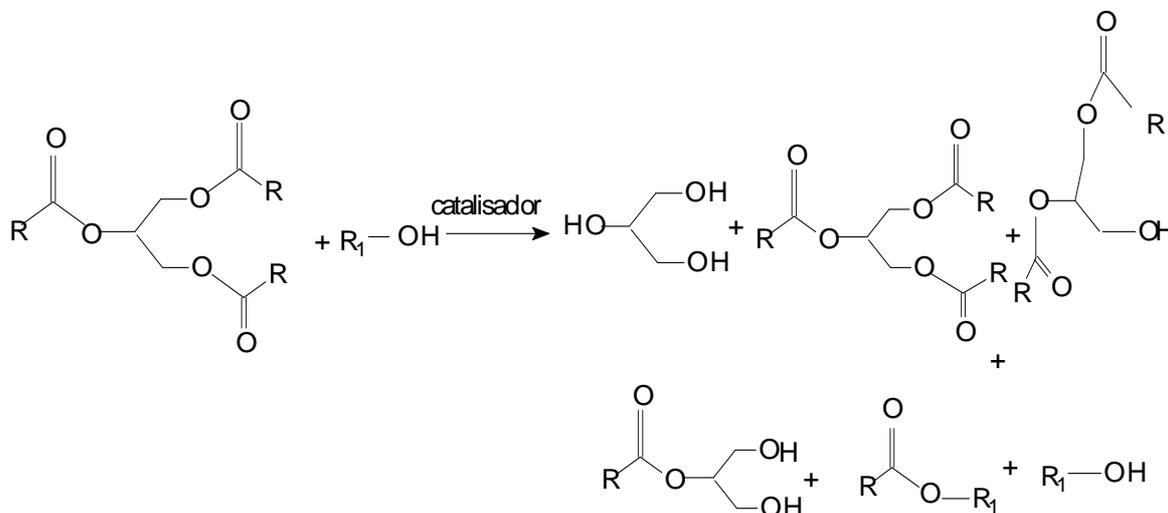
2.2. REAÇÕES DE MODIFICAÇÃO DE ÓLEOS E DO BIODIESEL

Óleos vegetais insaturados são considerados ótimos substratos, pois podem ser submetidos a diversos processos e, desta forma, gerar uma gama de derivados com inúmeras aplicações. Estes processos podem ser realizados através da introdução de grupos funcionais, ou pela modificação da cadeia carbônica.⁽¹²⁾ A reação mais comum e amplamente utilizada é a reação de transesterificação, que leva à produção de biodiesel.⁽¹²⁾

O nome "biodiesel" foi dado ao óleo vegetal transesterificado para descrever seu uso como combustível em motores do ciclo diesel.⁽¹²⁾ Na reação de transesterificação, representada no Esquema 1, triglicerídeos reagem com álcoois de cadeia curta (metanol ou etanol) em presença de um catalisador, produzindo uma mistura de ésteres de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol como subproduto.⁽¹³⁾

Em termos ambientais, o uso do biodiesel resultará aos poucos em uma significativa redução no padrão de emissões de materiais particulados, óxidos de enxofre e gases que contribuem para o efeito estufa. O biodiesel permite que se estabeleça um ciclo fechado de carbono no qual o CO₂ é absorvido quando a planta cresce e é liberado quando queimado na combustão do motor.

Sob o aspecto químico, o biodiesel é um produto composto de ácidos graxos de cadeias longas, as quais encontram-se ligadas a um álcool, sendo definido como éster monoalquílico de ácidos graxos derivados de lipídeos de ocorrência natural.⁽¹²⁾



Esquema 1. Representação da reação de transesterificação de triglicerídeos.⁽¹³⁾

A reação de transesterificação pode ser catalisada por espécies ácidas ou básicas, em processo homogêneo ou heterogêneo ou com enzimas.⁽¹⁴⁾ Entretanto, os compostos comumente utilizados como catalisadores nesta reação geram uma série de problemas que diminuem a qualidade do biodiesel e/ou encarecem sua produção. Sendo assim, um dos desafios tecnológicos para o desenvolvimento das indústrias de biodiesel é a procura por sistemas catalíticos alternativos que sejam seletivos para a produção do biodiesel, apresentando uma atividade alta e que sejam capazes de diminuir as etapas de purificação que encarecem o processo. Dentro deste contexto, nosso grupo de pesquisa realizou um estudo visando propor um novo método catalítico para produção de biodiesel, utilizando diferentes óleos vegetais. A conclusão deste estudo proporcionou ao grupo a publicação do artigo denominado: A Transesterification Double Step Process – TDSP for Biodiesel Preparation from Fatty Acids Triglycerides-Fuel Process.⁽¹³⁾

As insaturações dos ácidos graxos são interessantes do ponto de vista químico, pois, podem ser utilizadas para introduzir diferentes grupos funcionais, como epóxidos.⁽⁴⁾ Ésteres de ácidos graxos e ácidos graxos epoxidados possuem uma ampla faixa de aplicações como: estabilizantes e plastificantes de polímeros, aditivos de lubrificantes e ainda como intermediários na produção de outros materiais.^(2,4)

A palavra epóxi significa literalmente oxigênio entre carbonos, do grego "ep" (entre) e do inglês "oxi ou oxide" (oxigênio). Resinas epóxi são polímeros termoconversíveis que contêm o grupo epóxi (anel oxirano), conforme ilustrado na Figura 2.

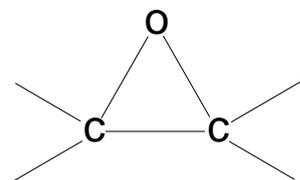


Figura 2. Grupo epóxi ou anel oxirânico.

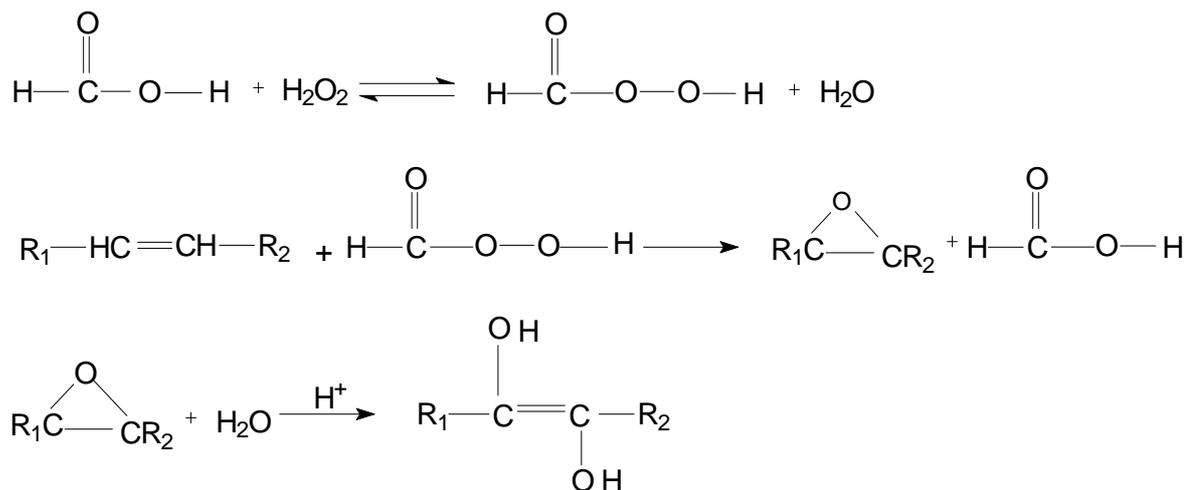
Epóxidos são intermediários versáteis em síntese orgânica, pois, devido à polaridade e à tensão do anel de três membros, são suscetíveis às reações com um grande número de nucleófilos, eletrófilos, ácidos, bases, agentes redutores e alguns oxidantes.⁽¹⁵⁾

Na literatura, são apresentados diferentes métodos para epoxidação de olefinas utilizando dioxiranos⁽¹⁶⁾, metais de transição⁽¹⁷⁾, enzimas^(18, 19), entre outros. A epoxidação com ácidos percarboxílicos (também chamada de Prileschajew) é a mais utilizada em escala industrial, devido ao seu baixo custo, disponibilidade e alta eficiência, sendo utilizado principalmente para olefinas de alta massa molecular, como óleos vegetais, ésteres e ácidos insaturados, α -olefinas, polímeros naturais e sintéticos.⁽²⁰⁾

Na epoxidação de Prileschajew não se parte em geral dos ácidos percarboxílicos, mas mistura-se o peróxido de hidrogênio aos correspondentes ácidos carboxílicos, gerando *in situ* os ácidos percarboxílicos, os quais reagem com as ligações duplas olefinicas. Para aceleração da reação, frequentemente utilizam-se catalisadores, como por exemplo, ácido sulfúrico e outros ácidos inorgânicos. Estes catalisadores ácidos aceleram a reação, mas apresentam a desvantagem de provocarem concomitantemente reações secundárias, as quais iniciam principalmente pela abertura do anel oxirano. Para epoxidação de compostos orgânicos insaturados emprega-se frequentemente ácido fórmico e peróxido de hidrogênio. Este sistema tem a vantagem de prescindir de catalisador para formação do ácido percarboxílico, contudo também, neste caso, observa-se a formação de subprodutos pela abertura do anel oxirano. O Esquema 2 mostra a reação de epoxidação com ácido perfórmico gerado *in situ*. Primeiramente, o ácido perfórmico é formado pela reação entre o ácido fórmico e o peróxido de hidrogênio. Posteriormente, na presença do ácido perfórmico, as ligações duplas são

transformadas em epóxido e caso não haja um controle sob as condições reacionais, pode ocorrer à abertura do anel epoxidílico, resultando no aparecimento de hidroxilas.⁽²¹⁾

Estudos recentes mostram que entre outros processos, a epoxidação de óleos vegetais insaturados e a reação de polimerização destes epóxidos constituem um importante caminho na síntese de novos materiais poliméricos.⁽²¹⁻³⁵⁾



Esquema 2. Reação de epoxidação com ácido perfórmico gerado *in situ*.

2.3. POLÍMEROS OBTIDOS A PARTIR DE ÓLEOS VEGETAIS

Óleos vegetais e seus derivados podem ser polimerizados, quando submetidos ao calor na presença de agentes reticulantes. Existem diversos agentes reticulantes que podem ser utilizados na polimerização de resinas epóxi, os mais comuns são as aminas aromáticas e alifáticas, os anidridos de ácidos carboxílicos, as poliamidas e os agentes catalíticos de polimerização. Os agentes reticulantes podem ser tanto catalíticos quanto co-reativos. Um agente catalítico funciona como um iniciador na homopolimerização da resina epóxi, ao passo que agentes co-reativos atuam como comonômeros no processo de polimerização. Os agentes reticulantes co-reativos mais usuais são aqueles contendo átomos de hidrogênio ativos, tais como, fenóis, álcoois, aminas primárias e secundárias e imidazóis. As polimerizações catalíticas são iniciadas por ácidos de Lewis, trialeto de boro e bases de Lewis, em geral, aminas terciárias.

O processo de polimerização de sistemas epóxi envolve, basicamente, a reação de abertura do anel epóxi pela ação de iniciadores e segue com o crescimento da cadeia. O

conhecimento da cinética do processo de polimerização é útil para compreender a estrutura, a extensão da segregação de fases e a morfologia de materiais. Além disso, o conhecimento do processo reacional é considerado o pré-requisito mais importante na otimização de compósitos. ⁽²⁷⁾

Diferentes técnicas têm sido utilizadas para estudar o processo de polimerização de resinas epóxi com anidridos, tais como, RMN, DCS, TGA, IV, LS. ⁽²⁸⁻³¹⁾ Entre estas técnicas, a mais utilizada na avaliação da cinética de reação é a análise térmica. A análise térmica inclui várias técnicas, através das quais as propriedades de um material podem ser determinadas em função do tempo ou da temperatura. Dentre as técnicas de análise térmica, a calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma das técnicas mais utilizadas para acompanhar a evolução dos processos exotérmicos, permitindo determinar parâmetros termodinâmicos e cinéticos resultantes do processo de polimerização, tais como, calor (entalpia) de reação, energia de ativação, constante de velocidade, ordem e velocidade de reação. No estudo do comportamento cinético por DSC, pode-se observar o perfil da curva exotérmica resultante do processo de polimerização de um sistema, possibilitando determinar a melhor temperatura ou condições de formulação dos compósitos.

Na literatura, existem vários trabalhos que utilizam óleos vegetais epoxidados como material de partida para síntese de novos materiais poliméricos. ⁽³¹⁻⁴⁷⁾ A obtenção de resinas poliméricas a partir do óleo de linhaça, tais como, poliuretanas, poliésteramidas e resinas alquídicas e tem sido extensivamente investigadas e sua aplicabilidade tem sido encontrada principalmente na indústria de tintas e revestimentos. ^(31, 35 -39)

Em 2000, Boquillon e colaboradores utilizaram a técnica de DSC para investigar o processo de cura do óleo de linhaça epoxidado com diferentes anidridos cíclicos na presença de aminas terciárias e imidazóis como iniciadores da reação. ⁽³¹⁾ Os autores observaram que as características dos materiais produzidos foram dependentes do tipo de anidrido, da razão molar anidrido/epóxi e do tipo de iniciador, além disso, observaram que os maiores valores de conversão foram obtidos quando foi usado como iniciador o composto 2-metilimidazol.

Em 2004, Dutta e colaboradores sintetizaram resinas poliésteres a partir do óleo da semente da *Mesua Ferrea*, uma planta nativa da Índia. ⁽³²⁾ Primeiramente, os monoglicerídeos foram obtidos a partir da alcoolise do óleo. Na seqüência, para obtenção das resinas, os monoglicerídeos foram reagidos com os anidridos ftálico e maleico. Os poliésteres obtidos apresentaram excelente resistência química a solução de HCl diluído, solução de cloreto de sódio e água destilada.

Em 2006, Petzhold e colaboradores estudaram as propriedades mecânicas e térmicas de materiais preparados a partir da reação de polimerização do óleo de soja epoxidado com diferentes anidridos cíclicos e iniciadores. ⁽³³⁾ As características dos materiais sintetizados foram dependentes do tipo de anidrido, da razão molar anidrido/epóxi e do grau de epoxidação do óleo. No mesmo ano, Bakare e colaboradores sintetizaram poliésteres a partir de monoglicerídeos oriundos de um óleo vegetal muito comum na África, conhecido como “rubber seed oil”. ⁽³⁴⁾ Inicialmente os monoglicerídeos foram obtidos a partir da alcoolise do óleo, o qual foi utilizado na forma pura ou modificado por tratamento com o anidrido maleico a 230 °C. As resinas poliésteres foram preparadas pela condensação dos monoglicerídeos maleinizados e não maleinizados com o anidrido ftálico. Os resultados mostraram que os poliésteres preparados a partir de monoglicerídeos modificados apresentaram melhores propriedades no que diz respeito à resistência química a solução de ácido diluído, solução de cloreto de sódio e água destilada, do que aqueles preparados com monoglicerídeos sem nenhum tratamento.

Além dos trabalhos citados anteriormente, trabalhos mais recentes, tais como os de Park e colaboradores mostram polímeros baseados em óleos vegetais sendo utilizados como modificadores e diluentes de compostos à base de resinas epóxi e nanocompostos. ^(40,41) Outros autores, tais como, Tsujimoto *et al.* ⁽⁴²⁾, Miyagawa *et al.* ⁽⁴³⁾, Erhan e colaboradores ⁽⁴⁴⁾, Chandrashekhara *et al.* ⁽⁴⁵⁾, Ray e Bousmina ⁽⁴¹⁾, Uyama *et al.* ⁽⁴⁶⁾ e Jin e Park ⁽⁴⁷⁾ estudaram a síntese, a caracterização e as propriedades mecânicas e físico-químicas de resinas sintetizadas a partir da resina comercial DGEBA (Diglicidil Éter de Bisfenol A) com diferentes óleos epoxidados (DGEBA/óleo epoxidado). Estes autores observaram, que estes sistemas apresentam uma boa miscibilidade e dureza melhorada, sendo que as propriedades do impacto podem ser comparadas às da resina epoxi virgem.

Como pôde ser observado, existem vários trabalhos na literatura que utilizam óleos vegetais como matéria-prima para obtenção de polímeros, porém, existem poucos relatos sobre a produção de polímeros utilizando como material de partida o biodiesel de óleos vegetais. Sendo assim, um dos trabalhos pioneiros utilizando biodiesel como matéria-prima foi publicado recentemente, no ano de 2009, por Nicolau e Samios. ⁽⁴⁸⁾ Neste trabalho, intitulado como “Study of the properties of polymers obtained from vegetable oil derivatives by light scattering techniques” os autores utilizaram como substrato para síntese de materiais poliméricos o ácido oleico (AO), principal ácido graxo constituinte dos óleos de oliva, palma e canola. Primeiramente, foi realizada a reação de esterificação do ácido oleico com metanol

levando à formação do oleato de metila (OM). Posteriormente, as insaturações do AO e do OM foram epoxidadas. Na seqüência, o ácido oleico epoxidado (AOE) e o oleato de metila epoxidado (OME) foram polimerizados com o anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico (CH) na presença do iniciador trietilamina (TEA). Em algumas reações, os autores adicionaram uma pequena quantidade da resina comercial tetrafuncional 1,4-butanodioldiglicidil éter (BDGE), com o objetivo de aumentar o número de insaturações do sistema e a capacidade de reticulação. A formação dos poliésteres a partir das reações de polimerização envolvendo o AOE e o OME foi confirmada pela utilização das técnicas de RMN e IV. O comportamento térmico e elétrico dos polímeros obtidos foi investigado através das técnicas de DSC, TGA e EIE. Foram observadas também as propriedades em solução destes materiais através da técnica de espalhamento de luz. Os resultados obtidos mostraram que os polímeros produzidos são termicamente estáveis em temperaturas inferiores a 200 °C, além de serem bons isolantes térmicos. De acordo com o espalhamento de luz, os polímeros apresentaram dimensões relativamente pequenas e conformação de novelo aleatório em acetona. Foram desenvolvidos polieletrólitos a partir da reação de saponificação de um dos polímeros produzidos. Foi constatado que esses materiais formam agregados esféricos, tais como micelas, em solução aquosa. Os resultados obtidos através da técnica de UV-VIS indicam que os polieletrólitos possuem a capacidade de remover íons cúpricos em solução aquosa.

No mesmo ano, Reiznautt QB; Samios D *et al.* publicaram o artigo denominado “Oligoesters and polyesters produced by the curing of sunflower oil epoxidized biodiesel with cis-cyclohexane dicarboxylic anhydride: Synthesis and characterization”.⁽⁴⁹⁾ Neste trabalho, os autores demonstraram que é possível sintetizar oligômeros de ésteres e poliésteres a partir de ésteres metílicos (biodiesel) provenientes do óleo de girassol. Estes materiais foram posteriormente utilizados para a obtenção de polieletrólitos. As estruturas de oligômeros de ésteres e poliésteres foram obtidas através da reação de ésteres metílicos epoxidados, provenientes do óleo de girassol, com o anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico na presença do iniciador trietilamina. Em algumas reações, foi adicionada uma pequena quantidade da resina comercial tetrafuncional 1,4-butanodioldiglicidil éter (BDGE), com o objetivo de aumentar o número de insaturações do sistema e conseqüentemente a capacidade de reticulação. Os autores observaram aspectos relativos à síntese das estruturas, como a influência das quantidades de TEA e da resina BDGE na massa molar e nas características finais dos produtos obtidos. Foi observado que o BDGE aumenta a capacidade de ligação

entre as cadeias, o que resulta em um aumento da massa molar e uma maior estabilidade térmica dos produtos obtidos. Estruturas de polieletrólitos foram obtidas a partir dos poliésteres pela remoção dos grupos metila em meio básico. A capacidade do polieletrólito na remoção de íons bivalentes de cobre a partir de diferentes soluções aquosas de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ foi analisada através da aplicação da técnica de UV-VIS. Foi observado que os polieletrólitos na presença de íons cobre produzem estruturas polieletrólito-cobre insolúveis.

Na evolução da presente tese de doutorado foi publicado pelos autores Martini DD, Samios D *et al.* (2009) o artigo com o título “On the curing of linseed oil epoxidized methyl esters with different cyclic dicarboxylic anhydrides”.⁽⁵⁰⁾ Neste artigo, ésteres metílicos epoxidados, provenientes do óleo de linhaça, foram polimerizados com três diferentes anidridos cíclicos: ftálico, cis-1, 2,3,6-tetrahidroftálico e cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico na presença do reagente 2-metilimidazol, utilizado em pequenas quantidades, agindo como iniciador da reação. A técnica de DSC, aplicada no modo dinâmico, permitiu o estudo e o conhecimento do comportamento cinético das reações de polimerização. O processo de polimerização foi avaliado em relação ao uso de diferentes composições molares de reagentes e tipos de anidridos. Os resultados obtidos neste estudo serão discutidos no item 4.4 desta tese.

2.4. ÓLEO DE LINHAÇA COMO PRODUTO BIORENOVÁVEL NA OLEOQUÍMICA

O óleo de linhaça é um dos óleos mais promissores para utilização como monômero por causa da sua composição com alta porcentagem de ácidos graxos insaturados, sendo composto majoritariamente por ácidos graxos insaturados com 18 carbonos (C18: 1 (22%); C18:2 (17%) e C18:3 (52%).

O óleo de linhaça, obtido da semente da linhaça (*Linum usitatissimum*), é usado tradicionalmente como óleo secante para aplicação em revestimentos de superfícies.

De origem asiática, a semente de linhaça é obtida a partir do linho, uma das plantas mais antigas da história. Apesar do consumo da linhaça ser relativamente novo na atualidade, esta é uma das sementes oleaginosas mais tradicionais de todos os tempos. É cultivada na Babilônia, Mesopotâmia e Egito há aproximadamente 7.000 anos.

Trata-se de uma plantade colheita anual, pertencente à família das Lináceas, caracterizada por apresentar uma altura entre 30 e 130 cm (Figura 3a), talos eretos, folhas

estreitas, alternando entre, verde e verde-claro, podendo chegar a medir até 5 cm de largura. As flores podem apresentar cores variadas, mas a cor azulada é a predominante (Figura 3b). Do caule são retiradas as fibras para tecer o linho, tecido nobre e muito valorizado no mercado. O plantio da linhaça ocorre nos meses de outono (abril a junho) e a colheita se dá nos meses de primavera e verão (novembro a dezembro).

A semente de linhaça é considerada um alimento funcional, pois, além de ter suas propriedades nutricionais básicas, tem propriedades preventivas graças aos compostos antioxidantes e anticancerígenos. Das sementes da linhaça, extrai-se entre 30% e 40% de um óleo de cor amarelo escuro ao marrom, com um sabor e odor característico e muito secativo (Figura 3c).

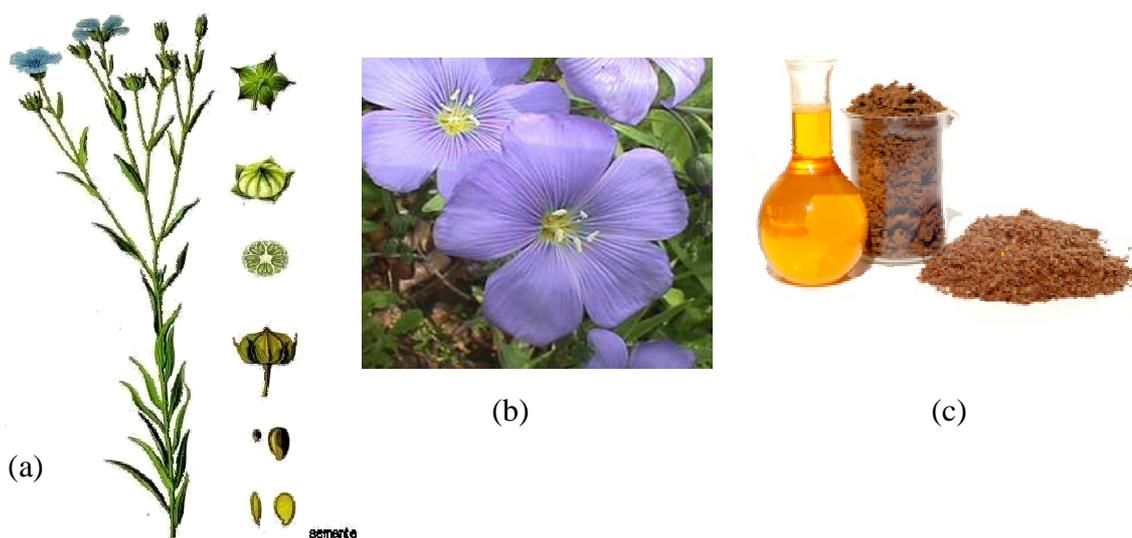


Figura 3. Herbácea Linho (a); flor do linho (b) e semente de linho ou linhaça (c).

A produção mundial de linhaça se encontra entre 2.300.000 e 2.500.000 toneladas anuais, sendo o Canadá seu principal produtor. Na América do Sul, o maior produtor é a Argentina, com cerca de 80 toneladas/ano, já o Brasil apresenta uma produção menor de cerca de 21 toneladas/ano.⁽⁵¹⁾ Seu óleo, quando prensado a frio e corrigindo a sua acidez, por ser um dos alimentos da natureza mais rico em ômega 3 (cerca de 57%) e ômega 6, atende o mercado alimentícios e atualmente o de suplementos vitamínicos. A alta taxa de ômega 3 faz da linhaça um alimento funcional, sendo um importante agente antioxidante e renovador celular.

Quando extraído por solventes, o óleo de linhaça, pode ser utilizado em seu estado natural ou bruto, cozido, ou álcali refinado clarificado, para fins industriais em geral, na fabricação de tintas, vernizes e resinas, sabões, rações animais, borrachas sintéticas, linóleo,

calafetação de embarcações, na proteção de madeiras expostas ao tempo, massa para vidro, cosméticos para tratamento de pele, etc.

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1. MATERIAIS UTILIZADOS

O óleo de linhaça utilizado neste trabalho foi fornecido pela empresa Farmaquímica (Porto Alegre, Brasil).

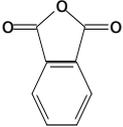
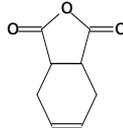
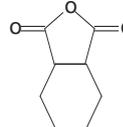
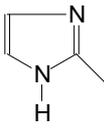
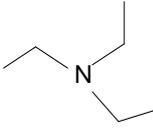
Na síntese do biodiesel e nas reações de epoxidação foram utilizados: metanol (99,9% P.A), ácido fórmico (85% P.A) e peróxido de hidrogênio (30 wt%) fornecidos pela Synth (São Paulo, Brasil); hidróxido de potássio (98% P.A) - Nuclear (Diadema, Brasil); ácido sulfúrico (98% P.A) e tolueno (99,5% P.A) - Merck (Darmstadt, Alemanha).

Nas reações de polimerização dos ésteres metílicos epoxidados foram utilizados como agentes reticulantes os anidridos FTA (99%), THFTA (99%) e CH (99%), todos fornecidos pela Aldrich Chemical (Milwaukee, WI-USA) e como iniciadores 2-MI (99%) fornecido pela Acros (Geel –Bélgica) e TEA fornecida pela Merck (Darmstadt, Alemanha).

Para as análises de RMN foi utilizado CDCl_3 (99,8%) com TMS 0,03% (v/v) fornecido pela Merck (Darmstadt, Alemanha).

A Tabela IV apresenta as características dos anidridos e iniciadores utilizados nas reações de polimerização dos ésteres metílicos epoxidados.

Tabela IV. Características dos reagentes utilizados nas reações de polimerização dos EME.

Reagente	Abreviação	Fórmula Estrutural	PE (°C)	PF (°C)	Mw (g/mol)
Anidrido ftálico	FTA		195	129-131	148
Anidrido cis-1,2,3,6-tetrahidroftálico	THFTA		285	98-102	152
Anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico	CH		158	32-34	154
2-metilimidazol	2-MI		285	145	82
Trietilamina	TEA		88	-114.7	101

3.2. PRODUÇÃO DO BIODIESEL DO ÓLEO DE LINHAÇA

A preparação do biodiesel do óleo de linhaça foi realizada em duas etapas consecutivas, usando a metodologia Transesterification Double Step Process.⁽¹³⁾ Inicialmente (Etapa-1) o agente alcalino foi dissolvido em metanol (25 g KOH em 1L metanol) na temperatura de 45 °C. Em seguida, 40 mL desta solução e 100 mL de óleo de linhaça foram introduzidos em reator de vidro de 500 mL equipado com condensador de refluxo. A razão molar álcool/óleo foi de 10 e catalisador/álcool igual a $1,78 \cdot 10^{-2}$. O sistema permaneceu em refluxo e com agitação constante por aproximadamente 1 hora. Transcorrido este tempo, o sistema foi resfriado até a temperatura de 25 °C. Na seqüência (Etapa-2), foram adicionados ao sistema 60 mL de metanol e 1,5 mL de ácido sulfúrico (18 mol/L), assim a solução foi aquecida até a temperatura de refluxo, permanecendo nesta condição por 01 hora. Após este tempo, o sistema foi resfriado até atingir 25 °C, ocorrendo então a formação de duas fases: álcool e biodiesel (fase orgânica) e glicerina, álcool; água e catalisador (fase aquosa),

conforme ilustrado na Figura 4. Após separação das fases, a fase orgânica foi lavada com H₂O destilada e evaporou-se o metanol restante.

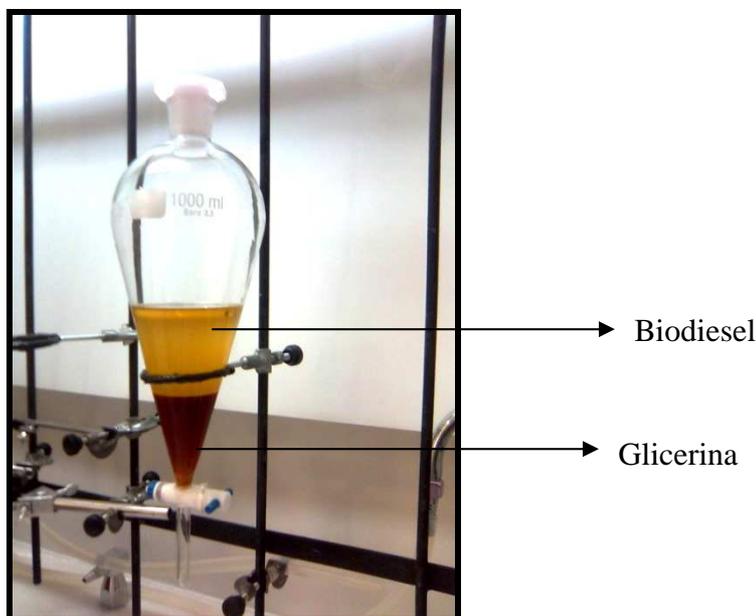


Figura 4. Sistema bifásico resultante da reação de transesterificação do óleo de linhaça: biodiesel (fase orgânica), glicerina e água.

3.3. EPOXIDAÇÃO DO BIODIESEL

A epoxidação dos ésteres metílicos (biodiesel) foi realizada com ácido perfórmico gerado *in situ*, conforme mecanismo apresentado anteriormente no Esquema 2. Utilizou-se tolueno para minimizar a abertura do anel.^(52,53) A razão molar de peróxido de hidrogênio/ácido fórmico/insaturações (duplas ligações) utilizada foi de 20/2/1 conforme descrito por Gan e colaboradores.⁽⁵²⁾

O experimento de epoxidação foi realizado da seguinte maneira: 15 g de ésteres metílicos, 100 mL de tolueno e 8 mL de ácido fórmico foram colocados em reator de 1L equipado com condensador de refluxo e agitador magnético. Em seguida, 158 mL de peróxido de hidrogênio (30%) foram adicionados gota a gota, na temperatura ambiente. Após a adição do peróxido, a temperatura foi elevada a 80 °C e foi mantida por sete horas para completar a reação. Transcorrido este tempo, a fase orgânica (contendo o epóxido) foi lavada com água destilada. Sulfato de sódio anidro foi utilizado para secar a água residual e o epóxido foi concentrado em evaporador rotatório.

3.4. POLIMERIZAÇÃO DO BIODIESEL EPOXIDADO

Novos materiais poliméricos, pertencentes à classe dos poliésteres, foram produzidos no laboratório, em condições isotérmicas, a partir do biodiesel epoxidado (ésteres metílicos epoxidados) proveniente do óleo de linhaça. Dois tipos de sistemas foram estudados: (1) EME/Anidrido/Iniciador e (2) EME/2-MI.

Para estabelecer e otimizar as condições reacionais de síntese e ter um maior controle sobre as propriedades do produto final, realizou-se primeiramente o estudo cinético da reação de polimerização, utilizando a técnica DSC, aplicada no modo dinâmico.

3.4.1. Metodologia de preparo das amostras para estudo cinético no DSC e para polimerização em condições isotérmicas

- Sistema EME/Anidrido/Iniciador

Diferentes composições de EME e anidridos (FTA, THFTA ou CH) foram misturadas e aquecidas até a temperatura de fusão do anidrido. Após a fusão do anidrido, o sistema foi homogeneizado com agitação magnética por três minutos. Na seqüência, a mistura foi resfriada até a temperatura ambiente, em banho de gelo, e adicionou-se o iniciador 2-MI ou TEA. Os três componentes permaneceram em agitação por 20 min para completa homogeneização do sistema.

- Sistema EME/2-MI

Diferentes composições de EME foram misturadas, na temperatura ambiente, com o reagente 2-MI. Os dois componentes permaneceram em agitação por 20 min para completa homogeneização do sistema.

3.5. ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO DOS ÉSTERES METÍlicos EPOXIDADOS UTILIZANDO A TÉCNICA DE DSC

Para realização do estudo cinético da reação de polimerização no DSC, pesaram-se aproximadamente 5 mg das misturas não polimerizadas em cadinhos de alumínio apropriados para o uso em DSC, nos quais foi feito um pequeno orifício na tampa. Estas amostras foram aquecidas no DSC de 40 °C até 300 °C, sob atmosfera de nitrogênio, utilizando diferentes

velocidades de aquecimento (5, 10 e 20 °C/min). Em todas as análises foi realizada uma segunda corrida a fim de detectar algum material que porventura pudesse não ter reagido.

Diferentes parâmetros reacionais foram avaliados em relação à extensão do processo de polimerização. Para os sistemas EME/Anidrido/Iniciador avaliou-se a influência das diferentes frações molares de EME e anidridos (estudo realizado utilizando o sistema EME/THFTA/2-MI), a influência do tipo de anidrido (FTA, THFTA e CH) e do tipo e quantidade de iniciador (2-MI e TEA). Para o sistema EME/2-MI foi avaliada a influência da composição molar entre os EME e o 2-MI.

Para todos os sistemas estudados, a extensão do processo de polimerização foi avaliada em relação aos parâmetros cinéticos resultantes (ΔH , E , $\ln A$, k) fornecidos pela utilização da técnica de DSC aplicada no modo não isotérmico.

3.6. POLIMERIZAÇÃO DOS ÉSTERES METÁLICOS EPOXIDADOS EM CONDIÇÕES ISOTÉRMICAS

Após a retirada de pequenas quantidades de amostras para o DSC, o restante das amostras foi colocado em tubos de ensaio e levadas à estufa pré-aquecida ou acondicionadas em balões de vidro de 125 mL que foram imersos em banho de óleo, onde permaneceram sob agitação e temperatura constantes por um determinado tempo. Os parâmetros reacionais, tais como, temperatura, fração molar dos reagentes e tempo de reação foram definidos a partir do estudo cinético realizado previamente através da utilização do equipamento de DSC.

Com o objetivo de minimizar as perdas de calor, que acontecem quando a estufa é aberta para colocação das amostras, foi confeccionado um bloco de concreto para colocação das amostras. Este bloco foi colocado no interior da estufa e aquecido durante no mínimo 12hs na temperatura determinada para realização dos procedimentos de polimerização. A utilização do bloco de concreto no interior da estufa, além de minimizar as perdas de calor, também permitiu a completa homogeneização da temperatura no interior da mesma. A Figura 5 mostra o sistema (bloco de concreto + estufa) onde foram realizados os procedimentos de polimerização no modo isotérmico.



Figura 5. Sistema utilizado nos experimentos de polimerização isotérmicos.

3.7. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Os materiais sintetizados neste trabalho foram caracterizados através das técnicas de RMN ^1H e ^{13}C , FTIR, EIE, GPC, TGA e DSC.

A técnica de DSC, aplicada no modo não isotérmico, também foi utilizada para realização do estudo cinético das reações de polimerização, permitindo um maior controle das condições reacionais de síntese dos polímeros.

3.7.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H) e de Carbono (RMN ^{13}C)

O princípio da espectroscopia de ressonância magnética é baseado na emissão de ondas na região de rádio-frequência em núcleos orientados num forte campo magnético homogêneo, que absorvem e emitem energia de forma quantizada.⁽⁵⁴⁾ A detecção desta energia característica permite obter informações sobre a estrutura molecular do composto em análise.

Neste trabalho, a técnica de RMN de ^1H e ^{13}C foi utilizada para confirmar as reações de transesterificação dos óleos vegetais e a formação dos epóxidos e para caracterizar os polímeros obtidos. As análises foram realizadas em um equipamento Varian modelo Inova

300 MHz. Para realizar as análises de RMN ^1H foram colocadas em tubos de RMN de 5 mm (diâmetro interno) 75 mg de amostra e para as análises de RMN ^{13}C foram pesadas 120 mg de amostra. Todas as amostras foram preparadas em CDCl_3 . A posição de um dado deslocamento químico (δ), expresso em partes por milhão, foi medida com referência ao pico do tetrametilsilano (TMS, $\delta = 0$).

3.7.2. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

A espectroscopia de infravermelho é um tipo de espectroscopia de absorção que usa a região do infravermelho do espectro eletromagnético.⁽⁵⁵⁾ Como as demais técnicas espectroscópicas, ela pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra. O princípio da técnica baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamados nesse caso de níveis vibracionais). Tais frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e eventualmente do acoplamento vibrônico. Se a molécula receber radiação eletromagnética com 'exatamente' a mesma energia de uma dessas vibrações, então a luz será absorvida desde que sejam atendidas determinadas condições. Para que uma vibração apareça no espectro de infravermelho, a molécula precisa sofrer uma variação no seu momento dipolar durante essa vibração. Afim de se fazer medidas em uma amostra, um raio monocromático de luz infravermelha é produzido e dividido em dois raios separados. Um passa pela amostra, e o outro por uma referência que é normalmente a substância na qual a amostra está dissolvida ou misturada. Ambos os feixes são refletidos de volta ao detector, porém primeiro eles passam por divisor que rapidamente alterna qual dos dois raios entra no detector. Os dois sinais são comparados e então os dados são coletados. O sistema detecta os sinais emitidos usando a transformada de Fourier para gerar o espectro de IV, permitindo a determinação do número de onda com maior sensibilidade.⁽⁵⁵⁾

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada nesta tese para confirmar as reações de transesterificação dos óleos vegetais e a epoxidação dos ésteres metílicos. As análises de IV foram realizadas em um equipamento da marca Shimadzu-FTIR-8300. As amostras foram colocadas entre duas placas de NaCl e os espectros foram obtidos por medidas de transmitância, na faixa entre 4.000 a 400 cm^{-1} , com 32 varreduras e com resolução de 4 cm^{-1} .

3.7.3. Espectroscopia de Impedância Elétrica

A EIE foi utilizada para avaliar a resposta dielétrica dos polímeros entre as placas de um capacitor. A técnica consiste na aplicação de um potencial na forma de uma onda senoidal entre dois eletrodos separados pelo polímero em teste e na medida da corrente alternada, na forma da onda senoidal.⁽¹⁵⁾ O sistema responderá a um potencial senoidal aplicado $V(t)$:

$$V(t) = V_m \exp(j\omega t) \quad (\text{Eq.1})$$

Onde V_m é a amplitude da onda senoidal de potencial $\omega = 2\pi f$ e $j = \sqrt{-1}$.

A corrente resposta tem a forma:

$$I(t) = I_m \exp(j\omega t + \theta) \quad (\text{Eq.2})$$

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

$$Z = V/I \quad (\text{Eq.3})$$

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

Para realizar as medidas de EIE foi utilizada uma célula (Figura 6) a qual consiste de um capacitor, com parte externa constituída de aço inox embutida em teflon e parte interna (eletrodos) de latão. A amostra foi colocada entre os eletrodos, e por meio de cabos esta foi conectada a um Analisador de Resposta em Frequência (FRA), interfaciado com um computador. Com o objetivo de encontrar as condições de melhor resposta da amostra, foram realizados testes aplicando uma onda senoidal de potencial 5 V com diferentes amplitudes, variando de 10 a 20 mV na faixa de frequência de 0,010 Hz a 1 MHz e testes com circuito aberto (OCP). Para cada amostra 10 valores de frequência por década foram analisados. As medidas foram feitas em triplicata, e os resultados obtidos foram semelhantes. Todas as medidas foram realizadas 24 horas após a síntese do polímero. Depois de cada medida, os dados foram corrigidos pela constante de célula de cada polímero: $K = S/L$, onde K é a

constante de célula, S é a área total das placas do capacitor e L a espessura de cada mostra avaliada em 16 diferentes pontos da amostra.

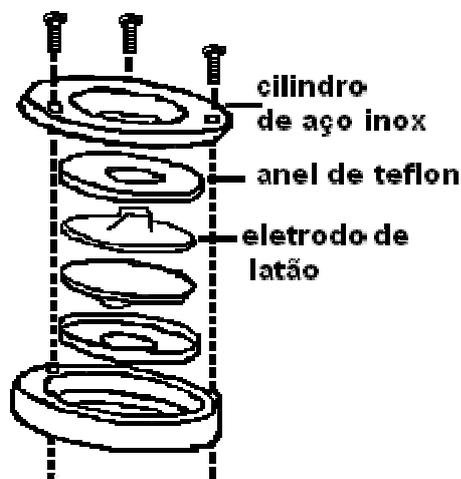


Figura 6. Célula utilizada para as medidas de EIE.

Para a avaliação das propriedades dielétricas dos polímeros sintetizados foram utilizados diagramas de Bode, os quais representam o módulo da impedância absoluta $|Z|$ como função do logaritmo da frequência. Este tipo de diagrama fornece o valor da resistividade e a capacitância do material. Resistividade elétrica (também resistência elétrica específica) é uma medida da oposição de um material ao fluxo de corrente elétrica. Quanto mais baixa for a resistividade (ρ) mais facilmente o material permite a passagem de uma carga elétrica. Entende-se por capacitância (C) a capacidade do material dielétrico em armazenar campo elétrico.

3.7.4. Cromatografia de Permeação em Gel

A cromatografia por permeação também é conhecida com os nomes de cromatografia de filtração em gel, cromatografia de peneira molecular de difusão restrita ou cromatografia de exclusão por tamanho.⁽⁵⁶⁾

A cromatografia por permeação em gel é um método relativo de determinação da massa molecular dos polímeros.

Os materiais poliméricos se diferenciam dos demais materiais por possuir uma cadeia longa, isto é, de alta massa molar. Cadeias são consideradas poliméricas quando a massa molecular (MM) é superior a 10.000.⁽⁵⁶⁾ Valores abaixo deste e não menores do que 1.000 são

chamados oligômeros e valores acima de 1 milhão são considerados polímeros de massa molar ultra-alta.⁽⁵⁶⁾

Na técnica de GPC, os resultados obtidos são relativos aos tempos de retenção de um padrão monodisperso ou polidisperso, por exemplo, o poliestireno monodisperso, a partir de uma curva de calibração massa molecular *versus* tempo de retenção.

O princípio deste método baseia-se na separação de diferentes moléculas em solução através da diferença do seu tamanho efetivo ou volume hidrodinâmico. A separação é feita pela injeção da solução em fluxo contínuo de solvente que passa por géis rígidos altamente porosos. O fenômeno ocorre porque as moléculas com pesos moleculares menores entrarão nos poros mais facilmente, retardando seu fluxo, enquanto os maiores precisarão de menor tempo de eluição para percorrer a coluna. De modo geral, existe uma correlação entre o volume no qual a substância é eluída e seu tamanho molecular ou a massa molar. O modelo simples de Flodin para cromatografia por exclusão explica esta relação; segundo ele, a distribuição líquido-gel depende de efeitos estéricos, a partícula estacionária com suas ligações cruzadas ocupa um espaço grande e intrincado ao qual só têm acesso moléculas pequenas, fazendo com que haja uma distribuição homogênea entre o líquido e o gel. Para moléculas maiores este acesso é muito mais difícil e a distribuição é favorecida em relação ao líquido. Isso induz moléculas grandes a emergir da coluna mais cedo do que as pequenas (Figura 7).

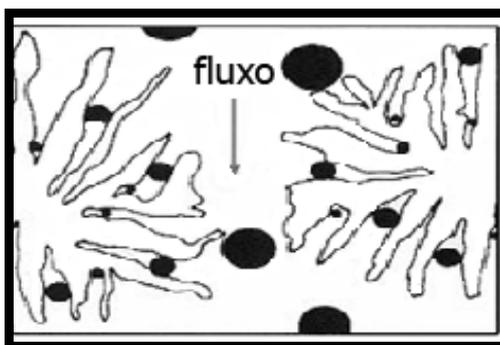


Figura 7. Representação gráfica do princípio de cromatografia de permeação em gel (GPC).

Utilizando a técnica de GPC foi possível determinar simultaneamente a massa molar numérica média (M_n), massa molar ponderal média (M_w), o valor máximo de massa molar (M_p) e índice de polidispersão (M_w/M_n) dos polímeros sintetizados.

O índice de polidispersão ou a distribuição de peso molecular é determinado a partir da razão M_w/M_n . A polidispersão é um fator que indica a distribuição de pesos moleculares

dos polímeros. Este valor é sempre maior ou igual a um. Quando $M_w = M_n$ tem-se um polímero monodisperso, ou seja, todas as cadeias têm o mesmo comprimento.

Para realização das análises de GPC, foram pesadas aproximadamente 30 mg de amostras em recipientes de vidro e solubilizadas em tetrahidrofurano (THF). Uma solução de 250 μL do polímero em THF foi injetada no equipamento GPC Waters 510 acoplado com detector de índice de refração RI-410.

3.7.5. Análise Termogravimétrica

O princípio da análise termogravimétrica consiste na medição da perda de massa de uma amostra quando esta é aquecida dentro de uma determinada faixa de temperatura.⁽⁵⁷⁾ Um programa de aquecimento, com uma taxa de velocidade previamente selecionada é aplicado, enquanto o equipamento monitora a perda de massa através de uma termobalança previamente calibrada. A análise termogravimétrica gera como resultado uma curva de decomposição térmica que fornece os percentuais dos fragmentos de massa perdidos em função da temperatura. A ordenada é apresentada usualmente em percentual de massa wt%, ao invés da massa total, proporcionando assim uma fácil comparação entre várias curvas em uma base normalizada.

A termogravimetria é uma técnica muito utilizada na caracterização do perfil de degradação de polímeros e outros tantos materiais. A exposição à temperatura elevada pode, algumas vezes, alterar a estrutura química e, por consequência, as propriedades físicas dos materiais. Portanto, a curva de degradação térmica, em condições não isotérmicas, mostra o perfil da resistência ou estabilidade térmica que o material apresenta quando submetido a uma varredura de temperatura. A estabilidade térmica é definida como a capacidade da substância em manter suas propriedades o mais próximo possível de suas características iniciais. A estabilidade térmica necessita ser considerada em termos do ambiente imposto ao material e das funções que ele deve executar.

Neste trabalho a análise Termogravimétrica foi utilizada para observar o comportamento de degradação térmica dos polímeros produzidos. As análises foram realizadas num aparelho de TGA modelo 2050 da TA Instruments. Aproximadamente 10 mg de amostra foram aquecidas de 40 °C até 700 °C, com taxa de aquecimento de 20 °C/min em atmosfera de N_2 (50 mL/min).

3.7.6. Calorimetria Exploratória Diferencial

O método de DSC permite obter a quantidade de calor absorvido (endotérmico) ou liberado (exotérmico) por uma amostra quando comparada a uma referência durante um ensaio isotérmico ou não-isotérmico (aquecimento ou resfriamento).⁽⁵⁷⁻⁵⁹⁾

No ensaio de DSC não isotérmico de aquecimento a amostra e a referência (normalmente uma cápsula vazia) são aquecidas a uma taxa constante e a diferença de energia necessária para aquecê-las é medida. Inicialmente a energia necessária para aquecer a amostra e a referência é constante, porém, durante transições, a amostra requer maior (endotérmica) ou menor (exotérmica) energia do que a referência para que ambas permaneçam com a mesma temperatura. Ou seja, quando a amostra absorve energia (endotérmico) o equipamento estabiliza a temperatura fornecendo-lhe a energia necessária. Quando a amostra libera energia (exotérmico) o equipamento estabiliza a temperatura fornecendo a energia necessária para a referência. O registro da curva de DSC é expresso em termos de fluxo de calor (miliwatts, mW) *versus* temperatura (°C) ou tempo (min). A Figura 8 mostra de maneira ilustrativa os compartimentos internos do forno do aparelho de DSC, onde (A) representa o compartimento onde é colocado a amostra e (R) o compartimento onde é colocada a referência, ambos os compartimentos possuem fontes de aquecimento individuais, em que a temperatura e a energia são monitoradas e geradas por filamentos de platina idênticos que atuam como termômetros resistivos e aquecedores.⁽⁵⁹⁾

Um termograma (curva) típico de DSC é mostrado na Figura 9, onde três tipos básicos de transformações são detectados: transformações endotérmicas, exotérmicas e transições de segunda ordem, como a temperatura de transição vítrea (T_g).

A orientação do(s) pico(s) no termograma resultante da análise de DSC depende da convenção empregada. Normalmente, o DSC de compensação de potência aplica a convenção termodinâmica, segundo a qual os eventos endotérmicos apresentam ΔH positivo, e os exotérmicos, ΔH negativo.

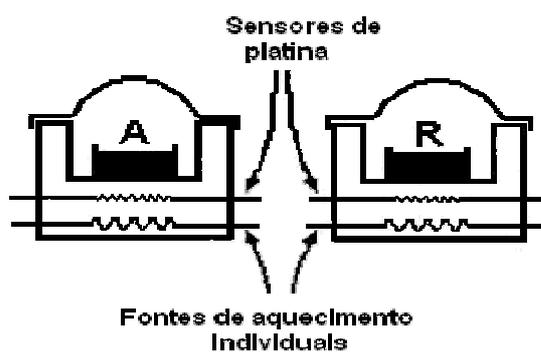


Figura 8. Ilustração dos compartimentos internos do forno do aparelho de DSC, onde (A) representa o local onde é colocada a amostra e (R) o local onde é colocada a referência.

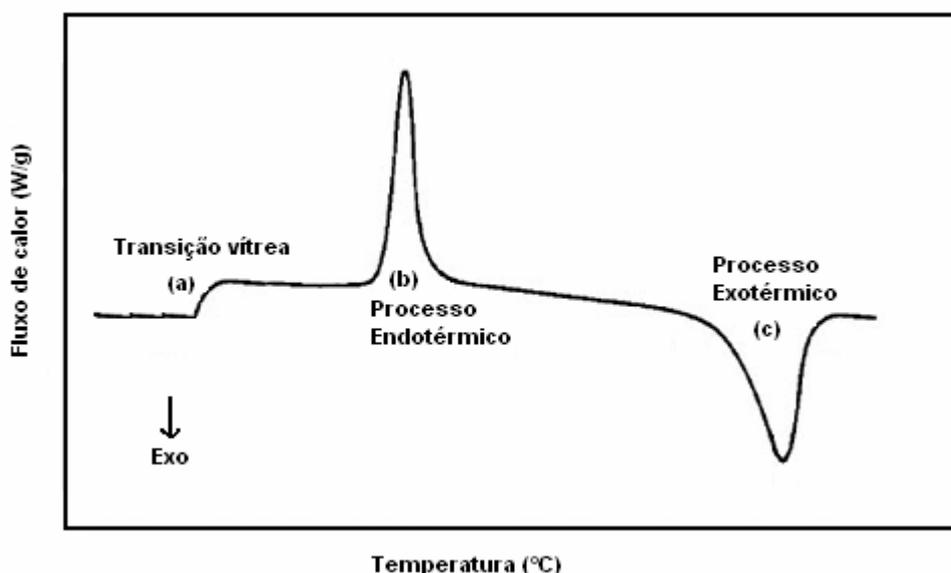


Figura 9. Curva típica de uma análise térmica diferencial (DSC), (a) variação da capacidade calorífica ou Tg, (b) processo endotérmico, (c) processo exotérmico.

As medidas realizadas através do DSC podem ser utilizadas para determinar as propriedades cinéticas e termodinâmicas dos polímeros, como por exemplo, o calor total liberado pela reação ou entalpia (ΔH) e a temperatura de transição vítrea (Tg).

Uma das características do polímero que modificam a curva de DSC é a fusão.⁽⁵⁸⁾ A fusão é uma característica dos polímeros semicristalinos. Polímeros amorfos não apresentam pico de fusão quando submetidos ao aquecimento em análises DSC, apresentam Tg.

A Tg é um parâmetro que delimita duas regiões características de um material polimérico.⁽⁶⁰⁾ A parte amorfa do material (parte onde as cadeias moleculares estão

desordenadas) é a responsável pela caracterização da temperatura de transição vítrea. Abaixo da Tg, o material não tem energia interna suficiente para permitir deslocamento de uma cadeia com relação à outra por mudanças conformacionais. Portanto, quanto mais cristalino for o material, menor será a representatividade da transição vítrea. A região elastomérica caracteriza-se por uma maior maleabilidade e ductilidade do material, e ocorre em temperaturas acima da Tg. A transição vítrea é uma temperatura de transição característica para cada material e depende do tempo de relaxação, para um dado movimento molecular. É muito comum considerar-se a Tg como uma transição termodinâmica de segunda ordem. A existência de uma transição de segunda ordem é resultado de particularidades decorrentes do comportamento viscoelástico do material. A condição principal para a existência de transição de segunda ordem em um material é a assimetria molecular e a rigidez da cadeia. Quanto mais alongada e rígida a molécula maior a transição de segunda ordem e desta forma, maior a Tg.

Na curva de DSC, a Tg é caracterizada pela mudança de Cp (Calor específico: mudança da linha base, dado em cal/g °C). O valor da Tg, via DSC, pode ser determinado por três métodos distintos, como mostra a Figura 10: (a) no início da transição, T₁; (b) na meia altura dos prolongamentos, T₂; (c) no ponto de inflexão da curva, T₃. A escolha do método depende muito da conformação da curva obtida nos experimentos.⁽⁶⁰⁾

O início da transição é tomado a partir dos prolongamentos da descontinuidade. A meia altura dos prolongamentos diz respeito ao prolongamento das linhas tangentes à curva antes e após a transição, traçando-se uma perpendicular a estes prolongamentos, a qual é cortada ao meio pela curva de DSC. O ponto de inflexão é aquele no qual a descontinuidade é máxima. O método da meia altura dos prolongamentos é mais aconselhado para a medida da Tg, sendo descrito na norma ASTM D 3418-99.

A Tg varia com a taxa de aquecimento à qual o polímero é submetido durante o ensaio de DSC. Isso é devido ao fato dos segmentos de cadeia polimérica poder movimentar-se durante o intervalo de tempo onde ocorre a Tg.

Elevadas taxas de aquecimento ocasionam o aumento da Tg, isso porque a rápida variação de temperatura não permite a relaxação dos segmentos de cadeia, causando um pico entálpico. Como a velocidade de aquecimento da amostra influencia nos valores encontrados para as transições, a norma ASTM D 3418-99 especifica a velocidade de 20 °C/min para a determinação da Tg.

A técnica de DSC também é amplamente utilizada para investigar o comportamento cinético da reação de polimerização de resinas epóxi. Os dois caminhos básicos para determinar os parâmetros cinéticos são os métodos isotérmicos e os não isotérmicos.

Em um experimento isotérmico a amostra é rapidamente levada à temperatura pré-determinada onde o instrumento termoanalítico monitora o comportamento do sistema em função do tempo. Os métodos isotérmicos permitem avaliar o grau de polimerização do sistema.

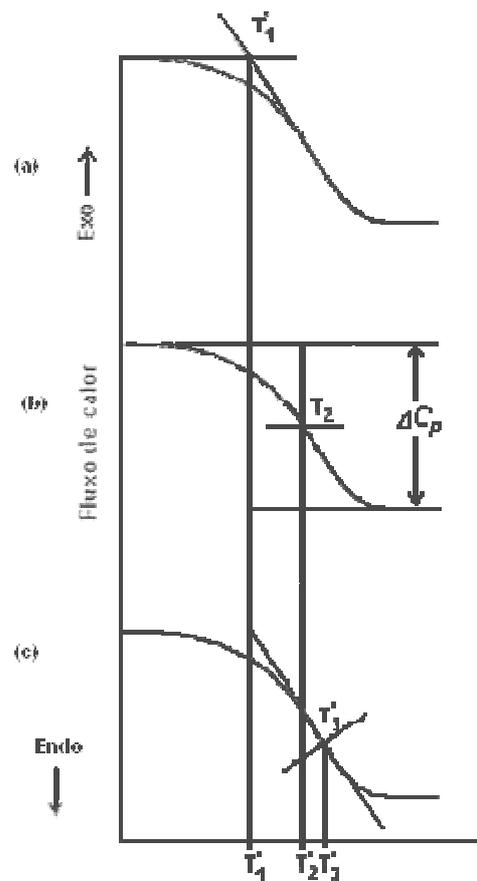


Figura 10. Diferentes métodos utilizados na determinação da T_g por DSC: no início da transição, T_1 (a); na meia altura dos prolongamentos, T_2 (b); no ponto de inflexão da curva, T_3 (c).

Os métodos não isotérmicos (dinâmicos) permitem avaliar o comportamento cinético da reação de polimerização; subdividindo-se em métodos que consideram uma única varredura e os que consideram múltiplas varreduras dinâmicas.

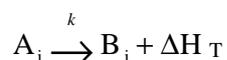
Métodos não isotérmicos registram o comportamento da amostra, normalmente quando ela é aquecida a uma taxa de aquecimento constante. Estes métodos são preferidos pelo fato das análises dinâmicas serem mais rápidas e os resultados serem considerados mais

fáceis de interpretar. Além disso, os processos reacionais podem ser acompanhados em uma ampla faixa de temperatura; vários estágios da reação podem ser observados em um único experimento e há vários métodos matemáticos que permitem a interpretação dos dados.

Neste trabalho a calorimetria exploratória diferencial foi utilizada no modo dinâmico para estudar o comportamento cinético das reações de polimerização dos ésteres metílicos epoxidados com diferentes anidridos e iniciadores e para determinar a temperatura de transição vítrea dos polímeros sintetizados em condições isotérmicas. Todos os experimentos foram realizados no aparelho de DSC modelo 2920 da TA-Instruments.

3.8. DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS ATRAVÉS DO DSC

A reação de polimerização de uma resina epóxi ocorre com liberação de calor, a qual é observada pelo pico exotérmico em uma análise de DSC.⁽⁶¹⁾ Quando a amostra é submetida a um programa de aquecimento, diz-se que ocorreu uma conversão que pode ser representada por:



Onde, A_i é o reagente antes da conversão, B_j é o produto após a conversão; ΔH_T é o calor total liberado durante a reação e k é a constante de velocidade.

A velocidade é medida pela diminuição da concentração do reagente ou pelo aumento da concentração dos produtos e o coeficiente de velocidade, k , é função da temperatura, dado pela equação de Arrhenius⁽⁶¹⁾:

$$k = A \cdot \exp(-E/RT) \quad (\text{Eq.4})$$

ou na forma logarítmica:

$$\ln k = \ln A - E/RT \quad (\text{Eq.5})$$

Onde, E é a energia de ativação (J/mol), R é a constante universal dos gases (8,314 J/K.mol), T é a temperatura absoluta (K), A é o fator pré-exponencial ou fator de frequência (s^{-1}), o qual descreve a frequência total das colisões entre as moléculas reagentes ou de outra maneira, a

frequência de tentativas para superar uma barreira de energia do processo e o termo $(-E/RT)$ expressa a probabilidade destas tentativas.⁽⁶¹⁾

Através de experimentos isotérmicos ou não isotérmicos é possível determinar os parâmetros cinéticos de Arrhenius: energia de ativação (E) e o fator pré-exponencial (lnA). Nos métodos dinâmicos ou não isotérmicos, é feito um único experimento, onde o aumento da temperatura é feito de acordo com um programa previamente estabelecido no qual o aumento de temperatura é linear. Para um programa de aquecimento linear, o tempo (t) e a temperatura (T) estão relacionados pela taxa de aquecimento $\Phi=dT/dt$.

Para estudos cinéticos de uma reação, levando-se em conta apenas a evolução de calor, é necessário supor que a evolução de calor monitorada e registrada pelo DSC é proporcional à extensão de consumo dos grupos funcionais epóxi na resina ou grupos anidridos no agente reticulante.⁽⁶¹⁾ O estudo cinético da reação pode ser acompanhado pelo grau de conversão (α), o qual é definido por:

$$\alpha = \frac{H - H_0}{H_T - H_0} = \frac{\text{calor parcial liberado na reação}}{\text{calor total liberado na reação}} \quad (\text{Eq. 6})$$

Onde, $H_{(0)}$ é o calor inicial, H é o calor liberado pela reação até o tempo t e $H_{(T)}$ é o calor total da reação. Esta relação mostra que o calor parcial liberado na reação é diretamente proporcional à extensão da reação.

O estudo cinético envolve medidas de α como função do tempo t, a temperatura constante, ou como função da temperatura T, a qual aumenta por um programa de aquecimento normalmente linear ($\Phi=dT/dt$). As expressões derivadas podem ser escritas em sua forma integral:

$$g(\alpha) = k(t - t_0) \quad (\text{Eq.7})$$

ou na forma diferencial:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k.f(\alpha) \quad (\text{Eq.8})$$

O efeito da temperatura é introduzido através do uso da equação de Arrhenius (Eq.4):

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp(-E/RT) \cdot f(\alpha) \quad (\text{Eq.9})$$

Para medidas dinâmicas é comum utilizar a expressão:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dt} \frac{dt}{dT} = \frac{1}{\Phi} \frac{d\alpha}{dt} \quad (\text{Eq. 10})$$

Onde, Φ é a velocidade de aquecimento. Substituindo a Eq.(9) na Eq.(10) obtém-se a equação 11:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\Phi} \exp(-E/RT) f(\alpha) \quad (\text{Eq. 11})$$

Entre os métodos aplicáveis na cinética de reações não isotérmicas, o utilizado neste trabalho é o método diferencial. Este método baseia-se no uso da dependência de velocidades de reações instantâneas ($d\alpha/dt$), na temperatura T e segue as seguintes premissas:

- i) Assume-se que $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$, onde n é a ordem da reação;
- ii) A dependência da temperatura é dada pela equação de Arrhenius;
- iii) O grau de conversão é proporcional ao calor liberado;

Os métodos diferenciais são baseados na equação Eq.(9) e de acordo com as premissas acima esta equação fica:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot e^{\frac{-E}{RT}} \cdot (1 - \alpha)^n \quad (\text{Eq. 12})$$

ou na forma logarítmica tem-se: $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = -\frac{E}{RT} + \ln A + n \cdot \ln(1 - \alpha)$ (Eq.13)

No DSC utiliza-se a relação $\frac{d\alpha}{dt} = \frac{dH}{dt} \cdot \frac{1}{H_T}$, onde dH/dt corresponde ao eixo das ordenadas, isto é, o fluxo de calor da curva e H_T é o calor total da reação, obtido pela

integração da curva exotérmica da reação de polimerização. Substituindo-se esta relação na Eq.(13) e rearranjando-a obtém-se:

$$\ln\left(\frac{dH}{dt} \cdot \frac{1}{H_T}\right) - n \cdot \ln(1-\alpha) = -\frac{E}{RT} + \ln A = \ln k \quad (\text{Eq. 14})$$

Na Eq. (14), se n for conhecido ou suposto, pode se determinar os parâmetros cinéticos já que um gráfico $\ln k$ vs. $1/T$ fornece uma reta com uma inclinação igual a $-E/RT$ e o coeficiente linear igual a $\ln A$.

Neste trabalho para calcular os parâmetros cinéticos (E , k , $\ln A$) resultantes das reações de polimerização foram utilizados métodos matemáticos diferenciais de Kissinger ⁽⁶²⁾, Ozawa ⁽⁶³⁾ e Samios ⁽⁶⁴⁾, que são baseados em múltiplas varreduras, com diferentes velocidades de aquecimento e o método de Barrett ⁽⁶⁵⁾ que é baseado em uma varredura.

3.8.1. Método de Barrett

O método de Barrett ⁽⁶⁵⁾ é muito utilizado, não apenas na determinação de parâmetros cinéticos, como também na avaliação das etapas de iniciação, propagação e desaceleração dos processos de polimerização.

Este modelo assume que a reação obedece à cinética de primeira ordem ($n=1$). A constante de velocidade k é definida no método de Barrett como:

$$k = (dH/dt)/(H_T - H) \quad (\text{Eq.15})$$

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

Dividindo e multiplicando o denominador da expressão acima por H_T na Eq.(15) obtém-se:

$$k = \frac{dH/dt}{H_T \cdot (1-\alpha)} \quad (\text{Eq.16})$$

ou na forma logarítmica: $\ln k = \ln\left(\frac{dH}{dt} \cdot \frac{1}{H_T}\right) - \ln(1-\alpha)$ (Eq.17) a qual corresponde equação

$$\ln\left(\frac{dH}{dt} \cdot \frac{1}{H_T}\right) - n \cdot \ln(1-\alpha) = -\frac{E}{RT} + \ln A = \ln k \text{ quando se considera } n=1.$$

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

$$\ln k = \ln A - E/RT \text{ (Eq. 18)}$$

Onde, **A** é o fator pré-exponencial (fração de colisões que tem energia suficiente para reagir), **E** é a energia de ativação, **T** a temperatura da amostra e **R** é a constante dos gases.

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

3.8.2. Método de Kissinger

Os dados da curva de DSC podem ser avaliados com diferentes taxas de aquecimento, sob condições de temperatura ou grau de conversão constante. Neste sentido o método desenvolvido por Kissinger ⁽⁶²⁾ utiliza a derivada segunda da equação (12) com relação a temperatura. Utilizando-se a equação (12) e supondo ser verdadeira a relação $d\alpha/dt = (d\alpha/dT) \cdot (dT/dt) = (d\alpha/dT) \cdot \Phi$, onde Φ é a velocidade ou taxa de aquecimento tem-se:

$$\frac{d\alpha}{dT} = (A/\phi) \cdot e^{\frac{-E}{RT}} \cdot (1-\alpha)^n \text{ (Eq. 19)}$$

Derivando-se em relação à temperatura obtém-se:

$$\frac{d^2\alpha}{dT^2} = \frac{d\alpha}{dT} \left[\frac{E}{RT^2} - \frac{\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)^n}{(1-\alpha)} \right] \text{ (Eq. 20)}$$

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

$$\frac{E}{RT_{\min}^2} = (d\alpha/dT)_{\min} \cdot [n/(1-\alpha_{\min})] \quad (\text{Eq.21})$$

Se T_{\min} , $(d\alpha/dT)_{\min}$, α_{\min} são medidos e n é conhecido, então E pode ser calculado. Combinando-se as equações (19) e (21) temos:

$$(A/\phi) \cdot e^{-E/RT_{\min}} \cdot n(1-\alpha_{\min})^{n-1} = E/RT_{\min}^2 \quad (\text{Eq.22})$$

O produto $n(1-\alpha_{\min})$ é dependente de Φ , porem pode ser aproximado da unidade, a equação (22) fica:

$$(A/\phi) \cdot e^{-E/RT_{\min}} = E/RT_{\min}^2 \quad (\text{Eq. 23})$$

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

$$\ln \phi / T_{\min}^2 = -\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T_{\min}} \quad (\text{Eq. 24})$$

Assim, o método de Kissinger obtém o valor de energia de ativação (E) pelo gráfico de $\ln[\Phi / (T_{\min})^2]$ vs. $1/T_{\min}$ para uma série de varreduras com diferentes taxas de aquecimento (Φ), onde $-E/R$ é a inclinação da reta. Este método fornece a energia de ativação sem qualquer informação sobre o mecanismo da reação de cura.

3.8.3. Método de Ozawa

Pelo método de Ozawa ⁽⁶³⁾ a energia de ativação (E) pode ser obtida através da integração : $\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot e^{-E/RT} \cdot (1-\alpha)^n$ ou através da curva diferencial (Termograma).

Neste método, similar ao de Kissinger, o gráfico $\ln\Phi$ vs. $1/T_{\min}$ é gerado, para uma série de varreduras com diferentes velocidades de aquecimento (Φ). A inclinação da reta

obtida por este gráfico é novamente $-E/R$ e o ponto que intercepta o eixo das ordenadas é igual ao $\ln(AE/R) - \ln[g(\alpha_{\min})]$. A equação abaixo descreve este método.

$$\ln \Phi = \frac{E}{RT_{\min}} + \ln \frac{AE}{R} - \ln g(\alpha_{\min}) \quad (\text{Eq. 25})$$

Este método, assim como o de Kissinger, fornece a energia de ativação sem qualquer informação sobre o mecanismo da reação de cura.

3.8.4. Método de Samios

Samios e colaboradores ⁽⁶⁴⁾ também introduziram um método para estimar os parâmetros cinéticos através dos termogramas produzidos via DSC para diferentes velocidades de aquecimento. Este método apresenta algumas vantagens em relação aos métodos descritos anteriormente:

- a) simplicidade inerente a todos os métodos de múltiplas varreduras, onde a determinação da T_{\min} para diferentes velocidades de aquecimento é o parâmetro principal desta avaliação;
- b) a exclusão de fontes de erro na determinação dos parâmetros como graus de conversão e ordem da reação eliminando, conseqüentemente, erros advindos da utilização de diferentes equipamentos;
- c) em relação aos métodos de Kissinger e Ozawa, o método de Samios possui a vantagem de não utilizar diretamente as velocidades de aquecimento nos cálculos de energia de ativação eliminando também a influência do equipamento neste parâmetro.

A reação de cura de um sistema epóxi, seja ele na presença ou na ausência de outros compostos, produz termogramas que apresentam picos exotérmicos onde a temperatura T_{\min} (temperatura onde $d^2\alpha/dT^2 = 0$), exatamente a meia altura da linha de base até a T_{\min} , determina-se a meia largura (metade da largura da transição). A meia largura (em graus Celsius) pode ser convertida em unidades de tempo (minutos) através da relação $\Phi = \Delta T / \Delta t$ que define a velocidade de varredura (Φ). Para diferentes velocidades de aquecimento, o tempo de meia largura ($t_{1/2}$) vs. T_{\min} ($^{\circ}\text{C}$), mostra um comportamento exponencial o qual deve ser estudado como uma aproximação de Arrhenius. A dependência da temperatura com a constante de velocidade (k) para um mecanismo de reação controlado pela cinética, como já mencionado anteriormente, é geralmente descrita pela relação de Arrhenius:

$$k = A \cdot \exp(-E/RT) \text{ (Eq. 4)}$$

Que na sua forma logarítmica pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$\ln(1/t_{1/2}) = \ln A - E/RT_{\min} \text{ (Eq.26)}$$

ou como:

$$\ln t_{1/2} = E/RT_{\min} - \ln A \text{ (Eq.27)}$$

Onde, todos os parâmetros têm o significado usual de Arrhenius e T é a temperatura absoluta. Desta maneira, usando-se o tempo de meia largura no método da Meia largura, a equação (27) pode ser usada para se calcular a energia de ativação através do gráfico $\ln t_{1/2}$ vs. $1/T_{\min}$ para uma série de varreduras a diferentes velocidades de aquecimento. A inclinação da reta obtida por este gráfico é E/R.

Este método, assim como os métodos de Kissinger e Ozawa fornecem somente os valores de energia de ativação resultante, sem qualquer informação sobre o mecanismo da reação de cura. Os métodos utilizados nos estudos a serem discutidos a seguir estão listados resumidamente na Tabela V.

Tabela V. Métodos utilizados na análise cinética não-isotérmica.(função linear;y=mx+c)

Método	y	x	Coefficiente angular
Kissinger	$\ln[\Phi / (T_{\min})^2]$	$1/T_{\min}$	-E/R
Ozawa	$\ln(\Phi)$	$1/T_{\min}$	-E/R
Samios	$\ln(t_{1/2})$	$1/T_{\min}$	E/R
Barrett	$\ln k^*$	$1/T$	-E/R

Φ = velocidade de aquecimento, T_{\min} = temperatura mínima do pico exotérmico, $t_{1/2}$ = tempo de meia largura, E = energia de ativação (kJ/mol) e R = constante dos gases (8,314 JK⁻¹mol⁻¹). *k = (dH/dt)/(H_T-H).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE LINHAÇA

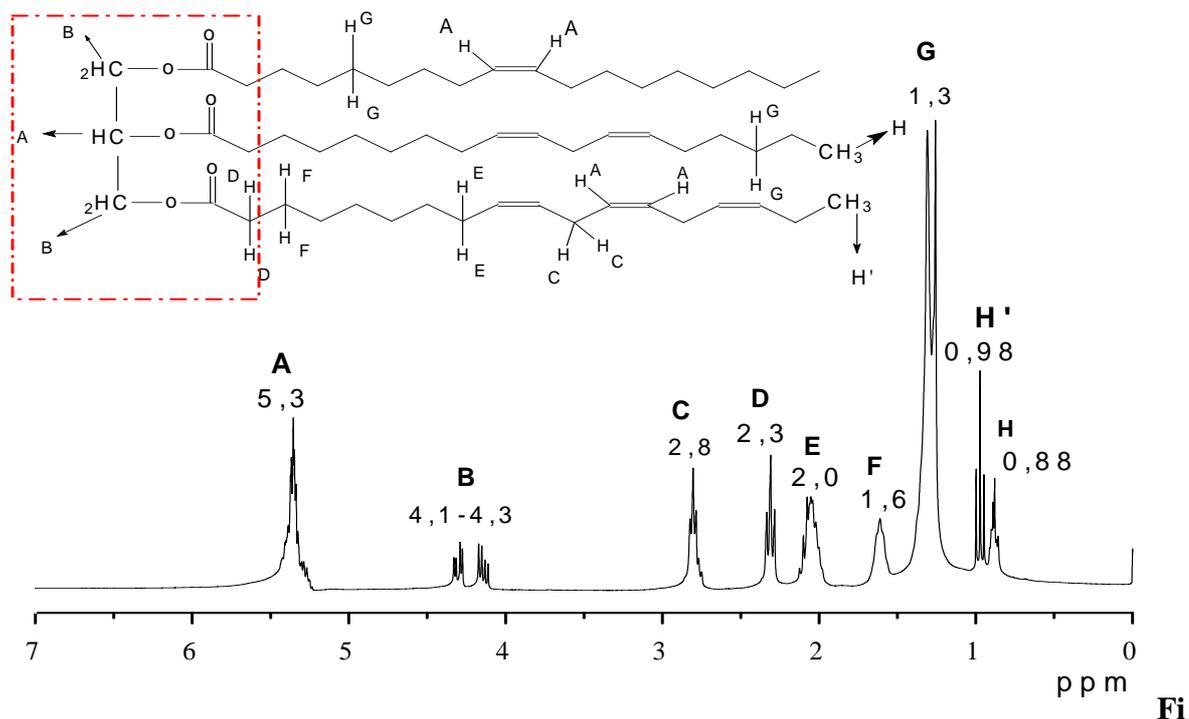
A massa molecular média do óleo de linhaça (MM) e o número de ligações duplas iniciais (ND_i) foram determinados pelo método descrito por Miyake ⁽⁶⁶⁾, através da utilização da técnica de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN 1H) e pela aplicação das equações 28, 29 e 30. Na Figura 11 é apresentado o espectro de RMN 1H do óleo de linhaça, com indicações dos deslocamentos químicos.

$$MM = 15,034 \times \frac{H}{3 \times FN} + 14,026 \times \frac{C + D + E + F + G}{2 \times FN} + 26,016 \times \frac{A - FN}{2 \times FN} + 173,100 \quad (\text{Eq.28})$$

$$FN = B/4 \quad (\text{Eq.29}) \quad ND_i = \frac{A}{2FN} \quad (\text{Eq.30})$$

Onde, **H** = área dos sinais de hidrogênios do grupo metila terminal (de massa igual a $15,034 \text{g.mol}^{-1}$) do triglicerídeo; **FN** = fator de normalização ou a área por hidrogênio, calculado a partir da área dos quatro hidrogênios dos grupos metilenos do glicerol (**B** na Figura 11); **C**, **D**, **E**, **F** e **G** são as áreas dos sinais dos heterogêneos dos grupos metilenos (de massa igual a $14,026 \text{g.mol}^{-1}$) do triglicerídeo; **A** = área dos hidrogênios olefinicos, sendo descontado o valor da área referente ao hidrogênio do glicerol (H^B da Figura 11) aparece na mesma região. Este fragmento possui massa de $26,016 \text{g.mol}^{-1}$. O valor de 173,100 corresponde à massa molar, em gramas, do fragmento em destaque na Figura 11 e ND_i = número inicial de ligações duplas no óleo de linhaça.

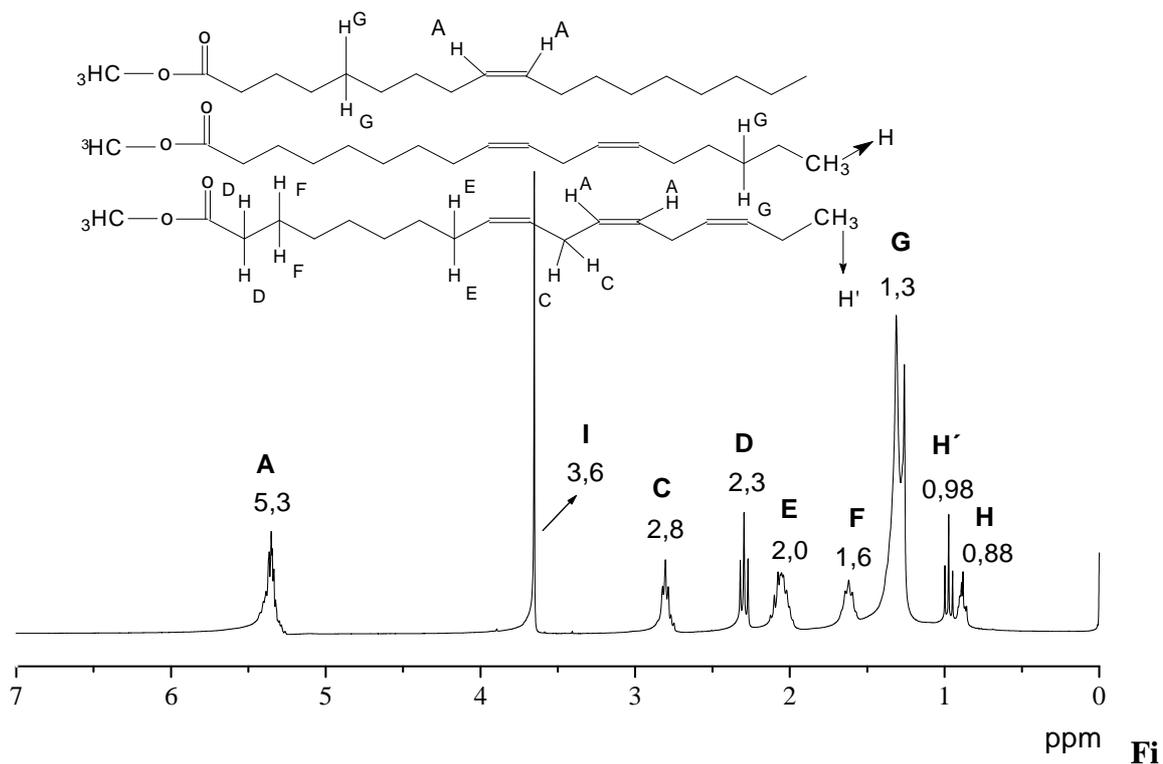
A massa molecular média (MM) calculada para o óleo de linhaça foi de 890g/mol e o número total de ligações duplas (ND_i) foi de 5,4, ou seja, aproximadamente 1,8 ligações duplas por molécula de éster.



gura 11. Espectro de RMN ¹H do óleo de linhaça com os respectivos deslocamentos químicos.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL

As Figuras 12 e 13 mostram os espectros de RMN ¹H e ¹³C dos ésteres metílicos sintetizados a partir do óleo de linhaça com os respectivos deslocamentos químicos. Pela análise do espectro de RMN ¹H, confirmou-se a obtenção dos ésteres metílicos pelo aparecimento do pico em $\delta = 3,6$ ppm (pico I), referente aos hidrogênios da metila da função éster e pelo desaparecimento dos picos entre $\delta = 4,1-4,3$ ppm, referente aos hidrogênios dos grupos metilenos do glicerol (pico B-Figura 11). As reações de transesterificação apresentaram valores de conversão maiores que 97% e rendimento de 85%.



gura 12. Espectro de RMN ¹H dos ésteres metílicos sintetizados a partir do óleo de linhaça com os respectivos deslocamentos químicos.

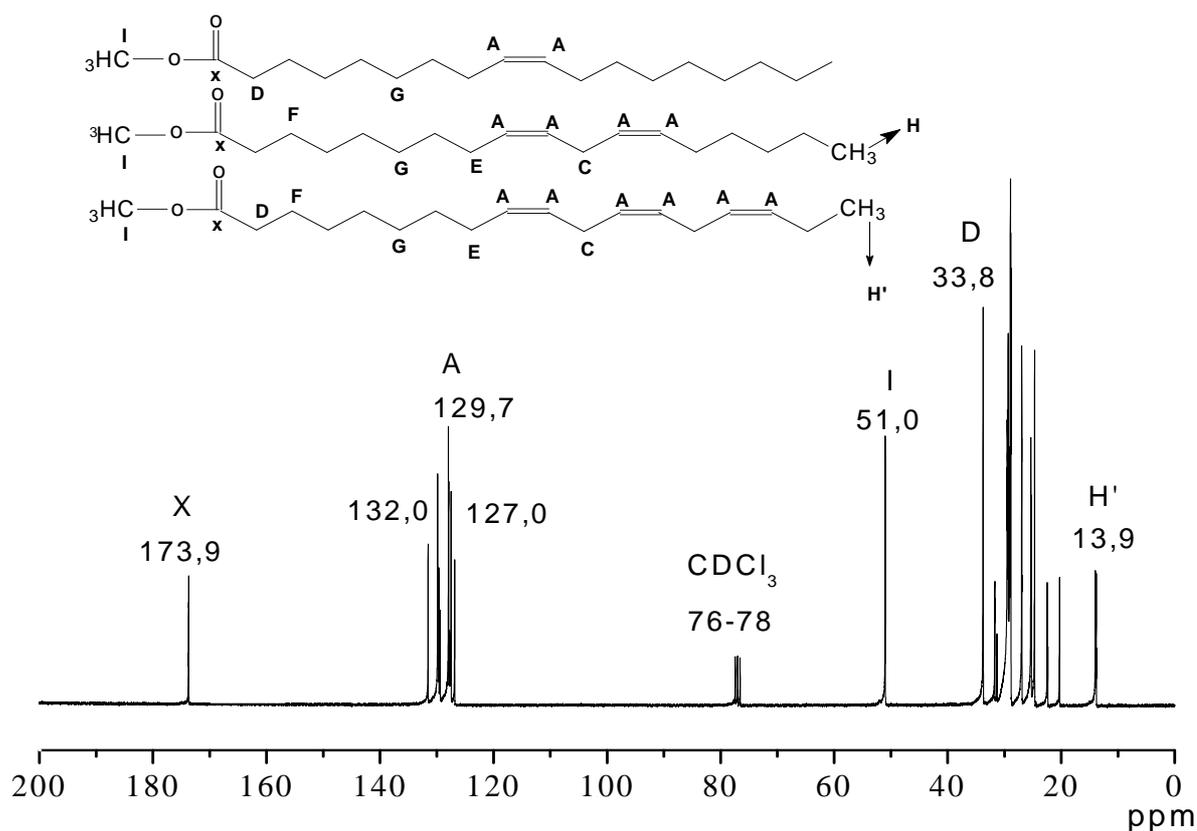


Figura 13. Espectro de RMN ^{13}C dos ésteres metílicos sintetizados a partir do óleo de linhaça com os respectivos deslocamentos químicos.

O espectro da Figura 13 é típico de ésteres derivados de ácidos graxos. O pico em $\delta = 13,9$ ppm (pico H) é característico de grupos metila terminais das cadeias de ácidos graxos e $\delta = 22-34$ ppm são de grupos CH_2 internos da cadeia, indicados pelas letras E, F e G, conforme estrutura química apresentada na Figura 13. O pico em $\delta = 33,8$ ppm refere-se aos grupos CH_2 ligados ao lado da carbonila do éster (pico D). O pico I em $\delta = 51,0$ ppm é devido a metila terminal presa ao grupo éster. Os picos entre $\delta = 127-132$ ppm referem-se aos carbonos insaturados e em $\delta = 173,9$ ppm (pico X) observa-se o carbono do grupo éster. Os picos I e X são picos que confirmam que a reação de transesterificação ocorreu.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL EPOXIDADO

Os ésteres metílicos epoxidados foram caracterizados através da técnica de RMN ^1H e RMN ^{13}C e pela técnica de IV. Os espectros de RMN ^1H e RMN ^{13}C dos ésteres metílicos epoxidados (biodiesel epoxidado) são mostrados nas Figuras 14 e 15; respectivamente.

A conversão dos ésteres metílicos foi determinada através da análise quantitativa dos sinais de hidrogênio na região de duplas ligações através dos espectros de RMN ^1H dos

ésteres metílicos (Figura 12) e dos EME (Figura 14). A conversão dos ésteres metílicos foi igual a 100%, devido ao total desaparecimento dos sinais de ressonância dos hidrogênios olefinicos na região de $\delta = 5,3$ ppm (Figura 12).

A reação de epoxidação foi confirmada através da análise quantitativa dos sinais de hidrogênio dos espectros de RMN ^1H pelo aparecimento de novos sinais na região de $\delta = 2,9$ - $3,1$ ppm (Figura 14), característicos de hidrogênios epoxidílicos e na região de $\delta = 1,5$ ppm (Figura 14), referente aos hidrogênios vicinais ao grupo oxirânico.^(67,68)

A epoxidação das insaturações dos ésteres metílicos também foi confirmada a partir dos espectros de RMN ^{13}C , o qual mostrou completo desaparecimento dos sinais de ressonância em $\delta = 127$ - 132 ppm (Figura 13), referentes aos carbonos insaturados, e a emergência de novos sinais entre $\delta = 53$ - 57 ppm (Figura 15), devido aos carbonos dos anéis oxirânicos.⁽⁶⁹⁾

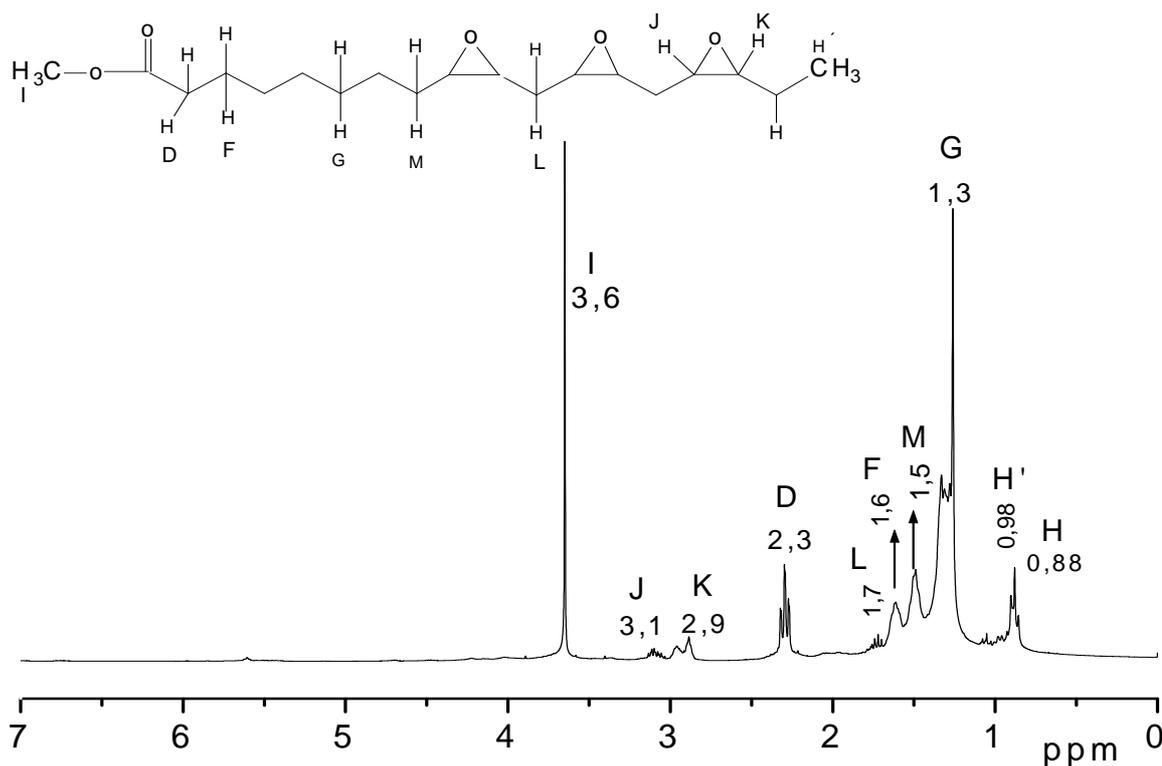


Figura 14. Espectro de RMN ^1H dos ésteres metílicos epoxidados.

As reações de epoxidação apresentaram valores de conversão de 100% e seletividade próxima de 90%. A seletividade das reações foi calculada, pois a reação de epoxidação pode levar a formação de dióis pela abertura dos anéis epóxi. Estes valores foram calculados de acordo com as equações 31, 32 e 33, utilizando os sinais do espectro de RMN ^1H .⁽⁷⁰⁾

$$\text{convers\~ao (\%)} = \frac{A_i - A_f}{ND_i} \times 100 \quad (\text{Eq.31})$$

$$\text{ep\~oxido (\%)} = \frac{K + J}{2FN \times ND_i} \times 100 \quad (\text{Eq.32})$$

$$\text{seletividade (\%)} = \frac{\text{ep\~oxido (\%)}}{\text{convers\~ao (\%)}} \quad (\text{Eq.33})$$

Onde, **FN** é o fator de normalização, **ND_i** é o número inicial de ligações duplas no óleo de linhaça, **ND_f** é o número de ligações duplas após a epoxidação, **A_i** é a área dos hidrogênios vinílicos no espectro do éster, **A_f** é a área dos hidrogênios vinílicos que sobrou no espectro do epóxido e **K** e **J** são correspondentes a área dos sinais dos hidrogênios epoxidílicos.

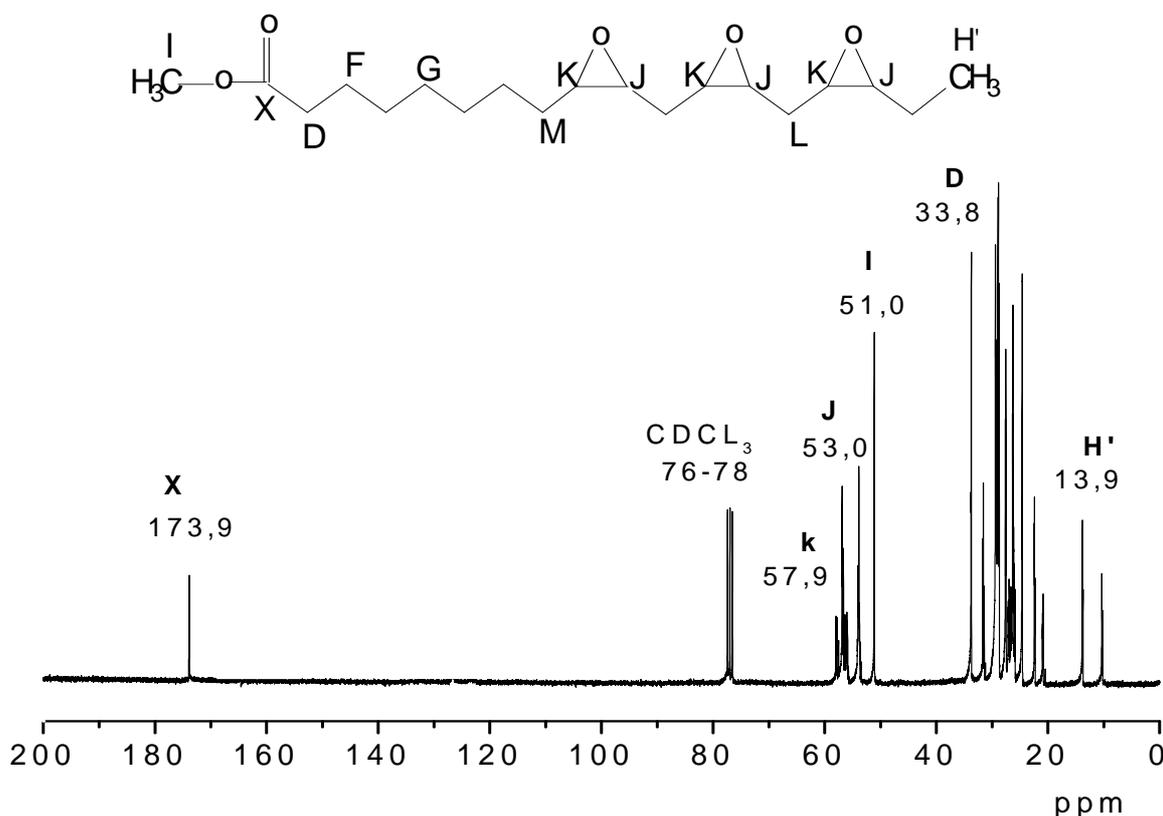


Figura 15. Espectro de RMN ¹³C dos ésteres metílicos epoxidados.

Adicionalmente, a presença de grupos funcionais foi monitorada pela técnica de IV. Os espectros de infravermelho dos ésteres metílicos e dos ésteres metílicos epoxidados são mostrados na Figura 16. No espectro de infravermelho dos ésteres metílicos (Figura 16) a absorção em 3010 cm⁻¹ foi atribuída ao estiramento C–H de C=C–H e a banda fraca em 1665 cm⁻¹ é característica de duplas ligações cis-dissubstituídas.⁽⁷¹⁾ A banda intensa em 1744 cm⁻¹ é

característica da deformação axial da ligação C=O de ésteres alifáticos. A conversão dos ésteres metílicos em epóxidos foi confirmada pelo desaparecimento das bandas em 3010 cm^{-1} e 1665 cm^{-1} e pelo aparecimento de duas bandas em 825 e 845 cm^{-1} , características da vibração dos anéis epoxidílicos.⁽⁷¹⁾ O aparecimento de uma banda pequena e larga próxima a 3500 cm^{-1} foi atribuído ao estiramento O-H, indicando a ocorrência parcial da abertura do anel epóxido, que pode ser confirmada por picos muito pequenos próximos a 3,4 e 4,1 ppm e entre 70-90 ppm (próximo ao pico de CDCl_3) nos espectros de RMN ^1H e ^{13}C , respectivamente.^(68,69)

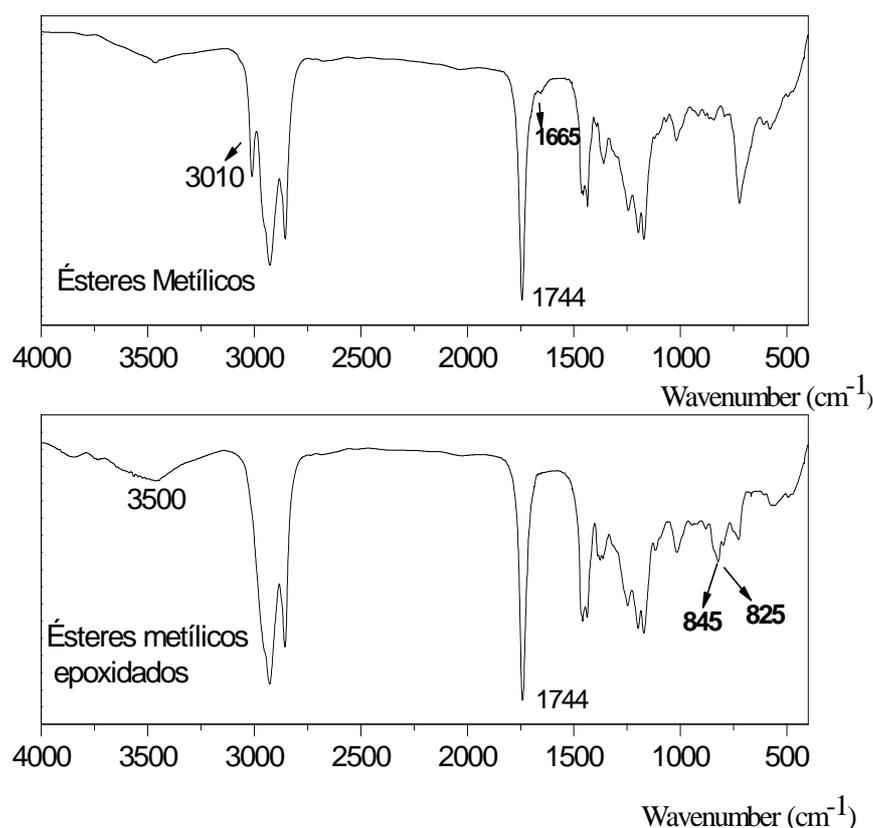


Figura 16. Espectros de infravermelho dos ésteres metílicos e dos ésteres metílicos epoxidados obtidos a partir do óleo de linhaça.

4.4. REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO COM O BIODIESEL EPOXIDADO

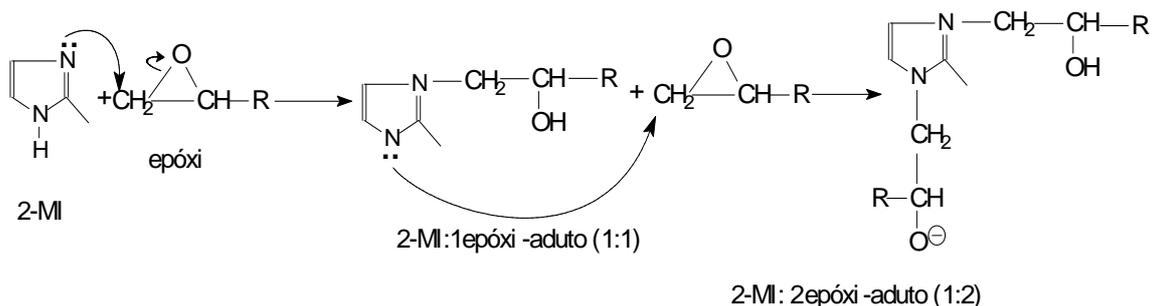
4.4.1. Proposta de mecanismo para reação de polimerização dos EME com os diferentes anidridos cíclicos na presença de 2-MI

Imidazóis são agentes reticulantes catalíticos e co-reativos. Agentes reticulantes catalíticos atuam como iniciadores para homo-polimerização de resinas epóxi, enquanto os agentes reticulantes co-reativos atuam como um co-mônômero no processo de polimerização.

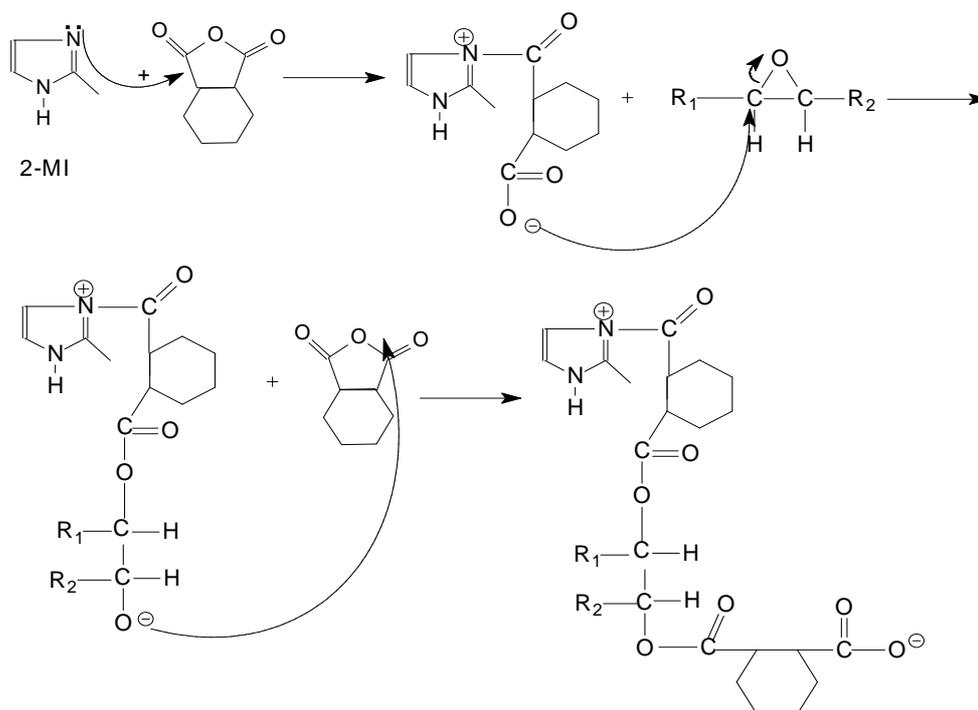
Na literatura são apresentados diferentes mecanismos de polimerização de resinas epóxi com imidazóis utilizados como agentes de reticulação co-reativos.⁽⁷²⁻⁸⁰⁾ A maioria destes estudos utiliza resinas epoxidílicas sintéticas, tais como, o PGE (fenil glicidil éter) e o DGEBA (diglicidil éter de bisfenol A), sendo que a quantidade de imidazol utilizada varia de 5 a 20%w em relação à resina epóxi. O Esquema 3a mostra o mecanismo de reação proposto por Barton e Shepherd⁽⁷⁵⁾ para reação de resinas epóxi com imidazóis atuando como agente reticulante co-reativo. Segundo os autores, a primeira etapa da reação ocorre com o ataque ao anel epóxi pelo nitrogênio mais básico do imidazol levando a formação do aduto (1:1). Na segunda etapa, o nitrogênio do aduto (1:1), recentemente gerado, ataca outro epóxido produzindo o aduto (1:2). As etapas de formação de adutos aparecem no DSC como múltiplos picos exotérmicos.

Imidazóis podem atuar como agentes catalíticos quando utilizados em pequenas quantidades, o suficiente para dar início ao processo de polimerização. O Esquema 3b mostra o mecanismo para a reação de polimerização de epóxidos com anidridos e imidazóis.⁽⁸¹⁾ A polimerização de resinas de epóxi com imidazóis também pode apresentar um comportamento único em que o imidazol inicial (ou o aduto 1:1) pode ser regenerado, conforme discutido na literatura.^(76,78)

a) 2-MI - Co-reativo



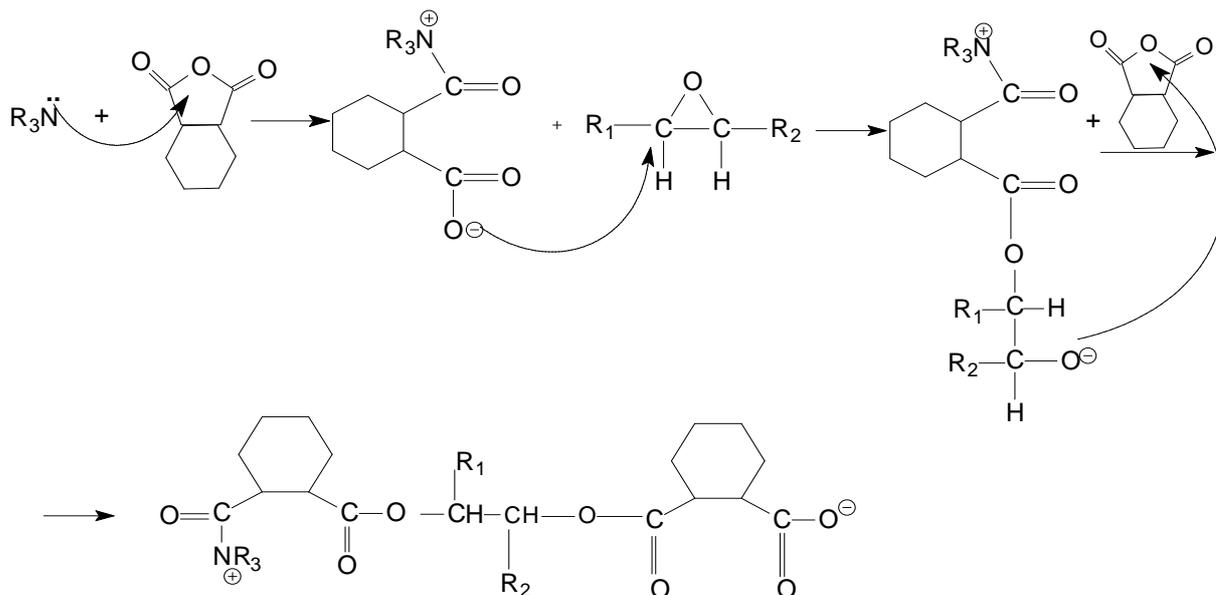
b) 2-MI - Iniciador



Esquema 3. Mecanismo de reação proposto para polimerização de resinas epóxi com o agente imidazol usado na forma co-reativa (a) e como iniciador (b).

4.4.2. Proposta de mecanismos para a reação de polimerização dos EME com os diferentes anidridos cíclicos na presença de TEA

A polimerização de resinas epóxi com anidridos na presença de aminas terciárias (NR₃), que tem um papel de iniciador da reação, é um processo conhecido e amplamente discutido na literatura. Na década de 60, diferentes autores, como Shechter⁽⁸²⁾, Fisch⁽⁸³⁾, Tanaka⁽⁸⁴⁾ e Feltzin⁽⁸⁵⁾ propuseram mecanismos para explicar o mecanismo de reação dos sistemas epóxi/amina. A teoria mais recente foi proposta por Matejka⁽⁸⁶⁾, que sugere que o mecanismo de polimerização do sistema epóxi/anidrido/NR₃ seja descrito pelas reações apresentadas no Esquema 4. A primeira etapa consiste na reação entre a amina terciária e o anel epóxi formando um *zwitterion* que contém um átomo de nitrogênio quaternário e um íon alcóxido, que por sua vez, na segunda etapa, reage atacando o anidrido e formando um novo ânion alcóxido. Na terceira etapa, o ânion reage com outro grupo epóxi e a polimerização prossegue deste modo até o final.



Esquema 4. Mecanismo proposto para polimerização do sistema epóxi/anidrido/amina por Matejka.

4.5. ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO

A reação de polimerização de sistemas epóxi ocorre com liberação de calor e pode ser observada como um pico exotérmico em uma análise de DSC (Figura 17), onde a curva (pico) exotérmica corresponde ao calor de reação liberado. As curvas exotérmicas resultantes do processo de polimerização fornecem através de uma integração numérica, entre dois limites de temperatura escolhidos, a área sob o pico que representa o calor total da reação ou entalpia (ΔH_T), que pode ser expresso em J/g, kJ por equivalente de epóxi (kJ/ee) ou kJ por equivalente de anidrido (kJ/ea).

A temperatura inicial da reação ($T_{inicial}$) é obtida pelo encontro da linha de base com a linha reta traçada no ponto mais inclinado da metade inicial da curva e a temperatura mínima (T_{min}) do pico exotérmico representa o ponto onde a velocidade da reação atinge seu valor máximo. Os valores de $T_{inicial}$ e T_{final} descrevem o intervalo de temperatura em que foi estudada a cinética de polimerização dos EME, sempre mantendo o início do estudo em 5% e o final em 95% de conversão, uma vez que no início da reação o processo é muito rápido e

desordenado, sendo difícil estabelecer qualquer parâmetro cinético nesta fase, bem como no final da reação, no qual poucos grupamentos ainda estão por reagir e a reação passa a ser controlada pelo processo de difusão. Na Figura 17 é mostrada também a curva resultante da integral do pico exotérmico (curva rosa). Esta integral é obtida através de um programa que faz parte do equipamento, o qual calcula os percentuais reagidos em cada ponto da região da curva exotérmica, isto é, na região da polimerização.

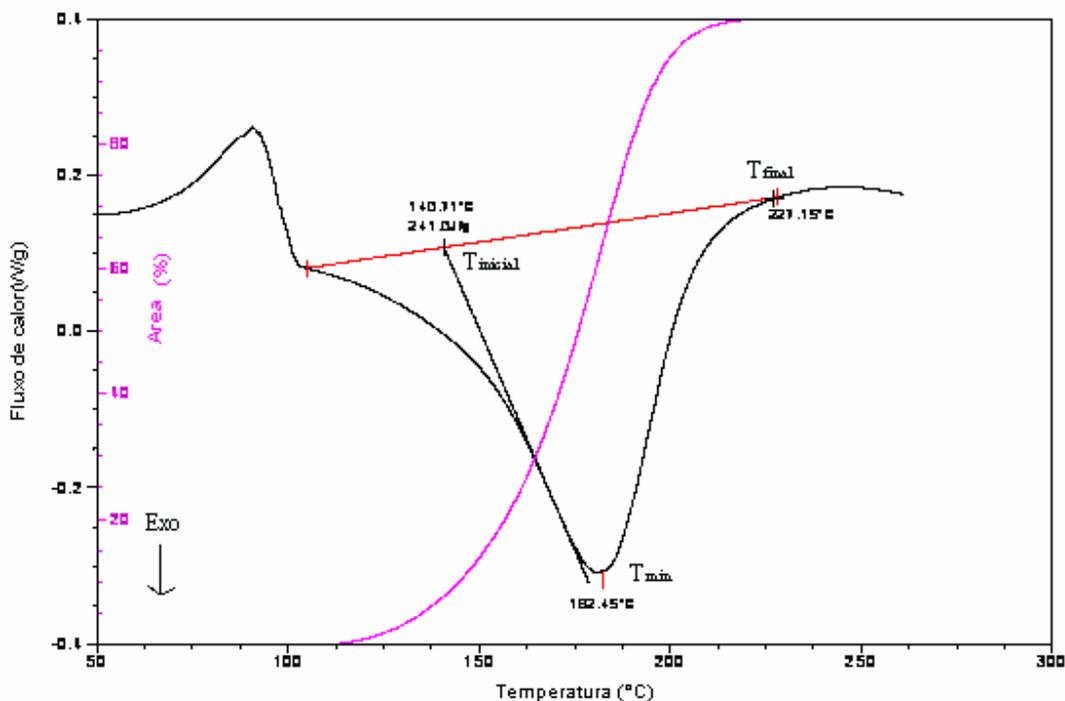


Figura 17. Representação da curva exotérmica resultante do processo de polimerização e da curva resultante da sua integração expressa em áreas percentuais, ambas fornecida pela análise de DSC.

4.5.1. Sistema EME/Anidrido /Iniciador

A Tabela VI apresenta os valores de $T_{inicial}$, T_{min} , T_{final} e ΔH_T obtidos a partir de curvas exotérmicas, semelhantes à curva apresentada na Figura 17, resultantes das reações de polimerização dos ésteres metílicos epoxidados (EME) com o anidrido THFTA na presença dos iniciadores 2-MI e TEA utilizando diferentes frações molares dos reagentes. As curvas exotérmicas foram fornecidas pelo DSC em diferentes velocidades de aquecimento (5, 10 e 20 °C/min).

Tabela VI. Valores de T_{inicial} , T_{min} , T_{final} e ΔH_T obtidos para as diferentes formulações do sistema EME/THFTA/INIC, sendo $\Phi = 5, 10$ e 20 °C/min.

Exp.	Sistema	Φ (°C/min)	x_{EME}	x_{INI}	T_{inicial} (°C)	T_{min} (°C)	T_{final} (°C)	$-\Delta H_T$ (J/g)
1	EME/THFTA/2-MI	10	0,20	0,004	171,70	219,20	249,00	153,80
2	EME/THFTA/2-MI	10	0,25	0,004	173,50	221,00	264,00	193,80
3	EME/THFTA/2-MI	10	0,33	0,004	172,90	220,00	275,00	233,00
4	EME/THFTA/2-MI	10	0,40	0,004	170,10	223,00	272,00	213,50
5	EME/THFTA/2-MI	10	0,60	0,004	169,00	220,10	240,00	140,00
6	EME/ THFTA/2-MI	5	0,33	0,004	161,70	211,90	255,80	228,80
7	EME/ THFTA/2-MI	20	0,33	0,004	183,80	247,10	298,20	236,80
8	EME/ THFTA/2-MI	5	0,33	0,008	148,70	189,50	229,50	247,60
9	EME/ THFTA/2-MI	10	0,33	0,008	167,10	205,90	246,30	248,90
10	EME/ THFTA/2-MI	20	0,33	0,008	181,10	240,70	264,70	247,60
11	EME/ THFTA/2-MI	5	0,33	0,016	140,00	182,40	227,10	241,90
12	EME/ THFTA/2-MI	10	0,33	0,016	151,50	200,00	243,50	244,40
13	EME/ THFTA/2-MI	20	0,33	0,016	168,70	212,70	265,00	245,80
14	EME/THFTA/TEA	5	0,33	0,004	169,70	211,40	228,10	183,90
15	EME/ THFTA/TEA	10	0,33	0,004	180,90	226,40	238,80	193,00
16	EME/ THFTA/TEA	20	0,33	0,004	200,80	245,00	264,20	202,00
17	EME/ THFTA/TEA	5	0,33	0,008	172,70	210,40	221,30	185,40
18	EME/ THFTA/TEA	10	0,33	0,008	191,30	231,30	242,60	218,90
19	EME/ THFTA/TEA	20	0,33	0,008	202,40	245,90	259,40	228,30
20	EME THFTA/TEA	5	0,33	0,016	173,60	213,00	222,00	180,10
21	EME/THFTA/TEA	10	0,33	0,016	188,00	231,20	245,40	211,20
22	EME/ THFTA/TEA	20	0,33	0,016	203,40	247,90	262,40	211,60
23	EME/ THFTA/TEA	5	0,33	0,018	174,70	212,40	222,40	185,70
24	EME/ THFTA/TEA	10	0,33	0,018	187,20	228,00	241,00	196,70
25	EME/THFTA/TEA	20	0,33	0,018	206,10	253,80	270,00	216,90

Φ = velocidade de aquecimento, EME = ésteres metílicos epoxidados, THFTA = anidrido cis-1,2,3,6-tetrahidroftálico, TEA = trietilamina, 2-MI = 2-metilimidazol, x_{EME} = fração molar de éster metílico epoxidado, x_{INI} = fração molar de iniciador, T_{min} = temperatura mínima do pico exotérmico, ΔH_T = entalpia de reação.

4.5.1.1. Influência da fração molar dos ésteres metílicos epoxidados

O estudo da influência da fração molar dos EME nas reações de polimerização foi realizado utilizando o anidrido THFTA e o iniciador 2-MI. Foram realizados experimentos utilizando cinco diferentes frações molares de EME, de 0,20 a 0,60 (exp. 1 a 5 – Tabela VI) utilizando um valor constante do iniciador 2-MI ($x_{2-MI} = 0,004$). Os experimentos foram realizados no DSC com velocidade de aquecimento de 10 °C/min. A Tabela VI mostra que o experimento que apresentou maior valor de entalpia ($\Delta H_T = 233,0$ J/g) foi aquele que utilizou a fração molar de EME de 0,33 (experimento 3), ocorrendo um decréscimo nos valores de entalpia para frações molares maiores. A diminuição do valor de ΔH_T pode ser explicada pelo fato da quantidade de epóxido aumentar em relação ao anidrido, levando-se em consideração que o ΔH_T se refere ao sistema que reagiu. Se o sistema que reagiu diminuiu com o excesso de epóxi, é esperada a diminuição do valor de ΔH_T com o aumento da x_{EME} . Em relação aos valores da $T_{inicial}$ e da T_{min} observou-se que o aumento da x_{EME} não provocou deslocamento dos valores, que permaneceram em torno de uma pequena variação de temperatura.

Valores de entalpia teóricos podem ser calculados para misturas com excesso de anidrido (Eq.34) ou excesso de epóxi (Eq.35), levando em consideração o valor máximo de entalpia (ΔH_T) obtido experimentalmente.⁽²⁹⁾ Os valores de entalpia experimentais (▼) e teóricos (○) podem ser traçados num mesmo gráfico em relação às diferentes frações molares de ésteres metílicos epoxidado (x_{EME}), como mostra a Figura 18.

$$\Delta H_{\text{EXCESSO DE ANIDRIDO}} = \frac{(x_{EME} \times n_{\text{tot}} \times Mw_{EME}) \Delta H_T}{x_{EME} \times n_{\text{tot}} \times Mw_{EME} + x_{\text{Anh}} \times n_{\text{tot}} \times Mw_{\text{Anh}} + x_{2-MI} \times n_{\text{tot}} \times Mw_{EME}} \quad (\text{Eq. 34})$$

$$\Delta H_{\text{EXCESSO DE EPÓXIDO}} = \frac{\left[\left(\frac{x_{\text{Anh}}}{2} \right) \times n_{\text{tot}} \times Mw_{EME} \right] \Delta H_T}{x_{EME} \times n_{\text{tot}} \times Mw_{EME} + x_{\text{Anh}} \times n_{\text{tot}} \times Mw_{\text{Anh}} + x_{2-MI} \times n_{\text{tot}} \times Mw_{2-MI}} \quad (\text{Eq.35})$$

Onde, n_{tot} representa o número total de mols da mistura; Mw_{EME} , Mw_{Anh} e Mw_{2-MI} são as respectivas massas moleculares dos componentes e x_{EME} , x_{Anh} e x_{2-MI} são as respectivas frações molares dos componentes.

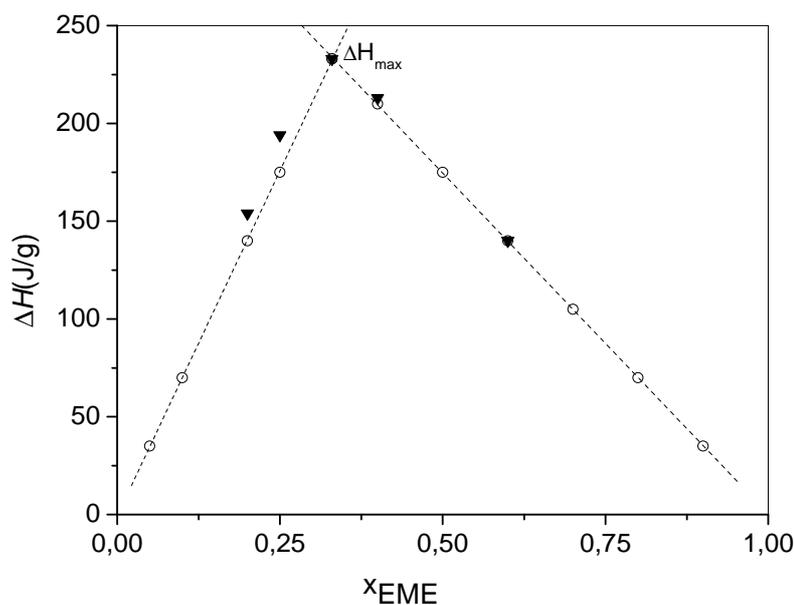


Figura 18. Valores de entalpia teóricos (○) e experimentais (▼) versus fração molar de ésteres metílicos epoxidados (x_{EME}), com $x_{2-MI} = 0,004$.

A Figura 18 mostra que o valor máximo de entalpia (ΔH_{max}) obtido foi 233,0 J/g, correspondente a fração molar $x_{EME} = 0,33$. A fração molar de 0,33 corresponde, em média, há dois grupos epóxidos por molécula de éster, valor similar ao encontrado anteriormente pela análise de RMN 1H . Desta maneira, a partir deste estudo, estabeleceu-se que todos os experimentos seguintes seriam realizados utilizando $x_{EME} = 0,33$, que foi considerada como a composição mais próxima da estequiométrica.

4.5.1.2. Influência do tipo e composição do iniciador

A influência da fração molar e do tipo de iniciador nas reações de polimerização do sistema EME/THFTA foi estudada com os iniciadores 2-MI e TEA. Diferentes frações molares destes iniciadores foram reagidas com o sistema EME/THFTA utilizando $x_{EME} = 0,33$. Os experimentos foram realizados no DSC com velocidade de aquecimento de 5, 10 e 20 °C/min.

Para verificar a influência da composição dos iniciadores no meio reacional foram traçados gráficos que apresentam o comportamento da temperatura mínima do pico exotérmico (T_{min}) em relação à quantidade de iniciador utilizado na reação. Para construção dos gráficos foram utilizados os valores de T_{min} fornecidos pela análise de DSC na velocidade

de aquecimento de 5 °C/min. Esta taxa de aquecimento foi escolhida pelo fato de que em velocidades menores de aquecimento, os termogramas apresentam uma relação sinal/ruído menor e em velocidades de aquecimento mais altas existe a possibilidade da amostra apresentar gradiente de temperatura. A Figura 19 mostra a influência das diferentes frações molares de 2-MI nos valores de T_{\min} nas reações de polimerização dos EME com o anidrido THFTA (exp. 6, 8 e 11-Tabela VI).

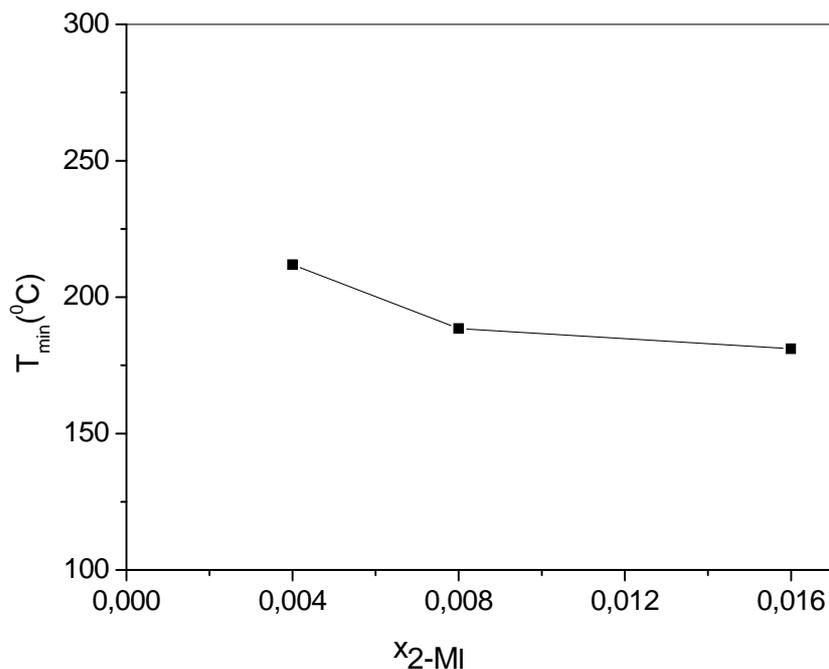


Figura 19. Deslocamento da temperatura mínima (T_{\min}) das curvas de DSC para o sistema EME/THFTA/2-MI com variação da fração molar de 2-MI, sendo $\Phi = 5$ °C/min.

A Figura 19 mostra que o valor da T_{\min} apresentou um deslocamento de 211,90 °C para 189,50 °C quando a fração molar de 2-MI foi aumentada de 0,004 para 0,008, tendendo a um valor constante para maiores frações molares de 2-MI. Quanto ao calor total de reação (ΔH_T) verificou-se que os valores permaneceram praticamente constantes com o aumento da x_{2-MI} , em torno de uma média de $240,0 \pm 7,0$ J/g, na velocidade de aquecimento de 5 °C/min. A Figura 20 mostra a influência das diferentes frações molares de TEA nos valores de T_{\min} resultantes das reações de polimerização dos EME com o anidrido THFTA (exp. 14 17, 20 e 23 – Tabela VI).

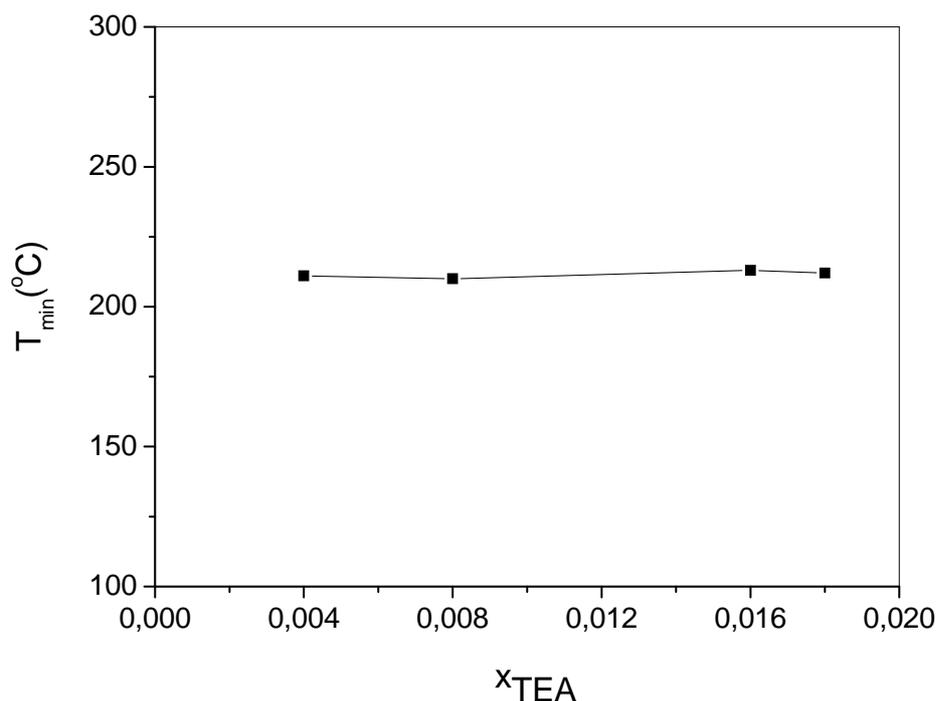


Figura 20. Deslocamento da temperatura mínima (T_{min}) das curvas de DSC para o sistema EME/THFTA/TEA com variação da fração molar de TEA, sendo $\Phi = 5$ °C/min.

A Figura 20 mostra que os valores da T_{min} permaneceram praticamente constantes, em torno de uma média de $212,0 \pm 2,0$ °C, com o aumento da fração molar de TEA de 0,004 até 0,018. Para estes sistemas, a partir dos dados apresentados na Tabela VI, verificou-se que os valores da $T_{inicial}$ e de ΔH_T não sofreram alteração com o aumento da x_{TEA} , permanecendo em torno de uma média de $173,0 \pm 3,0$ °C e $184,0 \pm 2,0$ J/g, respectivamente.

Considerando-se os valores de ΔH_T e T_{min} observou-se que a maior reatividade foi apresentada quando o sistema EME/THFTA (exp.8 – Tabela VI) foi polimerizado na presença do iniciador 2-MI, uma vez que, foram obtidos maiores valores de entalpia ($\Delta H_T = 240,0 \pm 7,0$ J/g) e menores valores de T_{min} (189,50 °C), quando utilizado nas mesmas condições reacionais que a TEA. O mesmo comportamento foi verificado para todas as taxas de aquecimento utilizadas, sendo que, como eram previsto, os valores da T_{min} mostraram-se dependentes da velocidade de aquecimento (Φ), apresentando um deslocamento para temperaturas maiores com o aumento da velocidade. Observou-se também, que o início do processo exotérmico ($T_{inicial}$), independente do sistema estudado, é registrado em temperaturas mais baixas quanto menor for a velocidade de aquecimento, pois, baixos valores de velocidade permitem a transformação de uma maior parte de grupos químicos relacionados com a reação.

Os valores de entalpia resultantes das polimerizações do sistema EME/THFTA utilizando o iniciador 2-MI ou TEA foram semelhantes aos encontrados na literatura para resinas a base de óleo de linhaça epoxidado ⁽³¹⁾, que variam de 181 a 323 J/g, superiores aos valores encontrados para o óleo de soja epoxidado ⁽³³⁾, cujos valores variam de 76 a 226 J/g e inferiores aos valores encontrados para os sistemas polimerizados com a resina comercial DGEBA ⁽⁸⁷⁻⁸⁹⁾, cujos valores estão na faixa de 200 a 400 J/g.

Gonis ⁽⁹⁰⁾ e colaboradores demonstraram a influência do comprimento da cadeia carbônica de resinas epóxi do tipo polióxido de etileno diglicidiléter na reação de polimerização. Ficou provado que a estrutura da matriz epóxi afeta a quantidade de energia liberada na abertura do anel epóxi. Resinas epóxi formadas por cadeias que possuem entre 8 e 14 carbonos liberam mais energia e polimerizam mais rapidamente que resinas epóxi com cadeias maiores. Desta maneira justificam-se os menores valores de entalpia obtidos para os sistemas estudados, que apresentam fatores estéreos provenientes da estrutura do éster epoxidado, que possui uma cadeia com 18 carbonos.

4.5.1.3. Influência do tipo de anidrido

Para verificar a influência do tipo de anidrido nas reações de polimerização foram estudados os sistemas EME/Anidrido/2-MI, utilizando $x_{\text{EME}} = 0,33$, $x_{\text{ANI}} = 0,67$ e $x_{2\text{-MI}} = 0,004$, em diferentes velocidades de aquecimento ($\Phi = 5, 10$ e 20 °C/min). Três diferentes anidridos cíclicos foram selecionados para realização deste estudo, os anidridos FTA, THFTA e CH.

A Tabela VII apresenta os valores de T_{inicial} , T_{final} , T_{min} , ΔH_T e ΔH_{ec} obtidos a partir das curvas exotérmicas resultante do processo de polimerização dos EME com os diferentes anidridos cíclicos na presença do iniciador 2-MI e a Figura 21 mostra o perfil destas curvas, fornecidas pelo DSC, em diferentes velocidades de aquecimento. Na polimerização dos EME com os anidridos FTA (Fig.21a) e THFTA (Fig.21b) observou-se nos termogramas um pico endotérmico antes do pico exotérmico da reação de polimerização, que corresponde à fusão dos anidridos.

Tabela VII. Parâmetros cinéticos obtidos a partir das curvas exotérmicas resultantes da polimerização dos EME com diferentes anidridos cíclicos na presença do iniciador 2-MI, com $x_{\text{EME}} = 0,33$, $x_{\text{ANI}} = 0,67$ e $x_{2\text{-MI}} = 0,004$, sendo $\Phi = 5, 10$ e 20 °C/min.

Exp.	Anidrido	Φ (°C/min)	T_{inicial} (°C)	T_{final} (°C)	T_{min} (°C)	$-\Delta H_{\text{T}}$ (J/g)	$-\Delta H_{\text{ee}}$ (kJ/ee)
1		5	147,40	225,70	184,10	184,50	37,70
2	FTA	10	163,60	248,10	200,60	185,80	38,00
3		20	176,30	271,30	216,10	185,60	37,90
						$\langle \Delta H_{\text{T}} \rangle = 185,30 \pm 0,8$	$\langle \Delta H_{\text{ee}} \rangle = 37,90 \pm 0,01$
4		5	161,70	255,80	211,90	228,50	47,00
5	THFTA	10	172,90	275,00	220,00	233,00	45,90
6		20	183,80	298,20	247,10	236,80	47,60
						$\langle \Delta H_{\text{T}} \rangle = 232,70 \pm 4,0$	$\langle \Delta H_{\text{ee}} \rangle = 46,80 \pm 0,8$
7		5	134,20	245,00	194,40	248,3	50,10
8	CH	10	145,70	260,70	207,90	247,9	50,00
9		20	156,40	285,00	224,30	262,9	53,00
						$\langle \Delta H_{\text{T}} \rangle = 253,00 \pm 4,0$	$\langle \Delta H_{\text{ee}} \rangle = 51,00 \pm 2,0$

EME = ésteres metálicos epoxidados, FTA = anidrido ftálico, THFTA = anidrido cis-1,2,3,6-tetrahidroftálico, CH = anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico, 2-MI= 2-metilimidazol, T_{min} = temperatura mínima do pico exotérmico, ΔH_{T} = calor de reação ou entalpia total da reação e ΔH_{ee} = entalpia da reação por equivalente de epóxido (ee).

Os dados apresentados na Tabela VII mostram que, para os diferentes sistemas estudados, o caráter exotérmico da reação aumentou na seguinte ordem: $\Delta H_{\text{FTA}} < \Delta H_{\text{THFTA}} < \Delta H_{\text{CH}}$, com valores de entalpia entre 37,90 kJ/ee e 51,00 kJ/ee. Certamente este comportamento está relacionado com a estrutura molecular dos anidridos, especificamente ao grupo cíclico adjacente, cujo caráter vai desde aromático (anidrido FTA) até alicíclico (anidrido CH), com caráter intermediário para o anidrido THFTA. O menor valor de entalpia, $\Delta H_{\text{ee}} = 37,90$ kJ/ee, foi obtido quando foi utilizado o anidrido FTA, indicando uma baixa reatividade com o uso deste anidrido. Uma possível explicação para este comportamento pode ser associada à rigidez do importante segmento diéster formado, que inclui ligações duplas no caso do anidrido FTA e ligações simples para os demais anidridos. A rigidez do novo segmento diéster formado pelas ligações duplas do anidrido FTA reduz os movimentos moleculares durante a polimerização dificultando a reação com outros grupos

epóxidos obtendo desta forma menores valores de entalpia. O mesmo comportamento foi observado por Boquillon e colaboradores na cura do óleo de linhaça epoxidado com o anidrido FTA na presença do iniciador 2-MI, cujo valor de entalpia foi de 30,80 kJ/ee. ⁽³¹⁾

O valor de entalpia obtido para o sistema EME/THFTA/2-MI ($\Delta H_{ee} = 46,80 \pm 0,8$ kJ/ee) foi semelhante ao encontrado por Boquillon e colaboradores nas reações do óleo de linhaça epoxidado com o anidrido THFTA na presença do iniciador 2-MI (0,5%w/w) que foi de 49,0 kJ/ee. ⁽³¹⁾

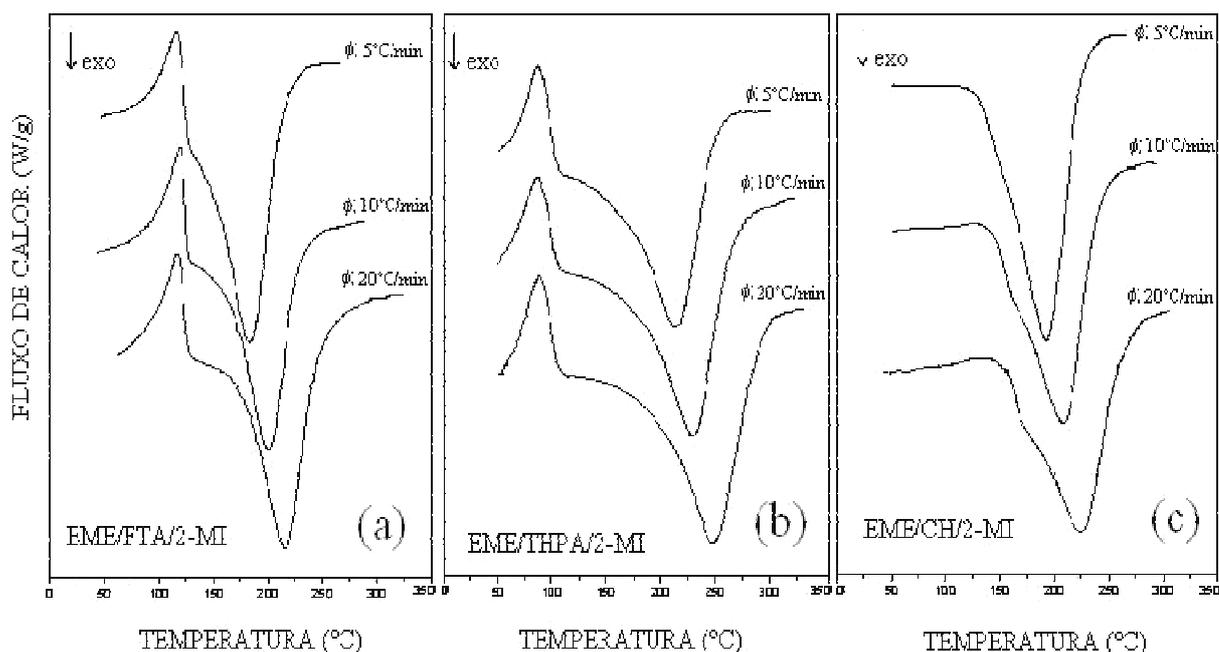


Figura 21. Curvas exotérmicas resultantes do processo de polimerização dos EME com os anidridos FTA (a), THFTA (b) e CH (c) na presença do iniciador 2-MI, com $x_{EME} = 0,33$, $x_{ANI} = 0,67$ e $x_{2-MI} = 0,004$, sendo $\Phi = 5, 10$ e 20 °C/min.

4.5.2. Sistema EME/2-MI

A Tabela VIII apresenta os valores de $T_{inicial}$, T_{min} e ΔH_T obtidos a partir das curvas exotérmicas resultante do processo de polimerização dos EME com o reagente 2-MI utilizando diferentes composições molares destes reagentes. O perfil destas curvas, fornecidas pelo DSC, na velocidade de aquecimento de 10°C/min, são mostradas nas Figuras 23, 24, 25, 26 e 27. Os valores de ΔH foram calculados a partir da integração das curvas exotérmicas, sendo que as temperaturas iniciais e finais das polimerizações foram definidas em função da linha de base, como mostrado na Figura 28, onde é mostrada a curva resultante do

aquecimento do reagente 2-MI, na mesma velocidade de aquecimento das curvas mostradas anteriormente, ou seja, 10 °C/min.

Tabela VIII. Valores de T_{inicial} , T_{min} , T_{final} e ΔH_T obtidos para as diferentes formulações do sistema EME/2-MI, com $\Phi= 10$ °C/min.

Exp.	$x_{2\text{-MI}}$	x_{EME}	T_{inicial}	$T_{\text{min}}(^{\circ}\text{C})$	T_{final}	$-\Delta H(\text{J/g})$
1	0,10	0,90	188,04	194,28	208,00	1,31
2	0,20	0,80	175,33	190,11	216,21	10,35
3	0,30	0,70	169,43	189,86	241,03	62,43
4	0,40	0,60	163,73	187,39	286,35	113,60
5	0,50	0,50	148,55	169,54	234,93	217,60
6	0,60	0,40	145,30	165,95	204,66	174,50
7	0,70	0,30	146,72	164,56	194,89	100,30
8	0,80	0,20	142,26	162,41	197,96	68,79
9	0,90	0,10	140,00	151,47	171,30	24,09

$x_{2\text{-MI}}$ = fração molar de 2-metilimidazol x_{EME} = fração molar de éster metílico epoxidado, T_{min} = temperatura mínima do pico exotérmico, ΔH_T = calor de reação ou entalpia total da reação, $\Phi= 10$ °C/min.

A Tabela VIII mostra que o valor de entalpia aumentou de 1,31 J/g para 217,60 J/g quando a fração molar de 2-MI ($x_{2\text{-MI}}$) foi aumentada de 0,10 até 0,50 (exp. 1 a 5), ocorrendo um decréscimo nos valores de entalpia para frações molares maiores. Este comportamento pode ser melhor visualizado na Figura 22. Sendo assim, na polimerização do sistema EME/2-MI, a fração molar de 2-MI de 0,50 foi considerada como sendo a composição mais próxima da estequiométrica.

Ooi S.K. e colaboradores no estudo da reação de polimerização entre o reagente 2-MI e a resina comercial DGEBA, utilizando a técnica de DSC aplicada no modo dinâmico, também observaram um aumento nos valores de entalpia de 26,50 kJ/mol para 82,30 kJ/mol quando a quantidade de 2-MI foi aumentada de 2 wt% para 10 wt%.⁽⁹¹⁾ Na literatura atual não foram encontrados estudos utilizando o reagente 2-MI como comonômero na reação de polimerização com óleos vegetais epoxidados e seus derivados.

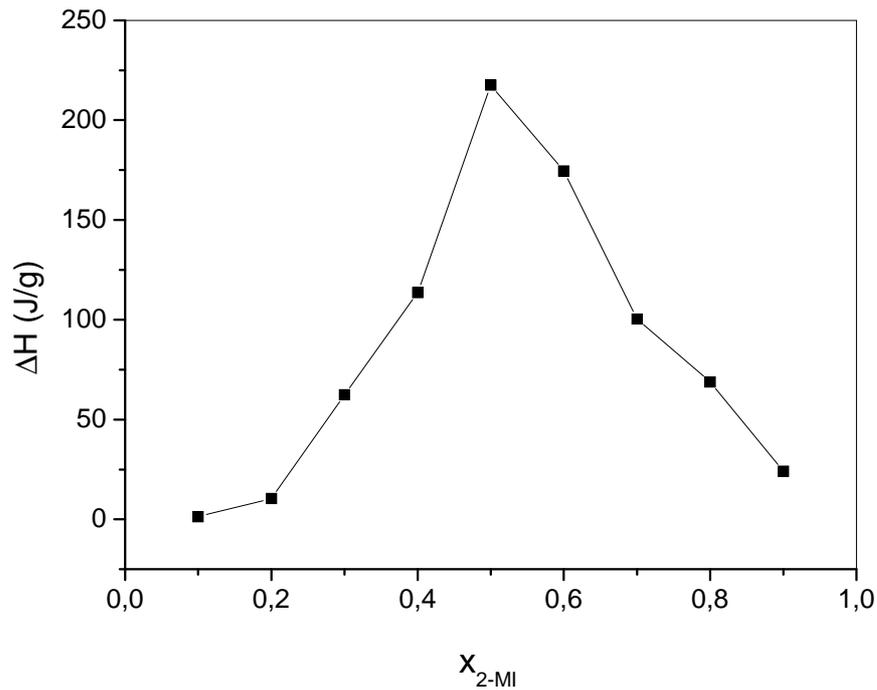


Figura 22. Relação entre valor de entalpia (ΔH) e fração molar de 2-MI (x_{2-MI}) resultante do processo de polimerização do sistema EME/2-MI, sendo $\Phi = 10 \text{ }^\circ\text{C/min}$.

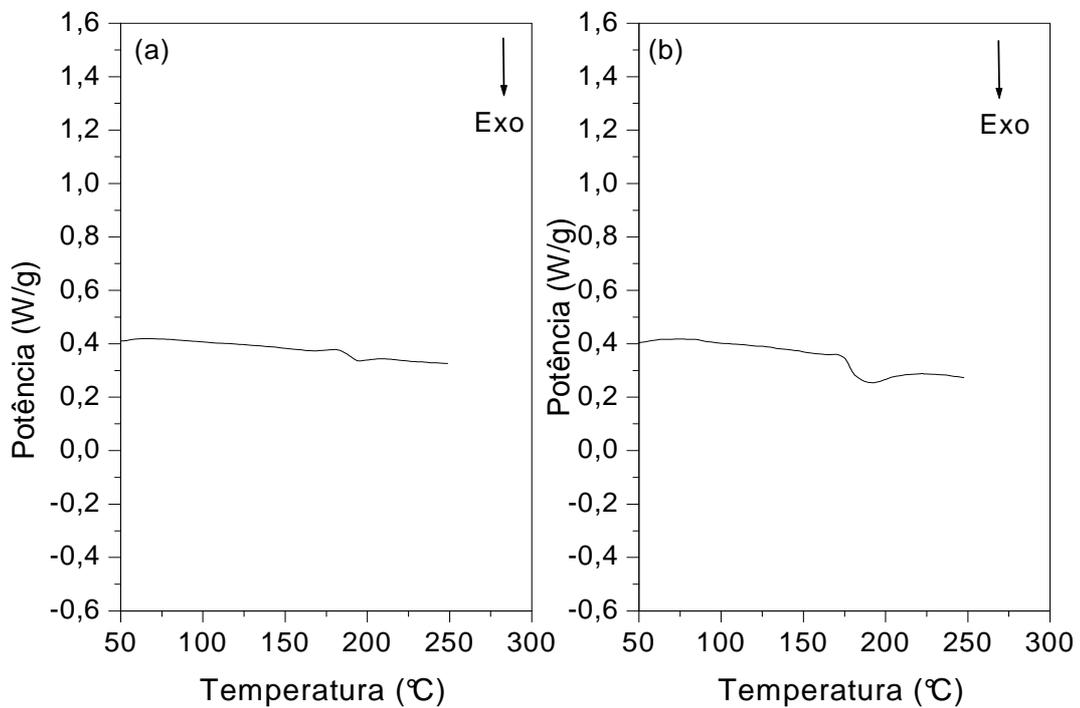


Figura 23. Curvas exotérmicas resultantes do processo de polimerização dos EME com os reagentes 2-MI, com (a) $x_{2-MI} = 0,10$ e $x_{EME} = 0,90$ e (b) $x_{2-MI} = 0,20$ e $x_{EME} = 0,80$, sendo $\Phi = 10 \text{ }^\circ\text{C/min}$.

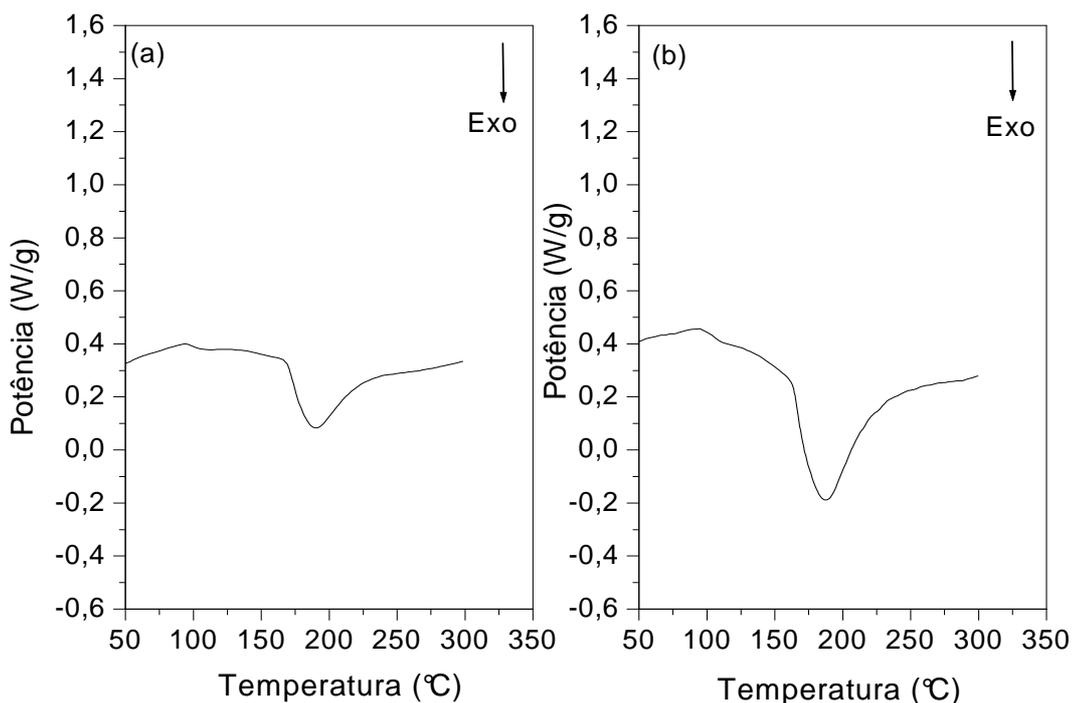


Figura 24. Curvas exotérmicas resultantes do processo de polimerização dos EME com os reagente 2-MI, com (a) $x_{2\text{-MI}} = 0,30$ e $x_{\text{EME}} = 0,70$ e (b) $x_{2\text{-MI}} = 0,40$ e $x_{\text{EME}} = 0,60$, sendo $\Phi = 10$ °C/min.

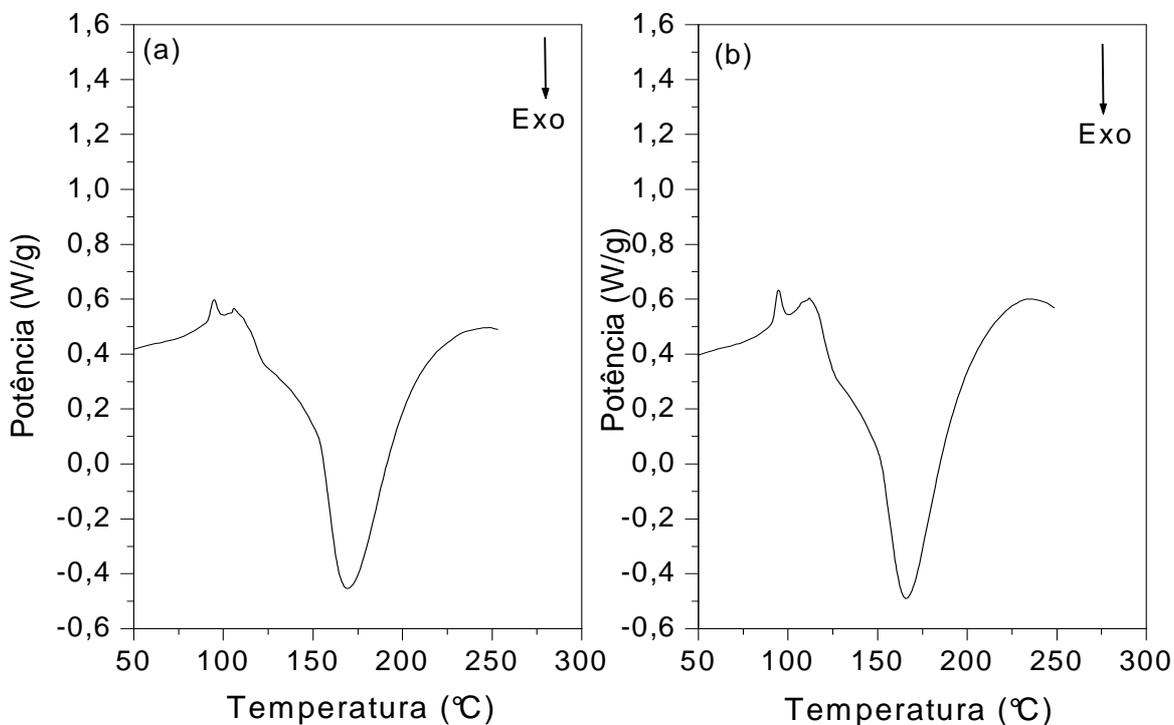


Figura 25. Curvas exotérmicas resultantes do processo de polimerização dos EME com os reagente 2-MI, com (a) $x_{2\text{-MI}} = 0,50$ e $x_{\text{EME}} = 0,50$ e (b) $x_{2\text{-MI}} = 0,60$ e $x_{\text{EME}} = 0,40$, sendo $\Phi = 10$ °C/min.

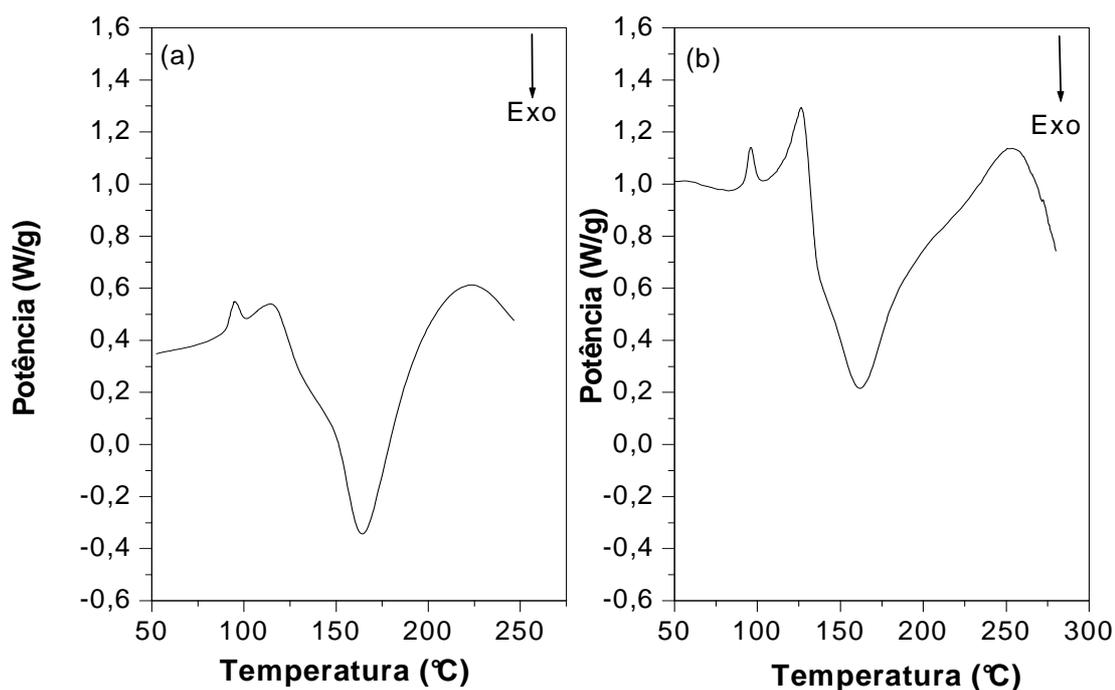


Figura 26. Curvas exotérmicas resultantes do processo de polimerização dos EME com os reagente 2-MI, com (a) $x_{2\text{-MI}} = 0,70$ e $x_{\text{EME}} = 0,30$ e (b) $x_{2\text{-MI}} = 0,80$ e $x_{\text{EME}} = 0,20$, sendo $\Phi = 10$ °C/min.

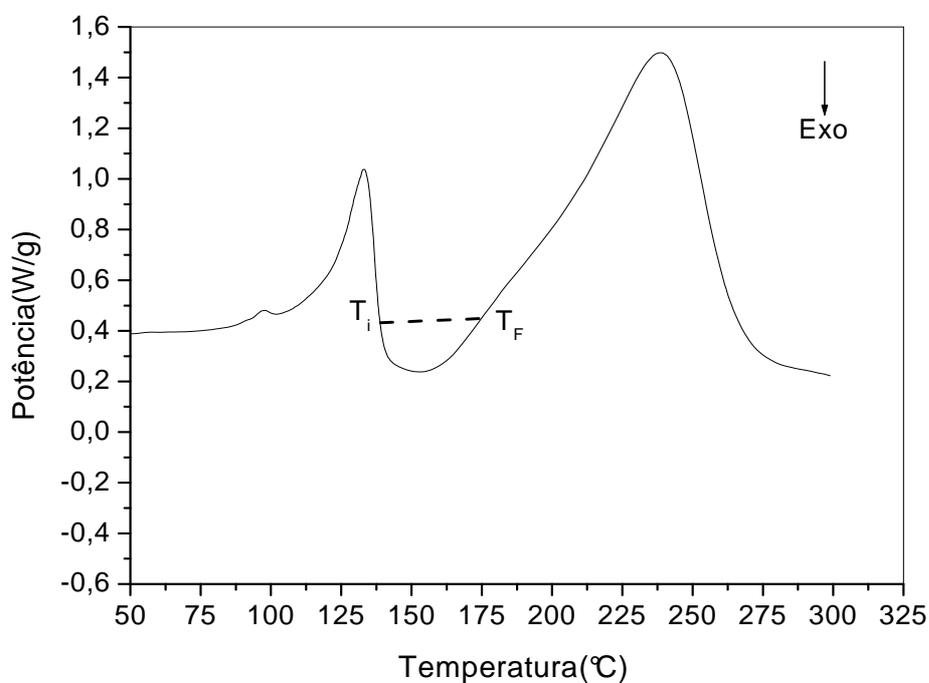


Figura 27. Curvas exotérmicas resultantes do processo de polimerização dos EME com os reagente 2-MI, com $x_{2\text{-MI}} = 0,90$ e $x_{\text{EME}} = 0,10$, sendo $\Phi = 10$ °C/min.

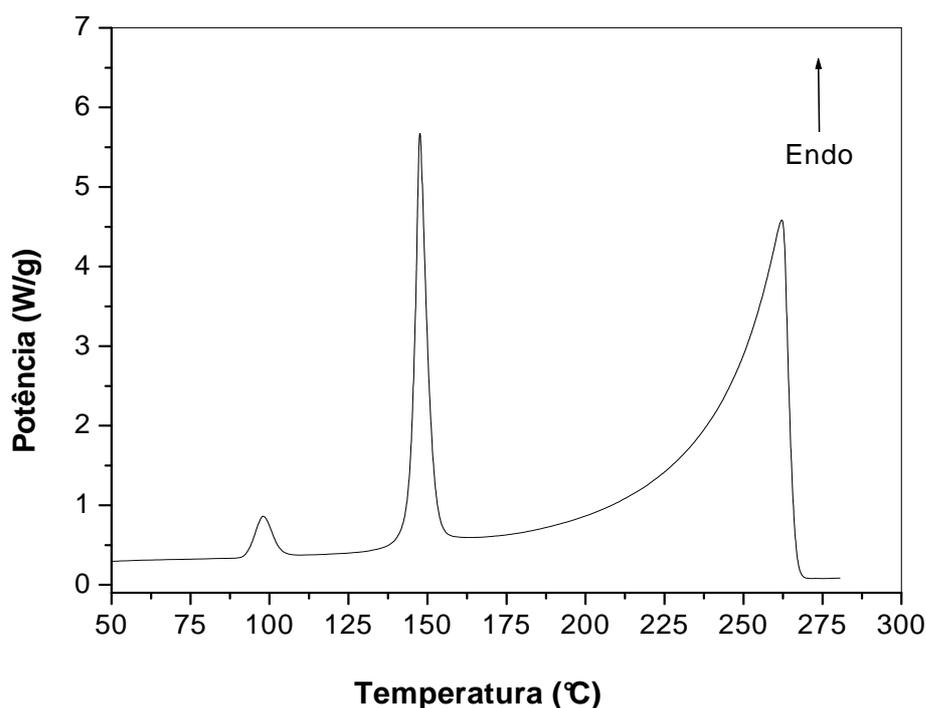


Figura 28. Termograma de DSC do reagente 2-MI, sendo $\Phi = 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

4.6. DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS

4.6.1. Sistema EME/Anidrido /Iniciador

Para determinar os parâmetros cinéticos (E , k , $\ln A$) resultantes do processo de polimerização dos ésteres metílicos epoxidados com os diferentes anidridos na presença dos iniciadores 2-MI e TEA foram utilizados os métodos cinéticos de Kissinger⁽⁶²⁾, Ozawa⁽⁶³⁾, Samios⁽⁶⁴⁾ e Barrett⁽⁶⁵⁾.

Os valores de energia de ativação (E) fornecidos pelos diferentes sistemas estudados obtidos pela aplicação dos métodos de Kissinger, Ozawa e Samios são mostrados na Tabela IX. Para calcular os valores de energia de ativação foram utilizados os parâmetros cinéticos das reações de polimerização apresentados nas Tabelas VI e VII em diferentes velocidades de aquecimento (5, 10 e 20 °C/min). Estes parâmetros foram aplicados nas equações de cada método, apresentadas na Tabela V, as quais forneceram curvas cinéticas semelhantes as da Figura 29 para os métodos de Ozawa e Kissinger e a Figura 30 para o método de Samios. Os valores de E foram obtidos por meio do coeficiente angular da reta média entre os pontos, obtida por meio de regressão linear.

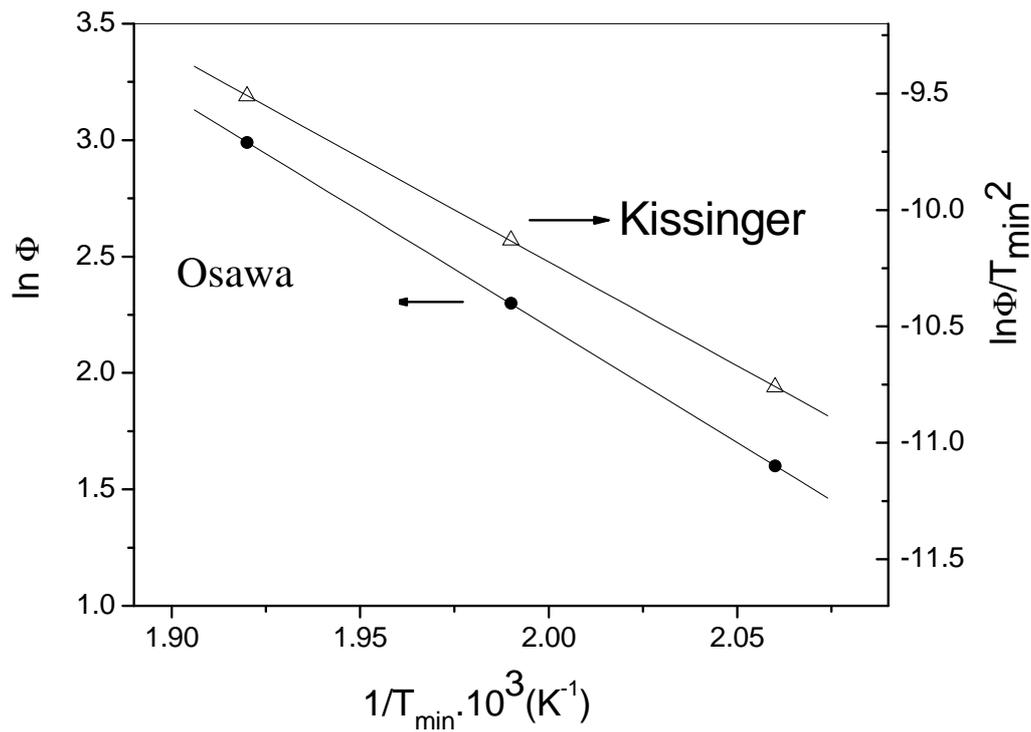


Figura 29. Curvas cinéticas obtidas para o sistema EME/THFTA/2-MI (exp. 8 a 10-Tabela VI) pela aplicação dos métodos cinéticos de Ozawa e Kissinger.

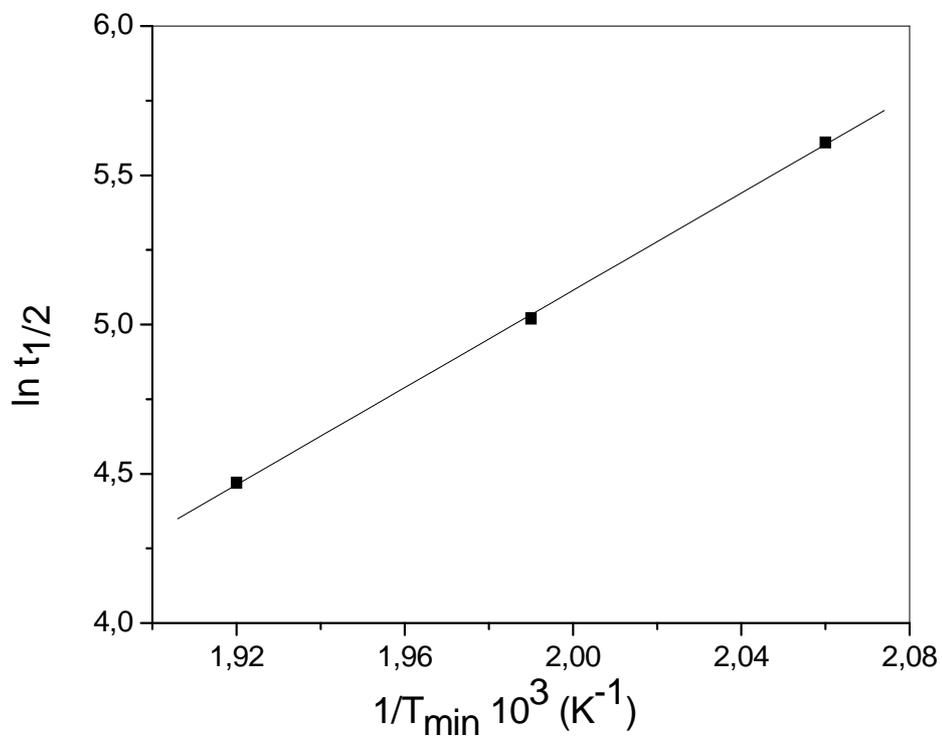


Figura 30. Curvas cinéticas obtidas para o sistema EME/THFTA/2-MI (exp. 8 a 10 - Tabela VI) pela aplicação do método cinético de Samios.

Tabela IX. Valores de energia de ativação (E) dos sistemas estudados obtidos a partir dos métodos de Kissinger, Ozawa e Samios.

Exp.	Sistema	x_{INIC}	E(kJ/mol)		E(kJ/mol)	E (kJ/mol)
			Kissinger	Ozawa	Samios	Média
1	EME/THFTA/2-MI	0,004	74,10	76,60	77,10	75,90 ± 2,0
2	EME/THFTA/2-MI	0,008	73,20	73,40	65,30	70,60 ± 6,0
3	EME/THFTA/2-MI	0,016	68,00	76,40	70,00	71,40 ± 6,0
4	EME/THFTA/TEA	0,004	72,50	81,40	83,20	79,00 ± 4,0
5	EME/THFTA/TEA	0,008	77,80	88,80	78,70	81,70 ± 5,0
6	EME/THFTA/TEA	0,016	73,10	88,10	73,80	78,40 ± 10,0
7	EME/FTA/2-MI	0,004	74,20	81,90	67,70	74,60 ± 7,0
8	EME/CH/2-MI	0,004	79,70	82,50	67,00	75,80 ± 6,0

x_{INI} = fração molar de iniciador, E = energia de ativação, EME = ésteres metílicos epoxidados, THFTA = anidrido cis-1,2,3,6-tetrahidroftálico, FTA = anidrido ftálico, CH = anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico, 2-MI = 2-metilimidazol, TEA = trietilamina.

A Tabela IX mostra que os valores médios de energia de ativação obtidos pelos diferentes métodos foram semelhantes, ficando em torno de uma média de $74,0 \pm 6,0$ kJ/mol para os sistemas que utilizaram o iniciador 2-MI (exp. 1, 2, 3, 7 e 8) e $80,0 \pm 2,0$ kJ/mol para os sistemas que utilizaram como iniciador a TEA (exp. 4, 5 e 6). As pequenas diferenças entre os valores das energias de ativação podem estar relacionadas às limitações destes métodos que não consideram a evolução tempo-temperatura do processo de polimerização, utilizando apenas o valor da temperatura mínima do pico exotérmico.

Contrário a estes métodos, o método de Barrett apresenta-se como uma ferramenta eficiente na investigação dos diferentes estágios do processo de polimerização e nos cálculos dos parâmetros cinéticos. Utilizando-se a equação (16) foi possível obter os valores de k para todos os sistemas estudados. Os valores de dH/dt foram fornecidos pelo programa Universal Analysis 2000 que acompanha o equipamento de DSC e a relação entre a constante de velocidade k e a temperatura foi obtida através da equação de Arrhenius: $\ln k = \ln A - E/RT$ (Eq.18). Para todos os sistemas estudados, os valores de k foram calculados utilizando a temperatura de 170 °C. Esta temperatura foi escolhida por estar localizada em todos os sistemas antes da temperatura mínima da curva exotérmica, que é a temperatura na qual a velocidade da reação atinge o valor máximo.

Foram traçados gráficos de $\ln k$ vs $1/T$ que resultaram em curvas semelhantes à apresentada na Figura 31, cuja inclinação da reta corresponde a $-E/R$ (coeficiente angular) e a intersecção com o eixo y corresponde a $\ln A$ (coeficiente linear). Os parâmetros cinéticos (E , $\ln A$ e k) resultantes das polimerizações dos diferentes sistemas estudados calculados pela aplicação do método cinético de Barrett encontram-se na Tabela X. Estes valores foram calculados a partir dos parâmetros cinéticos resultantes das curvas exotérmicas fornecidas pelo DSC na velocidade de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Tabela X. Parâmetros cinéticos (E , $\ln A$, k) resultantes das polimerizações dos diferentes sistemas estudados obtidos pela aplicação do método cinético de Barrett, sendo $\Phi = 5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Exp.	Sistema	x_{INIC}	$E(\text{kJ/mol})$	$\ln A$	$k \cdot 10^{-3} (\text{s}^{-1})$
1	EME/THFTA/2-MI	0,004	87,40	16,40	0,80
2	EME/THFTA/2-MI	0,008	98,80	20,50	1,80
3	EME/THFTA/2-MI	0,016	87,80	17,90	2,70
4	EME/THFTA/TEA	0,004	96,10	19,60	1,50
5	EME/THFTA/TEA	0,008	99,00	20,30	1,80
6	EME/THFTA/TEA	0,016	93,90	18,90	1,30
7	EME/FTA/2-MI	0,004	110,60	23,50	1,70
8	EME/CH/2-MI	0,004	91,00	17,90	1,20

x_{INI} = fração molar de iniciador, E = energia de ativação, $\ln A$ = fator pré-exponencial, k = constante de velocidade, EME= ésteres metílicos epoxidados, THFTA= anidrido cis-1,2,3,6-tetrahidroftálico, FTA= anidrido ftálico, CH= anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico, 2-MI= 2-metilimidazol, TEA= trietilamina,

Os valores de energia de ativação (E) resultantes da polimerização dos EME com os diferentes anidridos cíclicos na presença dos iniciadores TEA e 2-MI variaram de 87,40 a 110,60 kJ/mol e $\ln A$ 16,40 a 23,50, estes valores estão na mesma ordem de grandeza dos sistemas polimerizados com a resina DGEBA⁽⁶⁴⁾, cujos valores de E estão na faixa de 70 a 130 kJ/mol e $\ln A$ 26 a 38, com as resinas à base do óleo soja epoxidado⁽³³⁾ cujos valores de E estão na faixa de 46 a 126 kJ/mol e $\ln A$ 12 a 26 e com as resinas à base do óleo de linhaça epoxidado⁽³¹⁾, cujos valores de E ficam variam entre 66 e 97 kJ/mol.

Em relação à influência do tipo de iniciador nos parâmetros cinéticos resultantes das reações de polimerização dos EME com o anidrido THFTA, pôde-se observar a partir dos dados apresentados na Tabela X (exp.1 a 3) que os valores de k foram fortemente influenciados pela quantidade de 2-MI utilizada nas reações de polimerização, aumentando de $0,8 \cdot 10^{-3}$ para $2,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ com a elevação da quantidade de 2-MI de 0,004 para 0,016. Por outro

lado, para os sistemas catalisados com o iniciador TEA os valores de k apresentaram uma pequena variação quando a quantidade de TEA foi aumentada de 0,004 para 0,0016, ficando entre $1,3 \cdot 10^{-3}$ e $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. A comparação entre os dois iniciadores mostra que o iniciador 2-MI apresenta maior reatividade que o iniciador TEA quando utilizado em frações molares maiores que 0,008. É importante salientar, que o fator pré-exponencial ($\ln A$) foi determinante no comportamento cinético dos sistemas, ou seja, nos valores da constante de velocidade k . Este fato pode ser observado pela comparação dos experimentos 1 e 3 da Tabela XIII que foram sintetizados com $x_{2\text{-MI}}$ de 0,004 e 0,016, respectivamente. Observa-se para estes experimentos que o valor da constante k aumenta de $0,8 \cdot 10^{-3}$ para $2,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ com o aumento da quantidade do iniciador 2-MI, porém, o valor a energia de ativação permanece constante, evidenciando que o $\ln A$ está sendo o fator determinante na constante de velocidade k . A Tabela X mostra também que a estrutura dos anidridos cíclicos influenciou nos valores da constante de velocidade k na seguinte ordem: $k_{\text{THFTA}} < k_{\text{CH}} < k_{\text{FTA}}$. A maior constante de velocidade foi obtida pelo anidrido FTA, mostrando que a reação com este anidrido é favorecida cineticamente.

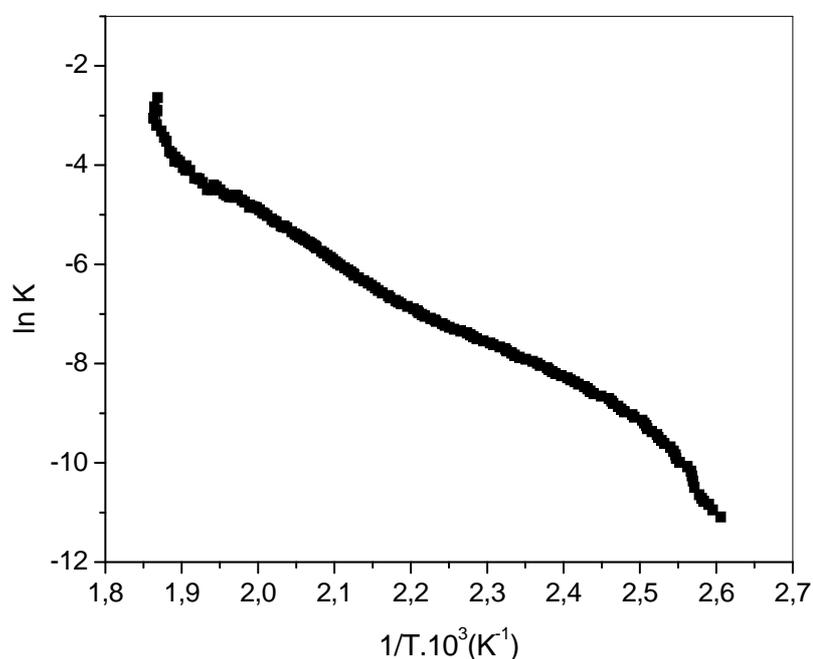


Figura 31. Curva cinética resultante do processo de polimerização do sistema EME/THFTA/2-MI (exp. 8 -Tabela IX) obtida pela aplicação do método cinético de Barrett, com $\Phi = 5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

4.6.2. Sistema EME/2-MI

A Tabela XI apresenta os parâmetros cinéticos (E , $\ln A$ e k) resultantes das polimerizações do sistema EME/2-MI, em diferentes composições molares, calculados pela aplicação do método cinético de Barrett. Estes valores foram calculados a partir dos parâmetros cinéticos resultantes das curvas exotérmicas fornecidas pelo DSC na velocidade de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Foram traçados gráficos de $\ln k$ vs $1/T$ para as diferentes composições do sistema EME/2-MI que resultaram em curvas semelhantes à apresentada na Figura 31, cuja inclinação da reta corresponde a $-E/R$ (coeficiente angular) e a intersecção com o eixo y corresponde a $\ln A$ (coeficiente linear). Os valores de k para o sistema EME/2-MI foram obtidos a partir da aplicação da equação $\ln k = \ln A - E/RT$ (Eq.18). Os valores de k foram calculados na temperatura de $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, pois, esta temperatura encontra-se em todas as curvas exotérmicas resultantes das polimerizações em diferentes composições antes da temperatura mínima (T_{\min}), conforme mostrado anteriormente nas Figuras 23, 24, 25, 26 e 27.

Tabela XI. Parâmetros cinéticos (E , $\ln A$, k) resultantes das polimerizações do sistema EME/2-MI obtidos pela aplicação do método cinético de Barrett, sendo $\Phi=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Exp.	$x_{2\text{-MI}}$	x_{EME}	$E(\text{kJ/mol})$	$\ln A$	$k (\text{s}^{-1})$
1	0,10	0,90	368,72	90,96	$3,4 \cdot 10^{-10}$
2	0,20	0,80	241,85	58,27	$1,53 \cdot 10^{-7}$
3	0,30	0,70	160,25	36,59	$4,69 \cdot 10^{-6}$
4	0,40	0,60	59,61	9,77	$2,24 \cdot 10^{-4}$
5	0,50	0,50	87,29	18,49	$2,90 \cdot 10^{-4}$
6	0,60	0,40	90,21	19,30	$2,75 \cdot 10^{-4}$
7	0,70	0,30	98,09	21,71	$2,70 \cdot 10^{-4}$
8	0,80	0,20	121,46	28,80	$2,66 \cdot 10^{-4}$

$x_{2\text{-MI}}$ = fração molar de 2-metilimidazol, x_{EME} = fração molar de ésteres metílicos epoxidados, E = energia de ativação, $\ln A$ = fator pré-exponencial e k = constante de velocidade, com $\Phi=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

A Tabela XI mostra que a reação de polimerização do sistema EME/2-MI apresentou maior velocidade, ou seja, maior valor de k ($k = 2,90 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$), quando foi utilizada a fração molar de 2-MI igual a 0,50 ($x_{2\text{-MI}} = 0,50$), definida anteriormente como sendo aquela mais próxima da estequiométrica. Traçando-se um gráfico $\ln k$ vs. $x_{2\text{-MI}}$ (Figura 32) é possível observar o comportamento autocatalítico exercido pelo reagente 2-MI na reação com os

ésteres metílicos epoxidados (EME). Observa-se que o valor de $\ln k$ permanece constante a partir da fração molar de 2-MI = 0,40.

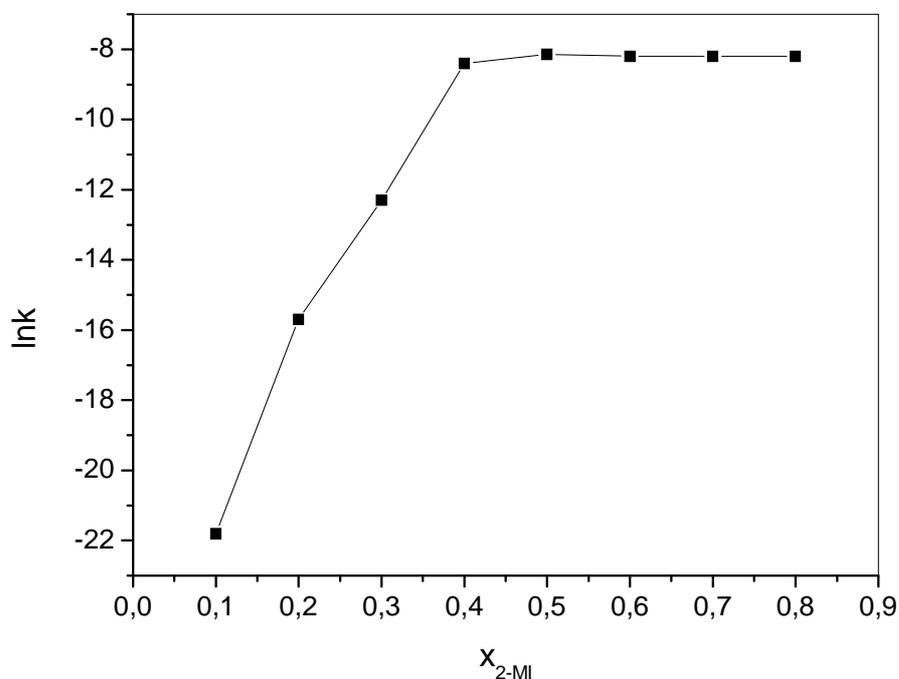


Figura 32. Relação entre a fração molar de 2-MI e $\ln k$ na reação de polimerização do sistema EME/2-MI.

4.7. CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS

4.7.1. Sistema EME/Anidrido /Iniciador

Ésteres metílicos epoxidados, provenientes do óleo de linhaça, foram polimerizados com os anidridos FTA, THFTA e CH na presença dos iniciadores 2-MI e TEA em condições isotérmicas. A composição dos reagentes utilizada nos experimentos foi determinada com base no estudo cinético, realizado previamente no aparelho de DSC. Desta maneira, todos os polímeros foram sintetizados utilizando a fração molar de ésteres metílicos epoxidados (x_{EME}) e anidridos (x_{ANI}) definida como sendo a mais próxima da estequiométrica, ou seja, $x_{EME} = 0,33$ e $x_{ANI} = 0,67$, que corresponde a dois anéis epoxidílicos por cadeia de éster. Estes materiais foram sintetizados na presença de diferentes quantidades dos iniciadores 2-metilimidazol (entre 0,001 e 0,010) e trietilamina (entre 0,001 e 0,080) em diferentes tempos de reação (de 60 até 300 min) e temperaturas (de 160 até 215 °C), sendo que algumas reações foram realizadas sob agitação constante. Ao término de cada procedimento de polimerização,

os produtos obtidos foram levados ao DSC e submetidos a um programa de aquecimento de 40 °C até 350 °C com $\Phi = 20$ °C/min, a fim de verificar o grau de conversão do processo. Os resultados das análises mostraram que as polimerizações foram completas para todos os sistemas que utilizaram tempos de reação maiores ou iguais a 60 minutos, pois, não foi detectado nenhum pico exotérmico de reação restante.

4.7.1.1. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

As análises de cromatografia de permeação em gel dos polímeros sintetizados resultaram em cromatogramas com faixa de distribuição de massas molares larga. A Tabela XII mostra os valores máximos de M_n , de M_w e de M_w/M_n obtidos para os polímeros sintetizados fornecidos pela técnica de GPC.

Os dados da Tabela XII mostram que os parâmetros experimentais das reações de polimerização (temperatura, tempo, quantidade de iniciador e agitação) tiveram uma forte influência sobre os valores de M_w e M_w/M_n dos polímeros sintetizados com os anidridos CH e THFTA na presença dos iniciadores 2-MI ou TEA. De um modo geral, para estes sistemas (exp.1 a 23-Tab. XII) observou um acréscimo significativo nos valores de M_w e nos valores de polidispersão com o aumento da temperatura, do tempo de polimerização e da presença de agitação durante a reação. Por outro lado, os polímeros obtidos a partir do sistema EME/FTA/2-MI (exp.24 a 27-Tab.XII) não apresentaram alteração significativa nos valores de M_w e polidispersão quando foram modificados os parâmetros experimentais de reação. Para este sistema observou-se no produto final uma grande quantidade de anidrido FTA não reagido, este comportamento se deve provavelmente ao fato de a cadeia polimérica atingir um tamanho máximo, com um determinado M_w , que no caso foi de 9.500 Daltons, e não conseguir dar seqüência à reação devido ao impedimento estérico e eletrônico causado pelos anéis aromáticos do anidrido FTA da cadeia polimérica com o anidrido livre para reagir.

Em relação ao índice de polidispersão, observou-se que todos os polímeros sintetizados apresentaram valores maiores do que 1, este comportamento indica que os polímeros sintetizados apresentam em sua estrutura molecular ramificações com diferentes tamanhos.

Tabela XII. Valores máximos de Mn, Mw e Mw/Mn obtidos para os polímeros sintetizados a partir do sistema EME/Anidrido/Iniciador em diferentes condições reacionais.

Exp.	Sistema	Temp _{pol} (°C)	Tempo (min)	x _{INI}	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	Mw/Mn
1	EME/CH/2-MI	190	60	0,001	8.246	10.634	1,29
2	EME/CH/2-MI	215	60	0,001	41.885	54.330	1,29
3	EME/CH/2-MI	215	120	0,001	87.662	108.447	1,24
4	EME/CH/2-MI	215	180	0,001	86.329	120.678	1,40
5	EME/CH/2-MI	215	210	0,001	103.093	163.468	1,58
6	EME/CH/2-MI *	215	120	0,001	119.534	280.000	2,34
7	EME/CH/2-MI	215	120	0,004	38.396	44.569	1,16
8	EME/CH/2-MI	215	120	0,008	7.695	10.621	1,38
9	EME/CH/2-MI	215	120	0,010	7.718	11.022	1,43
10	EME/CH/TEA*	160	300	0,008	9.449	13.940	1,47
11	EME/CH/TEA	160	60	0,008	6.814	7.335	1,07
12	EME/CH/TEA	215	60	0,008	42.049	52.150	1,24
13	EME/CH/TEA	215	60	0,040	45.381	58.083	1,28
14	EME/CH/TEA	215	60	0,080	46.280	64.280	1,38
15	EME/CH/TEA	215	120	0,008	46.193	59.707	1,29
16	EME/CH/TEA	215	180	0,008	82.296	106.294	1,29
17	EME/CH/TEA	215	90	0,080	90.871	127.062	1,39
18	EME/CH/TEA*	215	120	0,080	102.465	167.562	1,63
19	EME/CH/TEA	215	180	0,080	120.265	332.193	2,76
20	EME/CH/TEA*	215	60	0,080	75.519	94.977	1,25
21	EME/THFTA/2-MI	215	120	0,001	42.726	56.299	1,32
22	EME/THFTA/2-MI	215	180	0,001	43.744	61.797	1,41
23	EME/THFTA/2MI*	215	120	0,001	106.890	411.759	3,85
24	EME/FTA/2-MI	180	120	0,001	7.109	8.026	1,13
25	EME/FTA/2-MI	180	180	0,001	7.626	8.964	1,17
26	EME/FTA/2-MI*	180	120	0,001	7.486	8.701	1,16
27	EME/FTA/2-MI*	220	210	0,001	7.888	9.567	1,21

EME = ésteres metálicos epoxidados, THFTA= anidrido cis-1,2,3,6-tetrahidroftálico, FTA= anidrido ftálico, CH= anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico, 2-MI= 2-metilimidazol, TEA-trietilamina;* agitação

A influência da temperatura nos valores de Mw dos polímeros sintetizados a partir do sistema EME/CH/2-MI pode ser observada pela comparação dos experimentos 1 e 2 da Tabela XII, onde observou-se que com o aumento da temperatura de polimerização de 190 °C para 215 °C ocorre um aumento nos valores de Mw de 10.634 para 54.330 Daltons. Este comportamento também foi observado para o sistema EME/CH/TEA (exp. 11 e 12 - Tabela XII), onde os valores de Mw passaram de 7.335 para 52.150 Daltons e os valores de polidispersão de 1,07 para 1,24 quando a temperatura aumentou de 160 °C para 215 °C.

A influência do tempo de reação nos valores de Mw e polidispersão foi observada para o sistema EME/CH/2-MI, pela comparação dos experimentos 2,3, 4 e 5 da Tabela XII, em que os valores de Mw aumentaram de 54.330 para 163.468 Daltons e a polidispersão de 1,29 para 1,58 quando o tempo de reação foi aumentado de 60 para 210 minutos. Para o sistema EME/CH/TEA a influência do tempo de reação nos valores de Mw pode ser observada pela comparação dos experimentos 12,15 e 16 da Tabela XII, onde os valores de Mw aumentaram de 52.150 para 106.294 Daltons e os valores de polidispersão de 1,24 para 1,29 quando o tempo de reação aumentou de 60 para 180 minutos ou pela comparação dos exemplos 17,18 e 19, onde os valores de Mw aumentaram de 127.062 para 332.193 Daltons e os valores de polidispersão de 1,39 para 2,76 quando o tempo de reação passou de 90 para 180 minutos. Nicolau ⁽⁶⁹⁾ e Reiznautt ⁽⁷⁰⁾ encontraram valores de Mw de 2.500 e 5.300 Daltons para polímeros sintetizados a partir de ésteres metílicos epoxidados provenientes do ácido oleico e do óleo de girassol, respectivamente, quando reagidos com o CH na presença do iniciador TEA, nas mesmas condições experimentais do experimento 10 da Tabela VIII em que foram sintetizados polímeros a partir do óleo de linhaça, o qual foi obtido um valor de Mw de 13.940 Daltons. Observou-se que os valores de Mw aumentaram de acordo com o grau de insaturação do óleo vegetal utilizado. Este comportamento era esperado, uma vez que o óleo que tem mais insaturações é aquele que tem mais sítios ativos livres para reagir e por consequência gerar moléculas maiores.

Em relação à influência da composição molar dos iniciadores nos valores de Mw e Mw/Mn dos polímeros sintetizados foram feitas as seguintes observações: i) Para o sistema EME/CH/2-MI observou-se que os polímeros que apresentaram maiores valores de Mw foram aqueles sintetizados com menores quantidades do iniciador 2-MI, este comportamento pode ser observado pela comparação dos experimentos 3, 7, 8 e 9 da Tabela XIII, onde observou-se que o aumento da x_{2-MI} de 0,001 para 0,010 (aumento de 10x) provocou um decréscimo nos valores de Mw de 108.447 para 11.022 Daltons. Em relação aos valores de polidispersão

(Mw/Mn) observou-se um aumento de 1,24 para 1,43 quando a fração molar de 2-MI utilizada nas reações passou de 0,001 para 0,010. ii) Para o sistema EME/CH/TEA observou-se um comportamento contrário ao uso do catalisador 2-MI, neste caso os valores de Mw aumentaram com o aumento da quantidade do iniciador TEA na reação, este comportamento pode ser observado pela comparação dos exemplos 12,13 e 14 da tabela XII, onde os valores de Mw aumentaram de 52.150 para 64.280 Daltons e os valores de polidispersão de 1,24 para 1,38 quando a fração molar de TEA (x_{TEA}) aumentou de 0,008 para 0,080 (aumento de 10x) e pela comparação dos experimentos 16 e 19 onde os valores de Mw aumentaram de 106.294 para 332.193 Daltons e os valores de polidispersão de 1,29 para 2,76 quando a fração molar de TEA (x_{TEA}) aumentou de 0,008 para 0,080 (aumento de 10x).

A comparação entre os experimentos 6 e 18 da Tabela XII mostra que a polimerização dos EME com o anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico resultou em polímeros com maiores valores de Mw quando foi utilizado como iniciador o reagente 2-metilimidazol, produzindo um valor de Mw de 280.000 Daltons. Sob as mesmas condições de temperatura (215 °C) e tempo de reação (120 min), o polímero sintetizado a partir do sistema EME/CH/TEA apresentou um valor de Mw de 167.000 Daltons. Ambos os polímeros foram sintetizados em condições otimizadas em relação à quantidade de iniciador, ou seja, $x_{2-MI} = 0,001$ e $x_{TEA} = 0,080$. Sendo assim, os demais polímeros foram sintetizados utilizando como iniciador somente o reagente 2-MI, uma vez que o seu uso foi associado a produção de polímeros com maiores valores de Mw.

Os valores de Mw e polidispersão dos polímeros obtidos a partir do sistema EME/THFTA/2-MI também foram influenciados pelos parâmetros experimentais de reação. Em relação ao tempo de reação, este comportamento pode ser observado pela comparação dos experimentos 21 e 22 da Tabela XII, onde os valores de Mw aumentaram de 56.299 para 61.797 Daltons e os valores de polidispersão de 1,32 para 1,41 quando o tempo de reação passou de 120 para 180 minutos. A presença de agitação durante a reação de polimerização provocou um aumento significativo nos valores de Mw dos polímeros obtidos a partir dos sistemas EME/CH/2-MI, como pode ser observado pela comparação dos exemplos 3 e 6, onde os valores de Mw aumentaram de 108.447 para 280.000 Daltons e os valores de polidispersão de 1,24 para 2,34. O mesmo comportamento foi observado para os polímeros obtidos a partir do sistema EME/CH/TEA (exp.14 e 20-Tab.XII), onde os valores de Mw aumentaram de 64.280 para 94.977 Daltons e para o sistema EME/THFTA/2-MI pela comparação dos

experimentos 21 e 23, onde os valores de Mw apresentaram um aumento significativo de 56.299 para 411.759 Daltons e os valores de polidispersão de 1,32 para 3,85.

4.7.1.2 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN¹H) e Carbono (RMN¹³C)

Na Figura 33 são mostrados os espectros de RMN ¹H dos polímeros sintetizados a partir da reação do sistema (a) EME/CH/2-MI (exp.6-Tab.XII) e do sistema (b) EME/THFTA/2-MI (exp.23-Tab.XII) e na Figura 34 são apresentados os espectros de RMN ¹³C correspondentes.

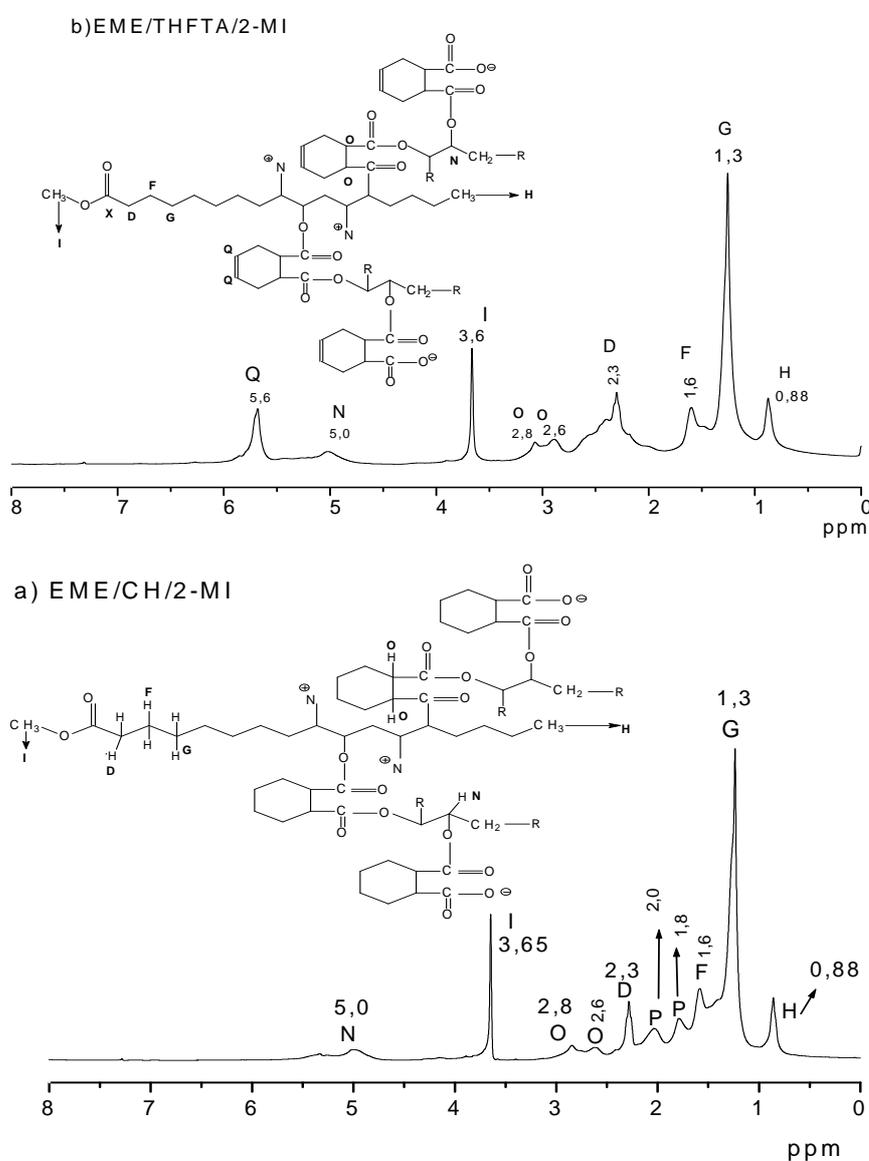


Figura 33. Espectro de RMN ¹H do produto obtido a partir da polimerização do sistema (a) EME/CH/2-MI (exp.6-Tab.XII) e (b) EME/THFTA/2-MI (exp.23-Tab.XII), em condições isotérmicas.

Nos espectros de RMN de ^1H da Figura 33 observam-se para os produtos obtidos a partir da polimerização do sistema (a) EME/CH/2-MI (exp.6-Tab.XII) e (b) EME/THFTA/2-MI (exp.23-Tab.XII) o desaparecimento dos picos entre $\delta = 2,9-3,1$ ppm referentes aos hidrogênios dos grupos oxirânicos, indicando que ocorreu a abertura de todos os anéis epóxidos presentes na cadeia dos EME. Observam-se também o desaparecimento do sinal em $\delta = 1,5$ ppm referente aos hidrogênios vicinais ao grupo oxirânico. O sinal em $\delta = 0,95$ ppm (pico H') refere-se aos hidrogênios do grupos metila ($-\text{CH}_3$) terminais, presentes nas cadeias dos ácidos graxos. Os sinais em $\delta = 1,3, 1,6$ e $2,3$ ppm são os mesmos observados nas cadeias dos ésteres metílicos (Figura 12) e estão relacionados aos hidrogênios dos grupos ($-\text{CH}_2$) internos da cadeia (picos G, F e D). Em $\delta = 3,6$ ppm observam-se os hidrogênios dos grupos ($-\text{CH}_3$) do grupamento éster, como observado nos espectros dos ésteres metílicos (Figura 12) e dos ésteres metílicos epoxidados (Figura 14). O sinal em $\delta = 5,0$ ppm (pico N) refere-se aos hidrogênios dos grupos ($-\text{CH}$) das cadeias dos ésteres metílicos ligados ao anidrido, conforme mecanismo sugerido nos esquemas 3 e 4, indicando a clivagem do anel epóxido e a adição do anidrido a cadeia do produto, formando assim uma ligação éster interna. Observa-se também o aparecimento de sinais em $\delta = 2,6$ e $2,8$ ppm (picos O) referentes aos hidrogênios dos grupos ($-\text{CH}_2$) do anel dos anidrido e em $\delta = 1,8$ e $2,0$ ppm (picos P) referente aos sinal do grupo $-\text{CH}$ do anel ciclohexano do anidrido. A absorção em $\delta = 5,6$ ppm (pico Q) refere-se aos hidrogênios dos grupos ($\text{CH}=\text{CH}$) do anel do anidrido THFTA.

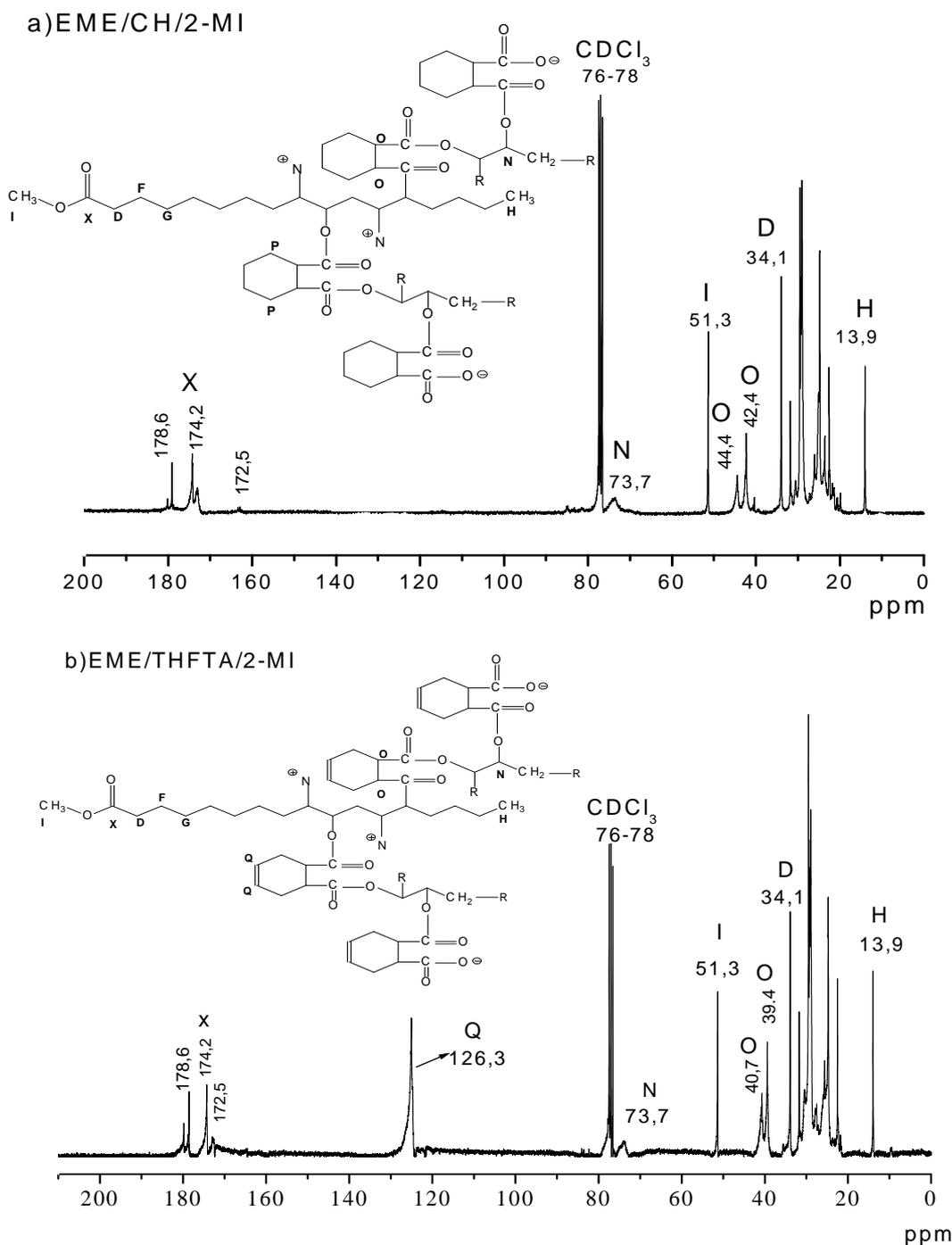


Figura 34. Espectros de RMN ^{13}C dos produtos obtidos a partir da polimerização do sistema (a) EME/CH/2-MI (exp.6-Tab.XII) e (b) EME/THFTA/2-MI (exp.23-Tab.XII), em condições isotérmicas.

Na Figura 34, os espectros de RMN de ^{13}C dos polímeros sintetizados a partir dos sistemas (a) EME/CH/2-MI (exp.6 - Tab.XII) e (b) EME/THFTA/2-MI (exp.23 - Tab.XII) mostram o completo desaparecimento dos sinais entre $\delta = 53$ e 57 ppm referentes aos

carbonos de grupos epóxi, confirmando que realmente houve a abertura do anel. O sinal em $\delta = 13,9$ ppm (pico H) refere-se aos carbonos dos grupos metilas terminais presentes nas cadeias dos ácidos graxos. Os sinais entre $\delta = 21-34$ ppm são referentes os carbonos de grupos (-CH₂) internos da cadeia e o sinal em $\delta = 51,3$ ppm (pico I) refere-se aos carbonos de grupos (-CH₃) ligados ao grupamento éster. O sinal em $\delta = 73,7$ ppm (pico N) refere-se aos carbonos dos grupos (-CH) ligados à (-OC(=O)R). Nesta mesma região aparece o deslocamento de carbonos de grupos (-CH) ligados à hidroxila (HC-OH), como mostra os espectros de ¹³C dos EME (Figura 15). Os sinais em $\delta = 42,4$ ppm e $\delta = 44,4$ ppm (picos O - Figura 34a) e $\delta = 39,4$ ppm e $\delta = 40,7$ ppm (picos O - Figura 34b) são devido aos carbonos terciários (-CH) do grupo cíclico do anidrido ligados diretamente aos grupos ésteres internos. Na região entre $\delta = 170$ e 180 ppm observam-se três picos, sendo o pico em $\delta = 172,5$ ppm devido aos carbonos de grupamento ésteres internos, que fazem a união entre as cadeias de anidrido e dos EME, o pico em $\delta = 174,2$ ppm (pico X) é devido ao carbono do grupo éster do final das cadeias de ésteres de ácidos graxos e o pico em $\delta = 178,6$ ppm é provavelmente devido aos grupos (-COOH) referentes aos anidridos terminais ligados as cadeias dos produtos sintetizados. A absorção em $\delta = 126,3$ ppm (pico Q) refere-se aos hidrogênios dos grupos (CH=CH) do anel do anidrido THFTA.

4.7.1.3. Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIE)

Polímeros apresentam as mais variadas propriedades elétricas, variando de bons condutores elétricos a excelentes isolantes. A determinação das propriedades elétricas desses materiais e de como elas variam com a frequência da tensão aplicada, além de fornecer valiosas informações, que possibilitam a correta utilização desses materiais, é ainda uma potente ferramenta para o estudo da dinâmica molecular e dos processos de transições que neles ocorrem.⁽¹⁵⁾

De acordo com a espectroscopia de impedância elétrica um sistema dielétrico, entre as placas de um capacitor, é submetido a um potencial senoidal $V(t)$. A resposta do sistema, o qual depende das suas características dielétricas, é detectada na forma de uma corrente elétrica senoidal $I(t)$ com mesma frequência da onda do potencial de excitação, mas com diferente ângulo de fase causado pelos processos de relaxação dielétrica. A impedância, Z , do sistema é definida como a razão entre o potencial de excitação $V(t)$ e a resposta em corrente $I(t)$. As análises dos dados são feitos em termos de resistência e capacitância dos sistemas. Os modelos do comportamento dielétrico são baseados em combinações em série ou paralelo de

resistências (R) ou capacitâncias (C). Um circuito paralelo R-C representa um modelo adequado da resposta dielétrica dos materiais estudados. A impedância Z pode ser representada em termos das componentes real (Z') e imaginária (Z'')

$$Z = Z' - jZ'' \quad (\text{Eq.36})$$

$$Z' = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} \quad (\text{Eq.37}) \quad Z'' = \frac{\omega C R^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2} \quad (\text{Eq.38})$$

Onde $\omega = 2\pi f$ e $j = \sqrt{-1}$

A análise quantitativa de R e C pode ser realizada por diferentes representações da impedância, como os diagramas de Nyquist e Bode. Todos os valores de resistência (R) e capacitância (C) obtidos neste trabalho foram normalizados pela constante de célula $K = S/L$ de cada amostra, como mostrado anteriormente no tópico 3.7.3. Neste caso, a resistência é chamada de resistividade como mostra a equação 39:

$$\rho = R.K \quad (\text{Eq.39})$$

O diagrama de Nyquist é baseado na representação da componente imaginária da impedância complexa (Z'') em função da componente real (Z'). Um arco capacitivo é obtido medindo-se a impedância do material em uma extensa faixa de frequências. Cada ponto do arco obtido corresponde a um valor de impedância real (Z') e imaginária (Z'') em uma dada frequência. O valor da resistividade é obtido a partir da intersecção do arco capacitivo com o eixo Z'. Já o valor da capacitância é determinado a partir do diagrama de Nyquist usando a equação 40:

$$C = \frac{1}{2\pi f_{z''_{\max}} R} \quad (\text{Eq.40})$$

A Figura 35 mostra os diagramas de Nyquist obtidos para os polímeros sintetizados a partir dos sistemas (a) EME/CH/2-MI (exp.6-Tab.XII) e (b) EME/THFTA/2-MI (exp.23-Tab.XII). Os polímeros obtidos apresentaram semicírculos bem definidos, ou seja, possuem propriedades resistivas e capacitivas. Como pode ser observado, a presença de uma dupla

ligação no anel cíclico do anidrido cis-1,2,3,6-tetrahidroftálico, provocou um aumento no valor da resistividade, ou seja, o diâmetro do arco capacitivo foi aumentado. Os valores de resistividade para as amostras (a) $x_{\text{EME}} = 0,33$, $x_{\text{CH}} = 0,67$ e $x_{2\text{-MI}} = 0,0010$ e (b) $x_{\text{EME}} = 0,33$, $x_{\text{THFTA}} = 0,67$ e $x_{2\text{-MI}} = 0,0010$ foram, respectivamente, $2,66 \cdot 10^7$ e $9,7 \cdot 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ e de capacitância $1,58 \cdot 10^{-10}$ e $2,9 \cdot 10^{-11} \text{F/cm}$.

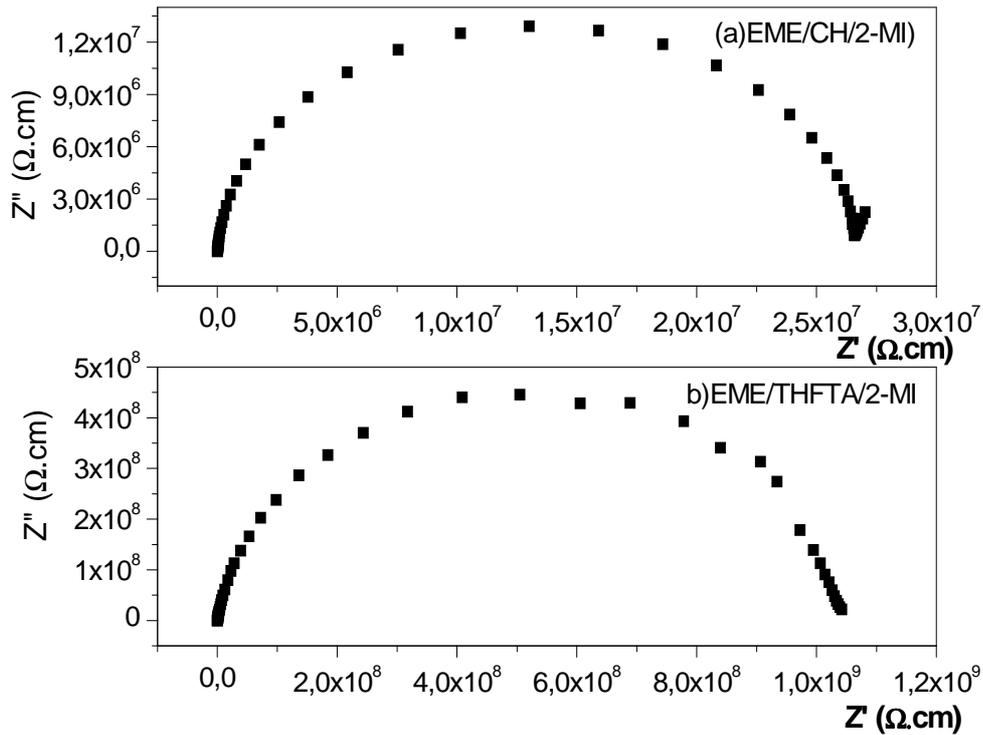


Figura 35. Diagrama de Nyquist referentes aos polímeros obtidos a partir do sistema (a) $x_{\text{EME}} = 0,33$, $x_{\text{CH}} = 0,67$, $x_{2\text{-MI}} = 0,0010$ e (b) $x_{\text{EME}} = 0,33$, $x_{\text{THFTA}} = 0,67$ e $x_{2\text{-MI}} = 0,0010$.

Diagramas de Bode são baseados na representação do módulo da impedância complexa $|Z|$, onde $|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}$ em função do logaritmo da frequência.⁽¹⁵⁾ A linha horizontal independente da frequência corresponde à resistência do material, enquanto que a reta com inclinação próxima a -1 corresponde à capacitância. Nesse tipo de diagrama o valor da resistividade (ρ) é obtido a partir da intersecção do prolongamento da linha horizontal independente da frequência, em baixas frequências, com o $|Z|$. Já o valor da capacitância é determinado a partir da equação 41. Onde a impedância Z é lida no prolongamento da reta com a inclinação próxima a -1 no ponto onde $\log f = 0$, isto é, $f = 1 \text{ Hz}$.

$$C = \frac{1}{2\pi Z} \quad (\text{Eq.41})$$

A Figura 36 apresenta os diagramas de Bode obtidos para os polímeros sintetizados a partir dos sistemas (a)-EME/CH/2-MI (exp.6-Tab.XII) e (b)- EME/THFTA/2-MI (exp.23-Tab.XII). Na faixa de frequência utilizada neste estudo, os polímeros sintetizados apresentaram um comportamento capacitivo em maiores frequências e um comportamento resistivo em frequências menores. Os valores de resistividade para a amostra (a) e (b) foram, respectivamente, $2,66 \cdot 10^7$ e $9,7 \cdot 10^8 \cdot \Omega\text{cm}$ e de capacitância $2,9 \cdot 10^{-11}$ e $1,86 \cdot 10^{-10} \text{F/cm}$.

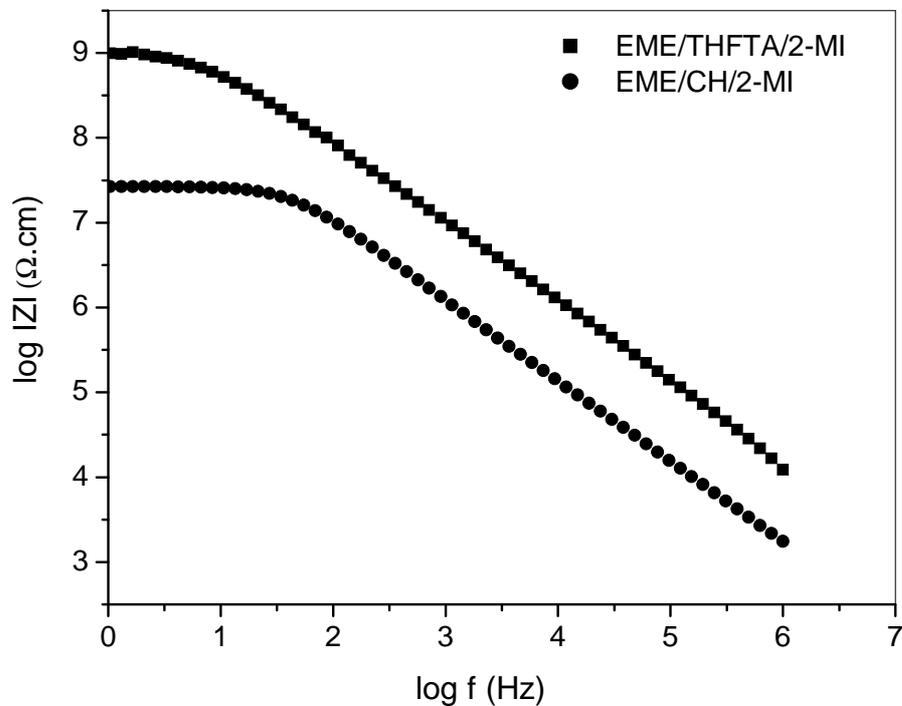


Figura 36. Diagramas de Bode referentes aos polímeros obtidos a partir dos sistemas (●) $x_{\text{EME}}=0,33$, $x_{\text{CH}}=0,67$, $x_{2\text{-MI}}=0,0010$ e (■) $x_{\text{EME}}=0,33$, $x_{\text{THFTA}}=0,67$ e $x_{2\text{-MI}}=0,0010$.

Os maiores valores de resistividade e capacitância obtidos para os polímeros sintetizados a partir do sistema EME/THFTA/2-MI se devem ao maior carácter eletrofílico deste anidrido, que apresenta uma ligação dupla no anel cíclico adjacente ao grupo anidrido.

4.7.1.4. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 37 mostra os termogramas de DSC dos polímeros sintetizados a partir dos sistemas (a) EME/CH/2-MI (exp.6-Tab.XII) e (b) EME/THFTA/2-MI (exp.23-Tab.XII). Os polímeros foram aquecidos de -80 a 150 °C, com taxa de aquecimento de 20 °C/min. Observou-se para os polímeros obtidos a partir do sistema EME/CH/2-MI (Fig. 37a) uma transição vítrea (T_g) em aproximadamente -9 °C e para os polímeros obtidos a partir do sistema EME/THFTA/2-MI (Fig. 37b) observou-se uma transição vítrea em -36,12 °C seguido por dois picos endotérmicos em 12,83 °C e 70,30 °C. Estes picos endotérmicos devem estar relacionados a uma transição sólido-líquido.^(48,49)

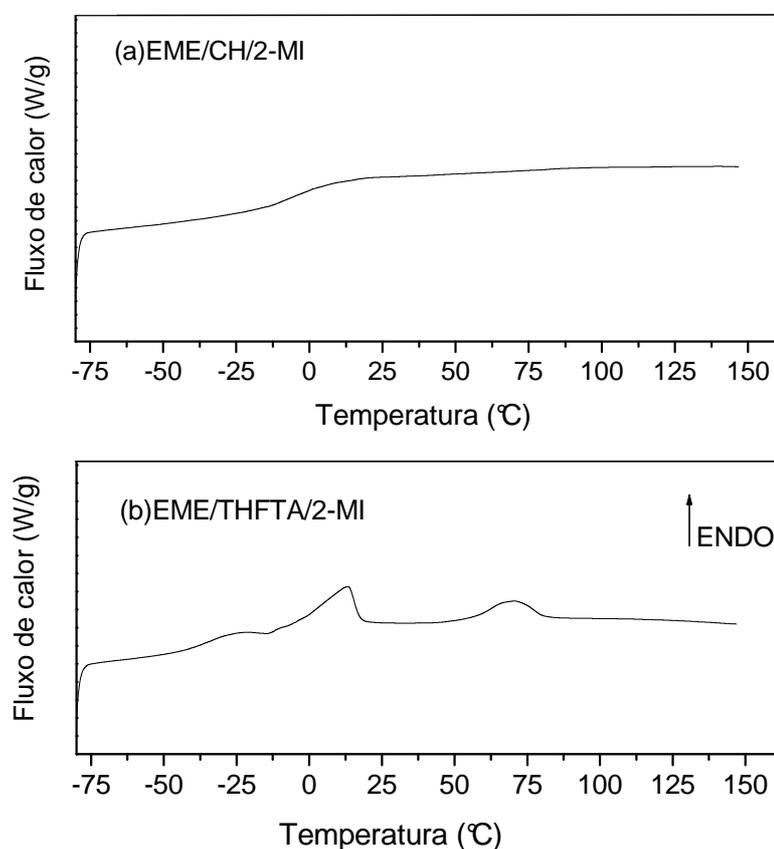


Figura 37. Diagramas de DSC do primeiro e segundo aquecimento dos polímeros sintetizados a partir da polimerização do sistema (a)-EME/CH/2-MI (exp.6-Tab.XII) e (b)-EME/THFTA/2-MI (exp.23-Tab.XII).

4.7.1.5. Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica dos polímeros obtidos a partir do sistema (a) EME/CH/2-MI (exp.6-Tab.XII) e (b) EME/THFTA/2-MI (exp.23-Tab.XII) foi observada pela análise de TGA. A Figura 38 mostra as curvas de TGA para estes materiais.

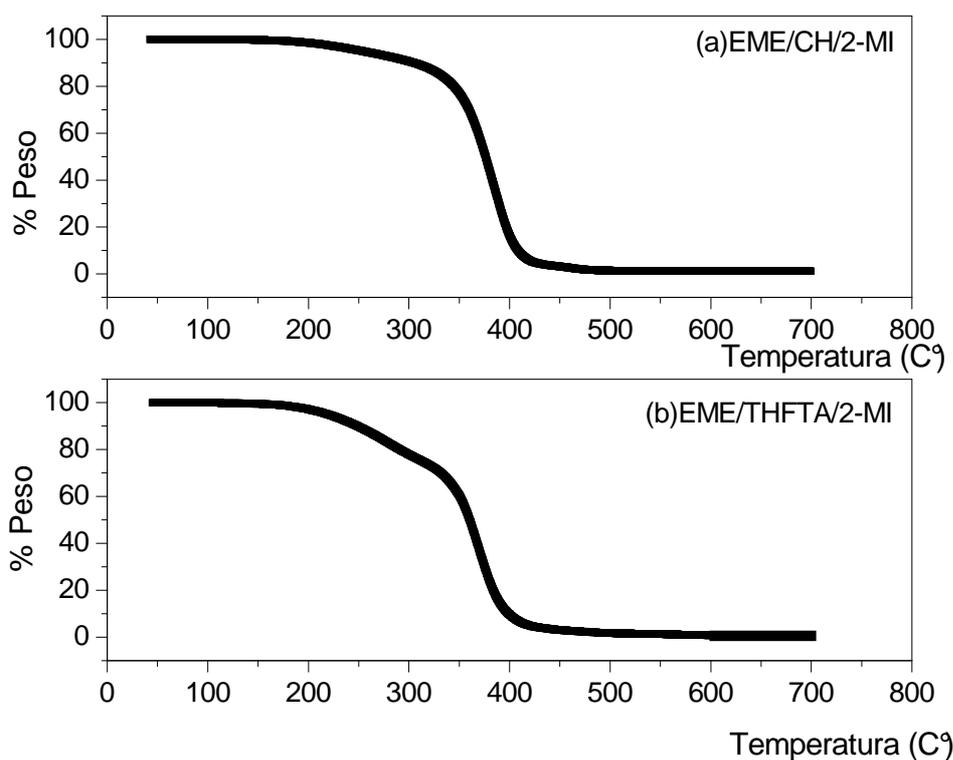


Figura 38. Curvas de TGA dos polímeros sintetizados a partir do sistema (a)-EME/CH/2-MI (exp.6-Tab.XII) e (b)- EME/THFTA/2-MI (exp.23-Tab.XII).

Como pode ser observado na Figura 38, os polímeros sintetizados com os anidridos CH e THFTA apresentaram duas temperaturas de degradação. Esta degradação em duas etapas é típica de polímeros obtidos a partir de derivados de óleos vegetais.^(48,49)

Os polímeros obtidos a partir do sistema EME/CH/2-MI (Fig.38a) apresentaram uma leve degradação em 231,20 °C, seguida pela maior perda de massa em 382,48 °C. Já os polímeros obtidos a partir do sistema EME/THFTA/2-MI (Fig.38b) apresentaram a menor perda de massa na temperatura de 278,26 °C e a maior degradação na temperatura de 369,03°C.

4.7.2. SISTEMA EME/2-MI

Ésteres metílicos epoxidados, provenientes do óleo de linhaça, foram polimerizados com o reagente 2-metilimidazol em condições isotérmicas, na temperatura de 200 °C por um período de 2hs. A reação foi feita sob agitação constante.

A composição dos reagentes utilizada no experimento foi determinada com base no estudo cinético, realizado previamente no aparelho de DSC. Sendo assim, o polímero foi sintetizado utilizando a fração molar de ésteres metílicos epoxidados (x_{EME}) e 2-metilimidazol (x_{2-MI}) definida como sendo a mais próxima da estequiométrica, ou seja, $x_{EME} = 0,50$ e $x_{2-MI} = 0,50$. A análise de GPC mostrou que o polímero sintetizado apresentou um valor máximo de $M_n = 4.286$ Daltons, de $M_w = 4.600$ Daltons e índice de polidispersão (M_w/M_n) de 1,07.

Para avaliar as propriedades elétricas do material obtido foram utilizados diagramas de Nyquist (Figura 39a) e Bode (Figura 39b).

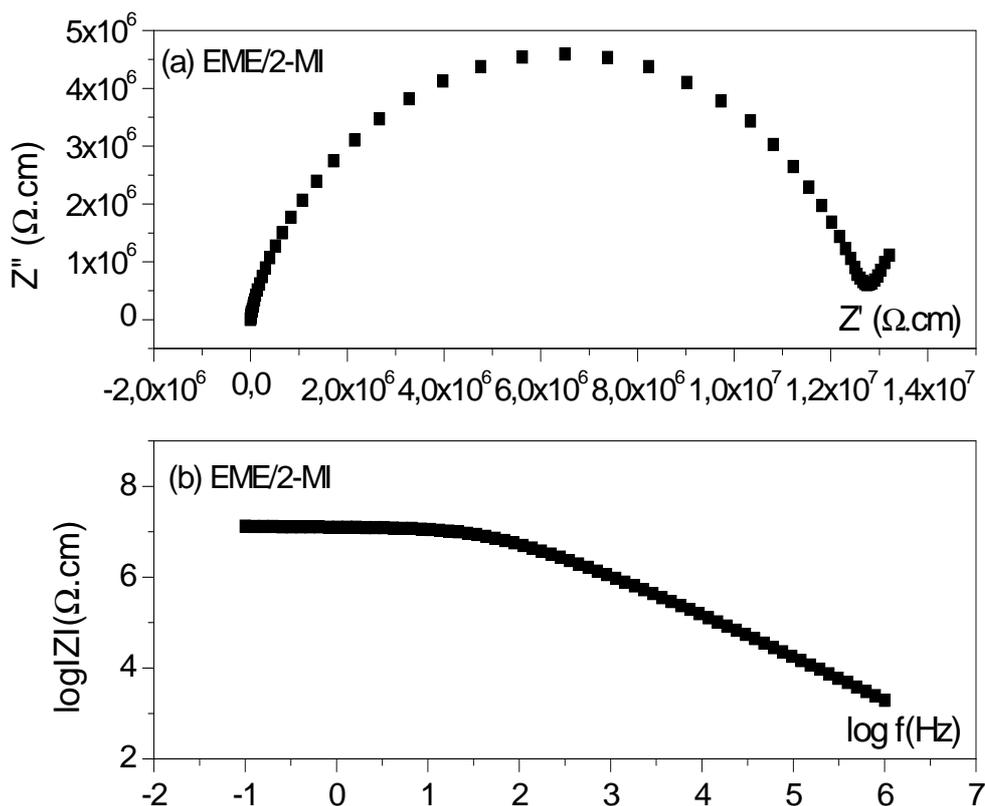


Figura 39. Diagramas de Nyquist (a) e Bode (b) referentes aos polímeros sintetizados a partir do sistema EME/2-MI (exp.5-Tab.XI) em condições isotérmicas.

O diagrama de Nyquist obtido para o polímero sintetizado a partir do sistema EME/2-MI (Figura 39a) apresentou um semicírculo bem definido, o que indica que o material

apresenta propriedades resistivas e capacitivas. O valor de resistividade calculado foi de $1,28 \cdot 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ e de capacitância de $9,14 \cdot 10^{-10} \text{ F/cm}$. O diagrama de Bode, mostrado na Figura 39b, mostra que o polímero sintetizado apresentou, dentro da faixa frequência utilizada neste estudo, um comportamento capacitivo na faixa de maiores frequências e um comportamento resistivo em frequências menores. O valor de resistividade calculado foi de $1,26 \cdot 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ e de capacitância de $1,82 \cdot 10^{-10} \text{ F/cm}$.

A estrutura molecular do polímero foi analisada pela técnica de ressonância magnética nuclear de RMN ^1H e RMN ^{13}C , cujos espectros são mostrados nas Figuras 40 e 41, respectivamente.

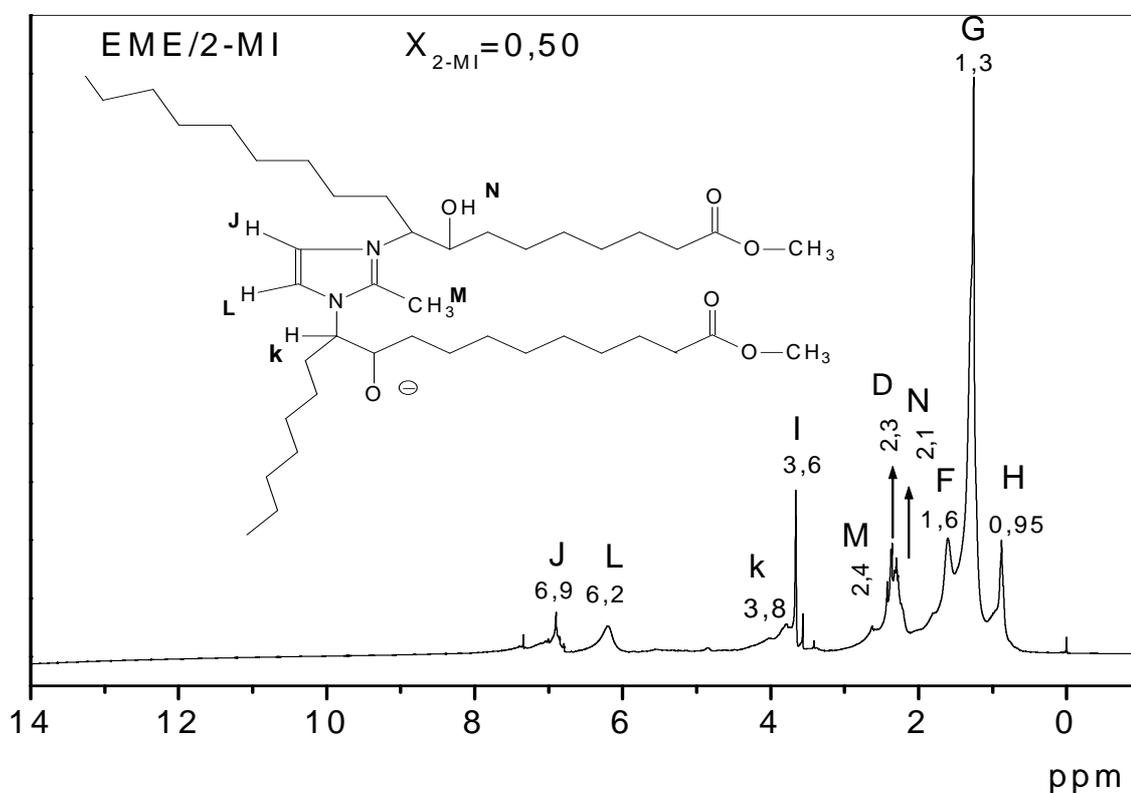


Figura 40. Espectro de RMN ^1H do polímero obtido a partir da polimerização do sistema EME/2-MI (exp.5-Tab.XI) em condições isotérmicas.

No espectro de RMN de ^1H apresentado na Figura 40 observa-se para o produto obtido a partir da polimerização do sistema EME/2-MI (exp.5 Tab.VIII) o desaparecimento dos picos entre $\delta = 2,9-3,1$ ppm referentes aos hidrogênios dos grupos oxirânicos, indicando que ocorreu a abertura de todos os anéis epóxidos presentes na cadeia dos EME. Observam-se também o desaparecimento do sinal em $\delta = 1,5$ ppm referente aos hidrogênios vicinais ao grupo oxirânico. O sinal em $\delta = 0,95$ ppm (pico H) refere-se aos hidrogênios do grupos

metila (-CH₃) terminais, presentes nas cadeias dos ácidos graxos. Os sinais em $\delta = 1,3, 1,6$ e $2,3$ ppm são os mesmos observados nas cadeias dos ésteres metílicos (Figura 12) e estão relacionados aos hidrogênios dos grupos (-CH₂) internos da cadeia (picos E, F e G). O sinal em $\delta = 2,4$ ppm (pico M) refere-se aos hidrogênios do grupo metil do composto imidazolium, conforme demonstrado na estrutura da Figura 40. O sinal em $\delta = 2,1$ ppm (N) refere-se as hidroxilas formadas a partir da abertura do anel epóxi com o H proveniente do imidazolium, conforme mecanismo demonstrado na página 46. Em $\delta = 3,6$ ppm observam-se os hidrogênios dos grupos (-CH₃) do grupamento éster, como observado nos espectros dos ésteres metílicos (Figura 12). Entre $\delta = 3,8-4,1$ ppm (pico K) aparecem os hidrogênios da nova ligação formada carbono nitrogênio (N-CH). O sinal em $\delta = 6,2$ ppm (pico L) e o sinal em $\delta = 6,9$ ppm (pico J) referem-se aos hidrogênios da ligação H₂C=CH₂ do anel do imidazol. O desaparecimento do sinal do H ligado ao nitrogênio do composto imidazol (N-H), que geralmente aparece em $\delta = 12,0$ ppm, comprova o seu deslocamento e a formação de OH, conforme mecanismo mostrado anteriormente no Esquema 3a.

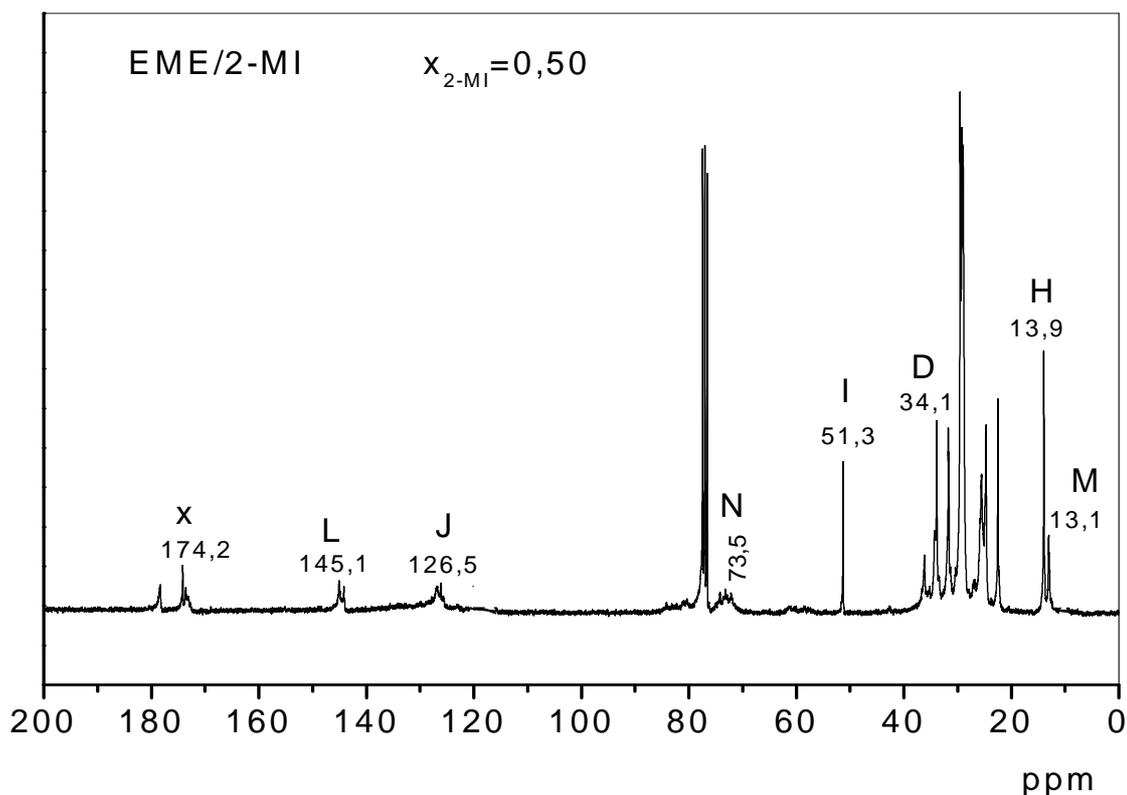


Figura 41. Espectro de RMN ¹³C do polímero obtido a partir da polimerização do sistema EME/2-MI (exp.5-Tab.XI) em condições isotérmicas.

No espectro de RMN de ^{13}C apresentado na Figura 41 observa-se para o produto obtido a partir da polimerização do sistema EME/2-MI o completo desaparecimento dos sinais entre $\delta = 53$ e 57 ppm referentes aos carbonos de grupos epóxi, confirmando que realmente houve a abertura do anel. O sinal em $\delta = 13,9$ ppm (pico H) refere-se aos carbonos dos grupos metilas terminais presentes nas cadeias dos ácidos graxos e o sinal em $\delta = 13,1$ ppm (pico M) refere-se aos carbonos do grupo metila substituinte do imidazol. Os sinais entre $\delta = 21-34$ ppm são referentes os carbonos de grupos ($-\text{CH}_2$) internos da cadeia e o sinal em $\delta = 51,3$ ppm (pico I) refere-se aos carbonos de grupos ($-\text{CH}_3$) ligados ao grupamento éster, o qual pode ser observado nos espectro dos EM e dos EME. O sinal em $\delta = 73,5$ ppm (pico N) refere-se aos carbonos dos grupos ($-\text{CH}$) ligados à hidroxila ($\text{HC}-\text{OH}$). O sinal em $\delta = 126,5$ ppm (pico J) refere-se aos carbonos da ligação $\text{C}=\text{C}$ do anel do imidazol e o sinal em $\delta = 145,1$ ppm (pico L) refere-se ao carbono do anel imidazol que tem como substituinte o grupo metil $\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$. O pico em $\delta = 174,62$ ppm (pico X) é devido ao carbono do grupo éster do final das cadeias de ésteres de ácidos graxos.

O termograma de DSC resultante da análise do polímero encontra-se na Figura 42. O polímero foi submetido a um programa de aquecimento de -80 a 120 $^{\circ}\text{C}$, com taxa de aquecimento de 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

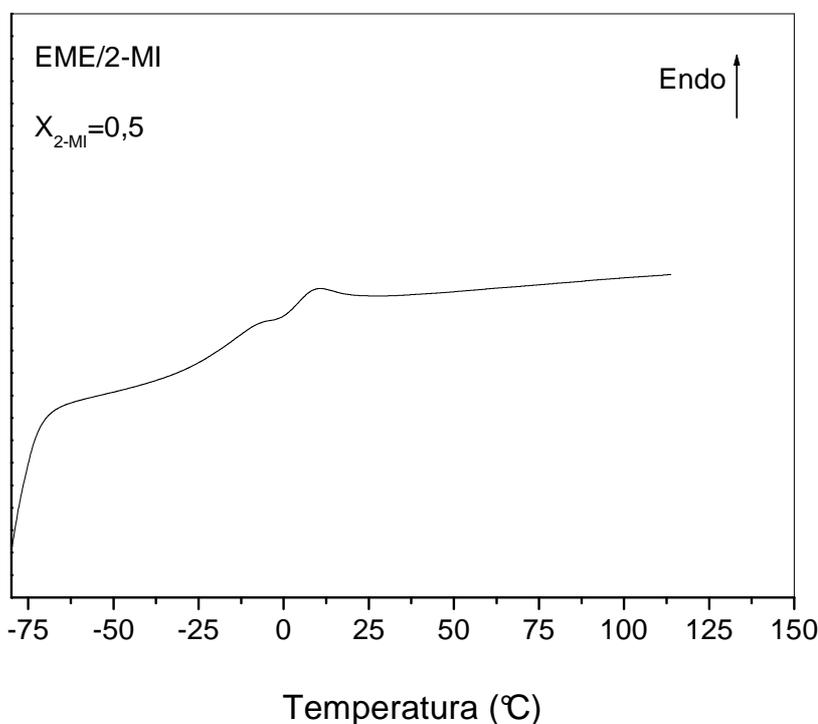


Figura 42. Termograma de DSC do polímero sintetizado a partir do sistema EME/2-MI (exp.5-Tab.XI) em condições isotérmicas.

A Figura 42 mostra que o polímero sintetizado a partir do sistema EME/2-MI apresentou uma transição vítrea em $-14,34\text{ }^{\circ}\text{C}$ seguida por um pico endotérmico em $9,82\text{ }^{\circ}\text{C}$. Este pico endotérmico, como já foi dito anteriormente, deve estar relacionado a uma transição sólido-líquido.⁽⁴⁸⁾

A estabilidade térmica dos polímeros obtidos foi observada pela análise de TGA e a curva resultante da análise é mostrada na Figura 43.

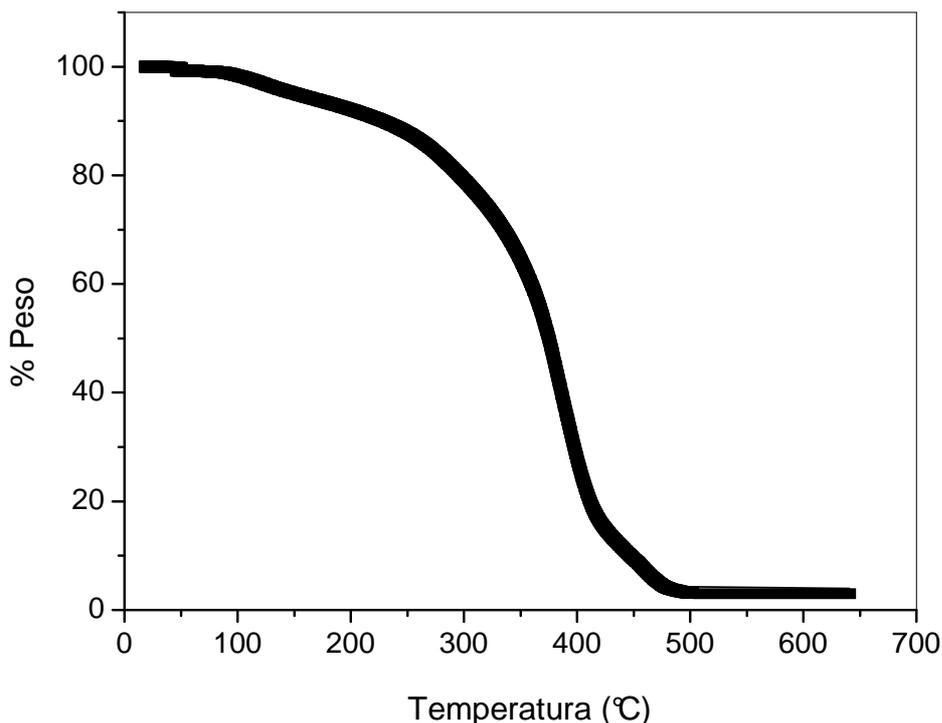


Figura 43. Curva de TGA do polímero sintetizado a partir do sistema EME/2-MI (exp.5-Tab.XI) em condições isotérmicas.

Como pode ser observado na Figura 43, o polímero sintetizado a partir do sistema EME/2-MI apresentou duas temperaturas de degradação. Esta degradação em duas etapas, como já foi dito anteriormente, é típica de polímeros obtidos a partir de derivados de óleos vegetais.^(33,34) A primeira temperatura de degradação apresentada por este polímero foi em $116,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (menor) e a segunda e maior perda de massa foi na temperatura de $383,37\text{ }^{\circ}\text{C}$.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram produzidos materiais poliméricos a partir de ésteres metílicos epoxidados, obtidos na forma de biodiesel via metodologia TDSP a partir do óleo de linhaça. Os ésteres metílicos foram epoxidados com ácido per fórmico gerado in situ. Os epóxidos produzidos foram polimerizados com três diferentes anidridos cíclicos: cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico (CH), cis-1,2,3,6-tetrahidroftálico (THFTA) e ftálico (FTA) na presença dos iniciadores 2-metilimidazol (2-MI) ou trietilamina (TEA) e com o reagente 2-MI agindo como agente co-reativo.

A técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi utilizada com sucesso no estudo do processo de polimerização dos diferentes sistemas estudados, permitindo a determinação dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos.

A entalpia máxima (ΔH_{\max}) de polimerização foi fornecida pelo sistema EME/THFTA/2-MI quando a fração molar de EME utilizada foi igual a 0,33 ($\Delta H_{\max} = 233,0$ J/g) e por este motivo esta fração molar foi definida como sendo a composição mais próxima da estequiométrica. Pela comparação dos valores de entalpia observou-se que o reagente 2-MI apresenta maior reatividade que a TEA, sob as mesmas condições reacionais.

Observou-se também, que a estrutura dos anidridos influenciou nos parâmetros termodinâmicos das reações de polimerização dos EME com o iniciador 2-MI. O comportamento observado foi o seguinte: $\Delta H_{\text{FTA}} < \Delta H_{\text{THFTA}} < \Delta H_{\text{CH}}$. O menor valor de entalpia fornecido pelo uso do anidrido FTA pode estar associado à rigidez do segmento diéster formado, que inclui ligações duplas no caso do anidrido FTA e ligações simples para os demais anidridos. Esta rigidez reduz os movimentos moleculares durante a polimerização dificultando a reação com outros grupos epóxidos obtendo desta forma menores valores de entalpia e conversão.

Os procedimentos de polimerização dos sistemas EME/THFTA/2-MI e EME/CH/2-MI, realizados no DSC em condições dinâmicas, foram reproduzidos com sucesso em condições isotérmicas na estufa. Isto pôde ser comprovado através das análises de RMN de ^1H e ^{13}C que mostraram o completo desaparecimento dos sinais referentes aos grupos epóxi e o surgimento de novos sinais referentes a novas estruturas. Por outro lado, não foi possível reproduzir a polimerização do sistema EME/FTA/2-MI em condições isotérmicas, como pôde ser comprovado pela análise de RMN de ^1H e ^{13}C , onde observou-se uma grande quantidade de anidrido FTA não reagido no produto final.

Para o sistema EME/CH/2-MI observou-se que os polímeros que apresentaram maiores valores de Mw foram aqueles sintetizados com menores quantidades do iniciador 2-MI ($x_{2\text{-MI}} = 0,0010$). Para o sistema EME/CH/TEA observou-se um aumento nos valores de Mw com o aumento da quantidade do iniciador TEA na reação. O maior valor de Mw foi obtido quando foi utilizada a fração molar de TEA (x_{TEA}) de 0,080. A polimerização dos EME com o anidrido CH resultou em polímeros com maiores valores de Mw quando foi utilizado como iniciador o reagente 2-MI, produzindo um valor de Mw de 280,00 Daltons. Sob as mesmas condições de temperatura (215°C) e tempo de reação (120min), o polímero sintetizado a partir do sistema EME/CH/TEA apresentou um valor de Mw de 167,000 Daltons. Os polímeros sintetizados apresentaram características dielétricas típicas de materiais isolantes.

O estudo cinético, realizado no DCS, mostrou que a entalpia máxima (ΔH_{max}) de polimerização foi fornecida pelo sistema EME/2-MI quando a fração molar de 2-MI utilizada foi igual a 0,50 e por este motivo esta fração molar foi definida como sendo a composição mais próxima da estequiométrica. O procedimento de polimerização do sistema EME/2-MI realizados no DSC em condições dinâmicas, foi reproduzido em condições isotérmicas na estufa, conforme as análises de RMN de ^1H e ^{13}C . As análises de impedância mostraram que o material sintetizado apresentou características típicas de materiais isolantes.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] Meier, MAR; Metzger, JO; Schubert, US. Chemical Society Reviews, 2007, 36, 1788.
- [2] Dyer, JM; Stymne, S; Green, AG; Carlsson, AS. The Plant Journal, 2008, 54, 640.
- [3] Guner, FS; Yagci, Y; Erciyas, AT. Progress in Polymer Science, 2006, 31(7), 633.
- [4] Sharma, V; Kundu, PP. Progress in Polymer Science, 2006, 31(11), 983.
- [5] Li, F; Hanson, MV; Larock, RC. Polymer, 2001, 42, 1567.
- [6] Mielewski, DF; Flanigan, CM; Perry, C; Zaluzec, MJ; Killgoar, PC. Industrial Biotechnology, 2005, 32.
- [7] Machado, AMR; Sangiorgio, CL; Braga, JV; do Carmo, L. Educação e Tecnologia, 2006,11(2), 51.
- [8] Pimentel, AS; Arbilla, G. Química Nova, 1998, 21(3), 263.
- [9] Samuelsson, J; Sundell, PE; Johansson, M. Progress in Organic Coatings, 2004, 50, 93.
- [10] Singh, SP; Singh, D. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2010, 14(1), 200.
- [11] Vianni, R; Braz, R. Química Nova, 1996, 19(4), 400.
- [12] Meher, LC; Vidya, SD; Naik, SN. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2006, 10, 248.
- [13] Samios, D; Martini, DD; Pedrotti, F; Nicolau, A; Reiznautt, QB.; Dalcin, FM. Fuel Processing Technology, 2009, 90(4), 599.
- [14] Leung, DYC; Wu, X; Leung, MKH. Applied Energy, 2010, 87(4), 1083.
- [15] Nicolau, A. Propriedades dielétricas de sistemas epóxi-anidrido com diferentes composições. Porto Alegre, 2005, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio grande do Sul (UFRGS).
- [16] Schneebeli, ST; Hall, ML; Breslow, R. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(11), 3965.
- [17] Campanella, A; Baltanás, MA; Capel-Sanchez, MC; Campos-Martin, JM; Fierro, JLG. Green Chemistry, 2004, 6(7), 330.
- [18] Schneider, RDS; Lara, LRS; Bitencourt, TB. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2009, 20(8),1473.
- [19] Orellana-Coca, C; Billakanti, JM; Mattiasson, B. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 2007, 44(3-4),133.
- [20] Rios, LA; Weckes, P; Shuster, H; Hoelderich, WF. Journal of Catalysis, 2005, 232, 19.
- [21] Li, HQ; Zeng, XR; Wu, WQ. Journal of Elastomers and Plastics, 2008, 40, 317.

- [22] Campanella, A; Rustoy, E; Baldessari. *Bioresource Technology*, 2010,101(1), 245.
- [23] Galia, M; de Espinosa, LM; Ronda, JC. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2010, 112(1), 87.
- [24] Miyagawa, H; Misra, M; Drzal, LT; Mohanty, A. *Journal of Polymers and the Environment*, 2005, 13(2), 87.
- [25] Jin, FL; Park, SJ. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2007, 13(5), 808.
- [26] Ahmad, S; Naqvi, F; Sharmin, E; Verma, K.L. *Progress in Organic Coatings*, 2006, 55(3), 268.
- [26] Mauldin, TC; Haman, K; Sheng, X. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, 2008, 46(20), 6851.
- [27] Chen, DZ; He, PS; Pan, LJ. *Polymer Testing*, 2003, 22, 689.
- [28] Li, G; Huang, ZB; Li, P. *Thermochimica Acta*, 2010, 497(1-2), 27.
- [29] Samios, D; Castiglia, S; Da Silveira, NP; Stassen, H. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1995, 33(13), 1857.
- [30] Khanna, YP; Taylor, TJ. *Polymer Engineering and Science*, 1987, 27, 764.
- [31] Boquillon, N; Fringant, C. *Polymer*, 2000, 41(24), 8603.
- [32] Dutta, N; Karak, N; Dolui, SK. *Progress in Organic Coatings*, 2004, 49, 146.
- [33] Petzhold, CL; Gerbase, AE; Costa, APO. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2002, 79(8), 797.
- [34] Bakare, O; Pavithran, C; Okieimen, FE; Pillai, CKS. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 100, 3748.
- [35] Kundu, PP; Sharma, V. *Polymer Testing*, 2008, 27, 916.
- [36] Akram, D; Sharmin, E; Ahmad, S. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 116(1), 499.
- [37] Zafar, F; Ashraf, SM; Ahmad, S. *Reactive & Functional Polymers*, 2007, 67, 928.
- [38] Sharmin, E; Alam, MS; Philip, RK. *Progress in Organic Coatings*, 2010, 67(2), 170.
- [39] Kundu, PP; Larock, RC. *Progress in Organic Coatings*, 2009, 65(1), 10.
- [40] Jin, FL; Park, SJ. *Polymer International*, 2008, 57, 577.
- [41] Ray, SS; Bousmina, M. *Progress in Materials Science*, 2005, 50, 962.
- [42] Tsujimoto, T; Uyama, H; Kobayashi, S. *Macromolecular Rapid Communications*, 2003, 24(12), 711.
- [43] Miyagawa, H; Misra, M; Drzal, LT. *Polymer Engineering and Science*, 2005, 45, 487.
- [44] Liu, ZS; Erhan, SZ; Calvert, PD. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 93(1), 356.

- [45] Chandrashekhara, K; Sundararaman, S; Flanigan, V; Kapila, S. *Materials Science and Engineering A*, 2005, 412, 2.
- [46] Uyama, H; Kubawara, M; Tsujimoto, T; Nakano, M; Usuki, A; Kobayashi, S; *Macromolecular Bioscience*, 2004, 4, 354.
- [47] Jin, F; Park, S. *Materials Science and Engineering A*, 2008, 478, 402.
- [48] Nicolau, A; Mariath, RM; Samios, D. *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems*, 2009, 29(2), 452.
- [49] Reiznautt, QB; Garcia, ITS; Samios, D. *Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications*, 2009, 29(7), 2302.
- [50] Martini, DD; Braga, BA; Samios, D. *Polymer*, 2009, 50(13), 2919.
- [51] Turatti, JM. *Óleos & Grãos*, 2000, 56, 20.
- [52] Gan, LH; Goh, SH; Ooi, KS. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1992, 69(4), 347.
- [53] Campanella, A; Baltanás, MA. *Chemical Engineering and Processing*, 2007, 46(3), 210.
- [54] Silverstein RM; Webster FX; Kiemle, DJ. *Identificação Espectrométrica de compostos orgânicos*. Editora LTC, 2006, 7^{ed}, pag.123-198.
- [55] Silverstein RM; Webster FX; Kiemle, DJ. *Identificação Espectrométrica de compostos orgânicos*. Editora LTC, 2006, 7^{ed}, pág 70.
- [56] JR, Sebastião V. Canevarolo. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. Editora ArtLiber, 2004.
- [57] Brown, ME. *Introduction to Thermal Analysis Thechiques and applications*, London, Chapman & Hall, 1998, 211.
- [58] *Thermal Characterization of Polymeric Materials* - Editado por Edith A. Turi, Academic Press, 2^aed, volume 1, 1997, Califórnia USA.
- [59] Lucas, EF; Soares, BG; Monteiro, E. *Caracterização de Polímeros: determinação do peso molecular e análise térmica*, Rio de Janeiro, e-paper, 2001, 355.
- [60] Yamaki, SB; Pedroso, AG; Atvars, TDZ. *Química Nova*, 2002, 25(2), 330.
- [61] deMiranda. MIG. *Reticulação de sistemas epóxi: avaliação de métodos cinéticos e caracterização*, Porto Alegre, 1998, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio grande do Sul (UFRGS).
- [62] Kissinger, HE. *Analytical Chemistry*, 1957, 29(11), 1702.
- [63] Ozawa, TJ. *Chem. Anal*, 1970, 2, 301.
- [64] deMiranda, MIG; Samios, D, Bica, CID. *Polymer*, 1997, 38(19), 4843.

- [65] Barrett, KEJ. *Journal of Applied Polymer Science*, 1967, 11, 1617.
- [66] Miyake, Y; Yokomizo, K; Matsuzaki, N. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1998, 75(9), 1091.
- [67] Aerts, HAJ; Sels, BFE; Jacobs, PA. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2005, 82(6), 409.
- [68] Gerbase, AE; Gregório, JR; Martinelli, M; Brasil, MC. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2002, 79, 179.
- [69] Nicolau, A. Polímeros obtidos a partir do ácido oleico: obtenção e caracterização físico-química no estado sólido e em solução. Porto Alegre 2009, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio grande do Sul (UFRGS).
- [70] Reiznautt, QB. Oligômeros de ésteres e poliésteres derivados de epóxi-ésteres do óleo de girassol: preparação e caracterização físico-química; Porto Alegre 2008, Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio grande do Sul (UFRGS).
- [71] Lin, B; Yang, LT; Dai, HH; Yi, AH. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2008, 85(2), 113.
- [72] Ito, M; Hata, H; Kamagata, K. *Journal of Applied Polymer Science*, 1987, 33, 1043.
- [73] Omrani, A; Simon, LC; Rostami, AA; Ghaemy, M. *Thermochimica Acta*, 2008, 468, 39.
- [74] Ooi, SK; Cook, WD; Simon, GP. *Polymer*, 2000, 41, 3639.
- [75] Barton, JM; Shepherd, PM. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1975, 176, 919.
- [76] Jisova, V. *Journal of Applied Polymer Science*, 1987, 34, 2547.
- [77] Farkas, A; Strohm, PF. *Journal of Applied Polymer Science*, 1968, 12, 159.
- [78] Berger, J; Lohse, F. *Journal of Applied Polymer Science*, 1985, 30, 531.
- [79] Ghaemy, M; Sadjady, S. *Iranian Polymer Journal*, 2006, 15(2), 103.
- [80] Chang, SS. *Journal of Thermal Analysis*, 1988, 34, 135.
- [81] Fisher, RF. *Journal Polymer Science*, 1960, 44, 155.
- [82] Shecheter, L; Wynstra, J;. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1956, 48, 94.
- [83] Fisch, W; Hofmann, W. *Journal of Applied Chemistry*, 1956, 6, 429.
- [84] Tanaka, Y; Kakiuchi, H. *Journal of Polymer Science Part A*, 1964, 2, 3405.
- [85] Feltzin, J; Barsh, MK. *Journal of Macromolecular Science, Pure and Applied Chemistry* 1969, 3, 261.
- [86] Matejka, L; Lovy, J; Pokorni, S; Bouchol, KJ. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 1983, 21, 2873.
- [87] deMiranda, MIG, Samios, D, Tomedi, C, Bica, CID. *Polymer*, 1997, 38(5), 1017

- [88] Boey, FYC; Qiang, W. *Polymer*, 2000, 41, 2081.
- [89] Yilgor, I; Yilgor, E; Banthia, AK. *Polymer Bulletin*, 1981, 4(6), 323.
- [90] Gonis, J; Simon, GP;. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, 72(11), 1479.
- [91] Ooi , SK; Cook ,WD; Such, CH; SimonGP. *Polymer*, 2000, 41, 3639.