

Revista da Graduação

Vol. 4

No. 1

2011

14

Seção: FACULDADE DE ENGENHARIA

Título: Estudo das propriedades de polímeros
obtidos a partir de derivados de óleo vegetal por
técnicas de espalhamento de luz

Autor: Rúbia Martignago Mariath

Este trabalho está publicado na Revista da Graduação.

ISSN 1983-1374

<http://revistaseletronicas.pucrs.br/ojs/index.php/graduacao/article/view/8686/6136>

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE POLÍMEROS OBTIDOS A PARTIR DE DERIVADOS DE ÓLEO VEGETAL POR TÉCNICAS DE ESPALHAMENTO DE LUZ

Rúbia Martignago Mariath*

RESUMO

O aumento do preço do petróleo e a redução das reservas têm aumentado a busca por fontes naturais e renováveis para a produção de polímeros. Dentro desse contexto, óleos vegetais e seus derivados representam uma alternativa para a produção de materiais poliméricos, pois são menos agressivos ao meio ambiente, devido ao fato de serem biodegradáveis, e de baixo custo. No presente trabalho, o ácido oleico (AO) e seu metil-éster, o oleato de metila (OM), foram utilizados para a produção de poliésteres lineares. O éster foi obtido através da esterificação do ácido oleico com metanol. As insaturações do ácido oleico e do oleato de metila foram epoxidadas com ácido perfórmico gerado *in situ*. O ácido oleico (AOE) e oleato de metila (OME) epoxidados foram polimerizados com o anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxilato (CH), usado como agente de cura e trietilamina (TEA) como iniciador da reação. Em algumas reações uma pequena quantidade da resina 1,4-butanodiol diglicidil éter (BDGE) foi adicionada, objetivando um aumento da massa molecular (M_w). A estrutura química dos intermediários epoxidílicos e dos poliésteres foi caracterizada através das técnicas de ressonância nuclear magnética (RMN). De acordo com as técnicas de espalhamento de luz estático (SLS) e dinâmico (DLS) os poliésteres obtidos a partir do AOE sem BDGE são caracterizados por agregação e M_w aproximadamente $1,98 \times 10^5$ g/mol. A agregação é evidenciada pela presença de dois modos nos experimentos de DLS. As amostras com adição de BDGE tanto para o AOE e OME resultaram em macromoléculas com M_w maior que $1,71 \times 10^5$ g/mol, no entanto nenhuma agregação dessas macromoléculas foi observada.

Palavras Chaves: Poliésteres. Espalhamento de luz. Ácido oléico. Óleos vegetais.

ABSTRACT

The increase in oil prices and reduction of reserves have increased search for natural sources and renewable for the production of polymers. Within this context, vegetable oils and their derivatives represent an alternative for the production of polymeric materials, since they are less harmful to the environment, due to the fact that they are biodegradable, and low cost. Oleic acid (AO) and methyl

* Aluno da Faculdade de Engenharia Química.

oleate (MO) were used to prepare linear polyesters. The ester was obtained by esterification of the oleic acid with methanol. The unsaturation bonds of the AO and MO were epoxidized using performic acid generated in situ. The epoxides of the oleic acid (AOE) and methyl oleate (OME) were polymerized with *cis*-1,2-cyclohexanedicarboxylic anhydride (CH) as cure agent and triethylamine (TEA) as initiator. In some reactions a small amount of 1,4-butanediol diglycidil ether (BDGE) was added. The chemical structure of the epoxide intermediates and polyesters was analyzed by using nuclear magnetic resonance (RMN). According to static light scattering (SLS) and dynamic light scattering (DLS) the polyesters obtained from AOE without BDGE are characterized by aggregation and M_w approximately 1.98×10^5 g/mol. The aggregation is evidenced by the presence of two modes in DLS experiments. The samples with addition of BDGE in the reaction mixtures for both derivatives (AOE and OME) result to macromolecular products with M_w higher than 1.71×10^5 g/mol, however no aggregation is observed.

Keywords: Polyesters. Light scattering. Oleic acid. Vegetable oil.

1. INTRODUÇÃO

O aumento do preço do petróleo e a redução das reservas têm aumentado a busca por fontes naturais e renováveis para a produção de polímeros. Dentro desse contexto, óleos vegetais e seus derivados representam uma alternativa para a produção de materiais poliméricos, pois são menos agressivos ao meio ambiente, devido ao fato de serem biodegradáveis, e de baixo custo.

Os óleos vegetais são constituídos de triglicerídeos de ácidos graxos. Esses ácidos graxos diferem entre si pelo tamanho da cadeia carbônica, número e orientação das ligações duplas. Por exemplo, nos óleos de oliva, girassol e linhaça os ácidos graxos mais abundantes são, respectivamente, o oleico (18 carbonos e 1 insaturação), linoleico (18 carbonos e 2 insaturações) e linolênico (18 carbonos e 3 insaturações). Dessa forma, triglicerídeos de óleos vegetais podem gerar produtos com as mais variadas propriedades, dependendo da distribuição dos diferentes tipos de ácidos graxos.

Para serem utilizados em reações de polimerização os óleos vegetais precisam ter a sua reatividade aumentada através da introdução de novas funcionalidades na molécula. Uma reação química muito utilizada para este propósito é a epoxidação. Os epóxidos são suscetíveis ao processo de polimerização quando submetidos ao calor na presença de um agente de reticulação, normalmente anidridos ou aminas.

Este trabalho está inserido em uma linha de pesquisa do Laboratório de Instrumentação e Dinâmica Molecular (Instituto de Química-UFRGS), na qual biodiesel (metil-ésteres de ácidos graxos) ou ácidos graxos puros são utilizados como substratos de reações de polimerização. O ácido oleico é o principal ácido graxo de óleos como oliva e canola. Como este ácido graxo é mono-insaturado permite a obtenção de polímeros lineares. Neste trabalho o ácido oleico e seu metil-éster, o oleato de metila, foram utilizados para a produção de poliésteres lineares. Sendo assim, o ácido oleico foi primeiramente esterificado com metanol, originando o oleato de metila. As ligações insaturadas do ácido oleico e oleato de metila foram epoxidadas com ácido perfórmico gerado *in situ*. O ácido oleico e oleato de metila epoxidados foram polimerizados com o anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxilato (CH), usado como agente de cura e trietilamina (TEA) como iniciador da reação. Em algumas reações uma pequena quantidade da resina 1,4-butanodiol diglicidil éter (BDGE) foi adicionada, objetivando um aumento da massa molecular.

A caracterização da estrutura química dos intermediários epoxidílicos e poliésteres foi realizada através das técnicas de Ressonância Nuclear Magnética (RMN) de ^1H e ^{13}C . A conversão e seletividade das duplas ligações em anéis epoxidílicos foram determinadas através da análise quantitativa dos espectros de RMN de ^1H . As propriedades em solução dos polímeros foram determinadas através das técnicas de Espalhamento de Luz (LS) Estático (SLS) e Dinâmico (DLS). Essas técnicas permitem a determinação da massa molecular, dimensão e forma da partícula.

A técnica de espalhamento de luz é um método não destrutivo para o estudo de fluidos complexos, incluindo soluções de polímeros e biopolímeros, suspensões coloidais, sistemas micelares e nanopartículas. Essa técnica vem assumindo cada vez mais importância na área de nanotecnologias. Essa potencialidade é devido às dimensões que a espectroscopia de espalhamento de luz é capaz de determinar. Como é uma metodologia que utiliza luz visível como fonte de energia, e ângulos de observação facilmente obtidos, para detecção da luz espalhada, é possível determinar partículas em solução ou suspensão com tamanhos entre 2 nm e 500 nm.¹⁵

1.1. OBJETIVOS

O objetivo principal do presente estudo é produzir e caracterizar poliésteres lineares obtidos a partir do ácido oleico e de seu metil éster, o oleato de metila. O ácido oleico é o principal ácido graxo de óleos como oliva, canola e de outros óleos. Os objetivos específicos do trabalho são:

- Esterificação do ácido oleico com metanol;
- Epoxidação do ácido oleico e do oleato de metila com alta conversão e seletividade;

- Caracterização da estrutura química dos produtos obtidos através das reações de esterificação e epoxidação pelas técnicas de Ressonância Nuclear Magnética (RMN) de ^1H e ^{13}C ;
- Polimerização do ácido oleico epoxidado e oleato de metila epoxidado usando o anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico em presença de trietilamina. Em algumas amostras uma pequena quantidade da resina 1,4-butanodiol diglicidil éter foi adicionada, objetivando um aumento de massa molecular;
- Caracterização da estrutura química dos polímeros obtidos através das técnicas de RMN de ^1H e ^{13}C ;
- Determinação das propriedades em solução dos polímeros através das técnicas de Espalhamento de Luz (LS) Dinâmico (DLS) e Estático (SLS).

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. ÓLEOS VEGETAIS

Os óleos vegetais são constituídos de triglicerídeos, os quais possuem três cadeias de ácidos graxos ligadas ao glicerol (Figura 1).

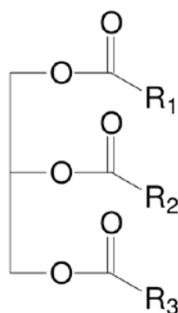


Figura 1: Estrutura química de um triglicerídeo (R1, R2 e R3 representam cadeias de ácidos graxos saturados ou insaturados).¹

Além das diferentes distribuições de insaturações, os ácidos graxos podem ter cadeias saturadas, com ligações triplas, grupos hidroxilas, grupos epóxi, entre outros. A Tabela 1 mostra alguns exemplos.^{2,3}

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

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

2.2. USO DOS ÓLEOS VEGETAIS NA PRODUÇÃO DE POLÍMEROS

Os óleos vegetais são excelentes fontes renováveis para produção de materiais poliméricos. Mas para isso eles precisam ter sua reatividade aumentada introduzindo outras funcionalidades na molécula. A reação de epoxidação no local das ligações insaturadas é muito utilizada. Os polímeros que são formados podem ser reticulados ou não, depende do número de grupos epóxidos que são introduzidos e a posição que se encontram na cadeia de ácido graxo.¹ Alguns tipos de polímeros que podem ser obtidos estão relacionados abaixo.

2.2.1. Óleos Oxipolimerizados

A polimerização oxidativa é um dos métodos mais utilizados na modificação de triglicerídeos. O processo ocorre através da cura do óleo vegetal em presença de oxigênio, chamado polimerização oxidativa ou “secagem oxidativa”. Este processo conduz a formação de um filme sólido, cujas características dependem do teor e do tipo de insaturações existentes no óleo utilizado.^{4,5} A polimerização oxidativa é facilitada através de catalisadores, em sua maioria metais de transição. Os óleos oxidados são bastante utilizados na indústria de tintas.

2.2.2. Poliésteres

2.2.2.1 Resinas alquídicas

Resinas alquídicas são poliésteres modificados com ácidos graxos ou óleos vegetais que têm propriedades importantes: secagem rápida, resistência química e intempéries. As resinas alquídicas podem ser obtidas através de reação em uma ou duas etapas. Na reação em uma etapa as resinas alquídicas são preparadas através de uma policondensação entre ácidos graxos, polióis e um ácido

dibásico ou anidrido. Para que ocorra a reação é necessário um catalisador. A Figura 2 ilustra o processo em duas etapas. De acordo com esta figura, no primeiro estágio ocorre a alcoolização do óleo em presença do polioliol (neste exemplo o polioliol é o glicerol). No segundo estágio ocorre a reação entre a mistura formada no primeiro estágio, mono e diglicérides, e o poliácido ou anidrido.¹

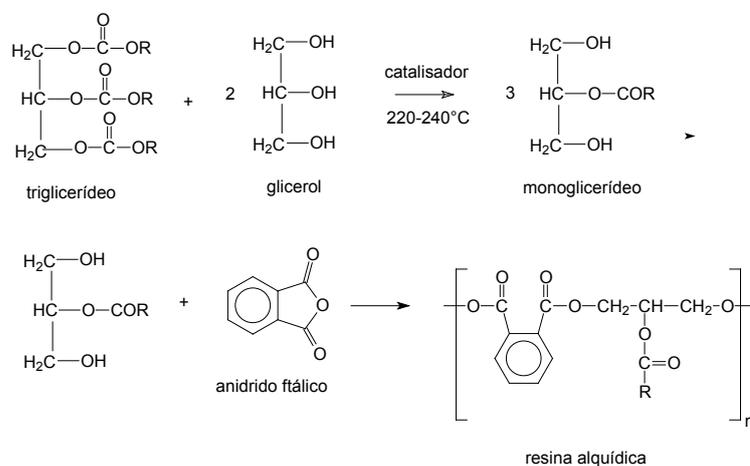


Figura 2: Preparação da resina alquídica¹

A classificação das resinas alquídicas depende do seu comprimento em óleo, ou seja, a porcentagem utilizada deste componente. Elas podem ser: curta – até 40% de óleo; média – de 40 a 60% e longa – acima de 60%.^{6,1} O comprimento em óleo afeta as propriedades do produto final, por isso a escolha do óleo é importante.

2.2.2.2. Poliésteres a partir de biodiesel

Uma linha de pesquisa está em andamento no Laboratório de Instrumentação e Dinâmica Molecular, na qual biodiesel epoxidado de diferentes óleos vegetais são utilizados na produção de poliésteres.^{7,8,9,10} Novas estruturas de oligoésteres e poliésteres foram obtidas a partir de biodiesel epoxidado de óleo de girassol.⁷ Os metil ésteres foram epoxidados com ácido perfórmico gerado in situ. As reações de polimerização foram feitas com anidrido cis1,2-ciclohexanodicarboxílico, usado como agente de cura, e trietilamina, como iniciador. Em algumas reações foi utilizado a resina tetrafuncional 1,4-butanodiol diglicidil éter (BDGE). Para análise da estrutura química dos polímeros foram utilizadas as técnicas de FTIR e RMN. Os resultados obtidos mostram que as estruturas químicas dos poliésteres são similares, independentemente da composição utilizada, porém, a massa molecular e propriedades térmicas variam com a composição. A adição de BDGE provocou um aumento da massa molecular e da temperatura de transição vítrea dos polímeros. Além disso, permitiu a formação de polímeros mais reticulados, com boa estabilidade térmica e baixa solubilidade em solventes polares e não polares. Esse estudo busca uma ampla visão de

utilização do biodiesel.¹ Em outro estudo, biodiesel epoxidado de linhaça foi polimerizado com diferentes anidridos. A reação de polimerização foi feita com anidrido ftálico (PA), cis1,2,3,6-tetrahidroftálico (THPA) e cis1,2-ciclohexanodicarboxílico (CH) na presença de 2-metil-imidazólio (2-MI) como iniciador.⁸ As condições ótimas de cura foram determinadas através da técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC). Através dos valores das entalpias foi determinado que a composição estequiométrica do sistema é 1 mol de biodiesel epoxidado para 2 mols de anidrido. De acordo com os autores, a reação do biodiesel epoxidado de linhaça com THPA usando 2-MI como iniciador tem uma cinética favorecida em relação ao óleo de linhaça epoxidado.¹

2.2.3. Poliuretanas

Poliuretanas (PUs) são polímeros que possuem ligações uretânicas (-NHCOO-) na cadeia principal. Elas são classificadas em: espumas flexíveis, espumas rígidas, elastômeros, fibras, moldados, adesivos e revestimento.

As poliuretanas baseadas em óleos vegetais são obtidas através da reação de diisocianatos com óleos que possuem grupos hidroxilas (como o óleo de mamona) com glicerídeos parciais, produzidos através de óleo vegetal e glicerol. O óleo de mamona é o mais utilizado para obtenção das poliuretanas devido ao fato de apresentar em sua composição de 85 a 95% de ácido ricinolênico (ácido 12-hidroxi-cis-octadec-9-enóico). Um esquema genérico de preparação de poliuretanas usando glicerídeos parciais e hexametilenodiisocianato (HMDI) é mostrado na Figura 3.¹

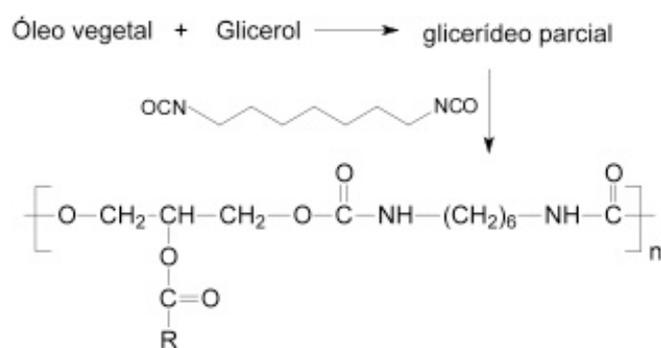


Figura 3: Preparação de poliuretana usando glicerídeo parcial¹

2.2.4. Epóxidos

Triglicerídeos ou ácidos graxos epoxidados podem ser utilizados como estabilizantes, plastificantes de polímeros, aditivos de lubrificantes e como intermediários na produção de outros materiais.^{11,1}

As tecnologias mais utilizadas são:

- Epoxidação com ácido percarboxílico, que deve ser catalisada por ácidos orgânicos ou enzimas.
- Epoxidação com metais de transição
- Epoxidação com oxigênio molecular

A epoxidação com ácido percarboxílico é a mais usada em escala industrial e foi utilizada nesse trabalho. Neste processo o oxidante é um perácido gerado in situ pela reação de um ácido carboxílico e peróxido de hidrogênio.^{1,12} O perácido reage com os carbonos insaturados do substrato, formando o anel epoxidílico. Os ácidos carboxílicos mais utilizados são o acético e o fórmico. A utilização do ácido acético requer a presença de um catalisador orgânico para que ocorra a formação do perácido. Neste caso, o mais utilizado é o ácido sulfúrico. Essa reação gera produtos laterais, como dióis, devido à abertura do anel.

A utilização do ácido fórmico dispensa o uso do catalisador ácido, o que minimiza a formação desses produtos laterais. A Figura 4 mostra a reação de epoxidação utilizando o ácido peracético.¹

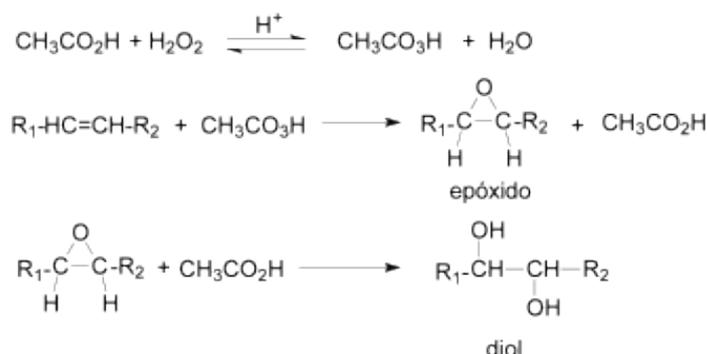


Figura 4: Epoxidação com ácido peracético¹

Em geral, a obtenção de poliésteres a partir de triglicerídeos epoxidados envolve a cura com anidrido.^{1,7,8,9,10,13} As propriedades térmicas e mecânicas dos poliésteres dependem do número de anéis epoxidílicos por molécula de triglicerídeo e do tipo de anidrido utilizado.

2.3. TÉCNICA DE RESSONÂNCIA NUCLEAR MAGNÉTICA (RMN)

As técnicas de RMN são amplamente utilizadas para obter-se informações sobre a estrutura química de compostos orgânicos. A técnica utiliza as propriedades de alguns núcleos de apresentarem momentos magnéticos não nulos, e com isso spin (I). A quantidade de spin está relacionada com o número de massa (A) e o número atômico (Z). Os núcleos frequentemente

estudados nessa técnica são: ^1H , $^2\text{H(D)}$, ^{11}B , ^{13}C , ^{14}N , ^{17}O , ^{19}F e ^{31}P .¹³ Quando o núcleo é submetido a um campo magnético, o seu momento magnético tende a se alinhar com o campo, e isso é acompanhado por mudanças energéticas. O núcleo não se coloca totalmente paralelo ao campo, mas sofre um momento de precessão. Esse processo é mostrado na Figura 5.^{14,15}

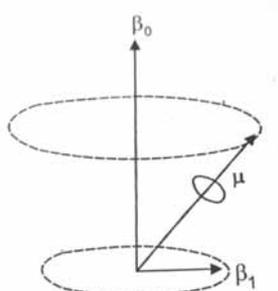


Figura 5: Momento magnético nuclear (μ) na presença de um campo magnético B_0 ¹³

Para átomos como ^1H e ^{13}C , que apresentam $I=1/2$, existem dois número quânticos $1/2$ e $-1/2$, que representam duas orientações possíveis dos spins desse núcleo na presença de um campo magnético. Para detectar esses desdobramentos de energia, deve ser aplicada uma radiação eletromagnética de frequência ν_0 . Assim, ocorre absorção de energia que é o fenômeno de ressonância. Fazendo uma varredura na frequência da radiação eletromagnética, aparecerão transições em frequências definidas (ressonâncias).

O deslocamento químico (δ) é definido como a razão entre a blindagem do núcleo pelos elétrons e o campo aplicado, e é sempre medido a partir de uma referência, geralmente o tetrametilsilano (TMS).

$$\delta = \frac{\nu_{amostra} - \nu_{referência}}{\text{Frequência de espectrômetro (Hz)}} \times 10^6$$

$\nu_{amostra}$ = frequência da amostra; $\nu_{referência}$ = frequência da referência

Quando uma frequência constante é aplicada, nem todos os núcleos do mesmo tipo vão apresentar ressonância no mesmo campo magnético, depende de seu ambiente químico.¹⁵ A Figura 6 mostra os deslocamentos químicos característicos para diferentes funções químicas de acordo com as técnicas de RMN de ^1H e ^{13}C .¹⁵

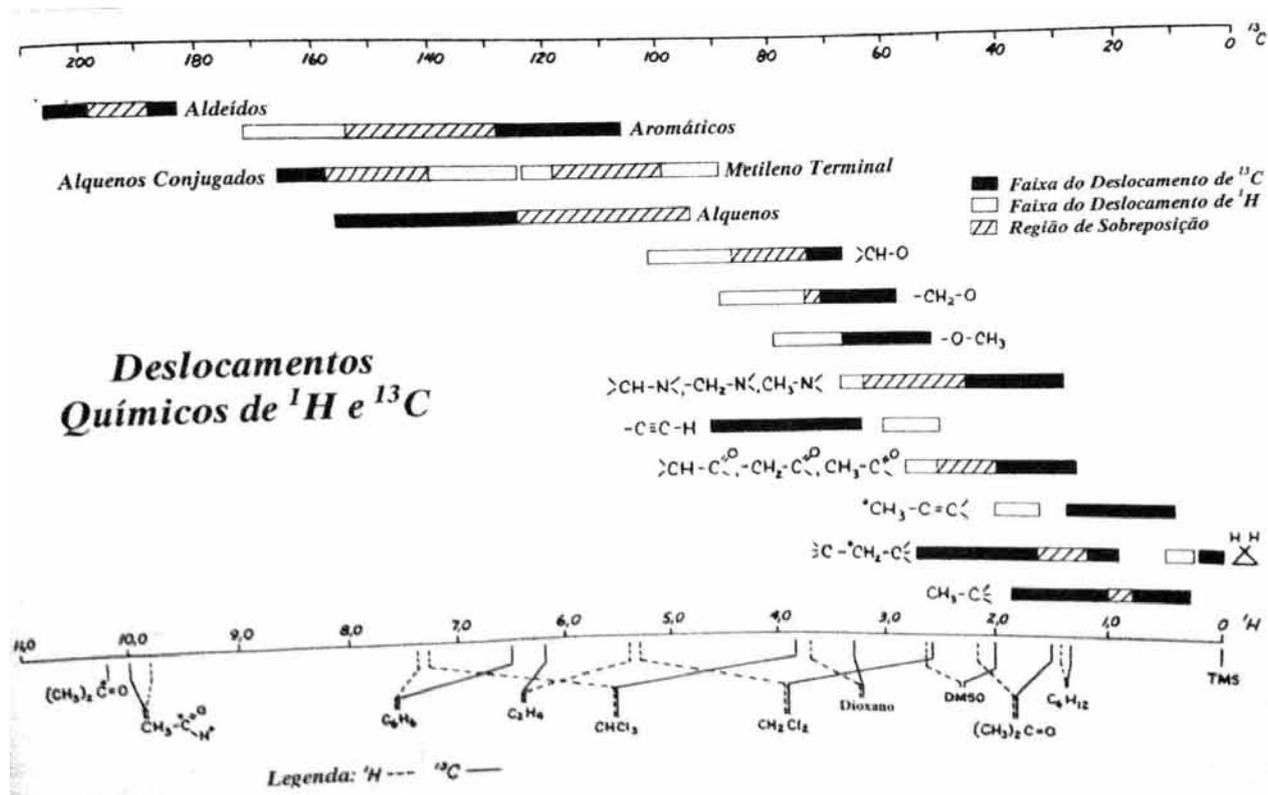


Figura 6: Comparação entre os deslocamentos químicos de ^1H e ^{13}C .¹⁵

2.3.1. Espectrômetros de RMN

Na Figura 7 é mostrado o esquema de um espectrômetro de onda contínua.¹⁴ A amostra é colocada em um tubo que fica dentro de um campo magnético. Essa frequência é produzida por um gerador de radiofrequência. Para detectar o sinal de ressonância, os eletromagnetos são variados lentamente até atingirem a condição de ressonância. Ao chegar nesse estágio os dipolos nucleares magnéticos mudam do estado de baixa energia para alta energia, induzindo correntes na bobina que se encontra ao redor do tubo. A corrente formada é amplificada e registrada.¹⁴

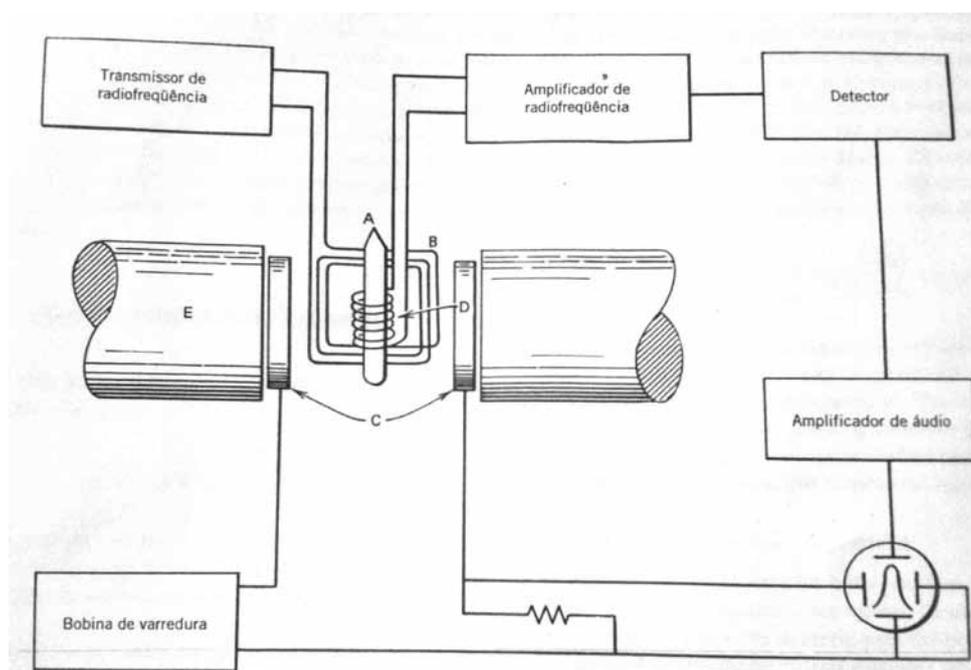


Figura 7: Diagrama esquemático do espectrômetro de onda contínua¹⁴

Na Figura 8 é apresentado um esquema de um espectrômetro de pulso.¹⁴ Ao invés de irradiar uma frequência por vez a técnica de espectrômetro de pulso irradia simultaneamente todas as frequências em um espectro. Isso possibilita uma alta resolução em menos tempo.¹⁴

O número de núcleos perturbados pelo equilíbrio é determinado pela força e pela duração do pulso irradiado. Quando a irradiação é retirada, os núcleos excitados voltam para sua posição de equilíbrio gerando um processo de relaxação térmica, chamada de *Free Induction Decay (FID)*. O FID é observado no domínio do tempo e é convertido para domínio de frequência pela Transformada de Fourier.¹⁴

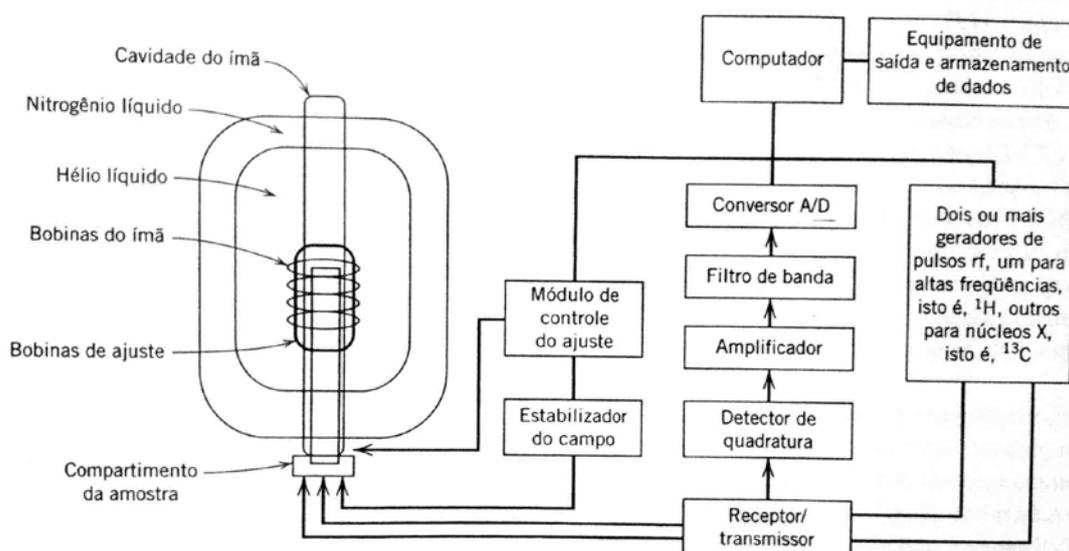


Figura 8: Diagrama esquemático do espectrômetro de pulso¹⁴

2.3.2. Preparação da Amostra para RMN em solução

Para o RMN em solução é preciso dissolver a amostra em um solvente adequado, preferencialmente com uma substância de referência para o deslocamento químico. As substâncias normalmente são: TMS e o HMDS para altas temperaturas. Os solventes devem ser deutерados para servir como materiais de fixação da frequência do campo. A concentração da solução influencia no sinal de RMN, porém com o seu aumento a largura dos picos também aumenta podendo encobrir ressonâncias de núcleos pouco abundantes.¹⁴

2.4. TÉCNICA DE ESPALHAMENTO DE LUZ (LS)

O princípio está na interação entre a radiação visível e a matéria. A onda eletromagnética que incide na partícula provoca um processo de polarização na direção do campo elétrico da onda incidente. A polarização oscila com a mesma frequência da radiação incidente, sendo uma fonte que espalha pequenas quantidades de radiação em todas as direções.¹⁶

Para realizar o experimento a solução polimérica a ser analisada é colocada em uma cubeta de vidro, que é inserida em uma cuba (também de vidro) preenchida com um solvente que tenha índice de refração próximo ao do vidro (tolueno ou decahidronaftaleno). Um feixe de luz (normalmente He-Ne ou Ar⁺) com potência entre 15 e 100 mW é incidido sobre a amostra e a quantidade de luz que for espalhada é detectada por uma fotomultiplicadora. A geometria básica de um experimento de LS é mostrado na Figura 9.

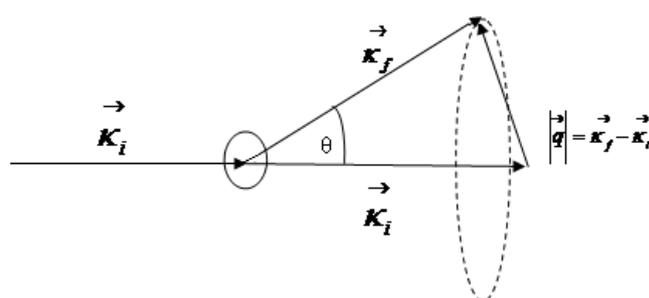


Figura 9: Esquema básico de um experimento de espalhamento de luz

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

$$\left| \vec{\kappa}_i \right| \cong \left| \vec{\kappa}_f \right| \quad (1)$$

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

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

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

2.4.1. Espalhamento de luz estático (SLS)

O espalhamento de luz estático (SLS), através do método de Zimm, permite a determinação de três parâmetros físicos da amostra estudada: massa molecular ponderal média (M_w), raio de giro (R_g) e o segundo coeficiente virial (A_2).¹⁶ A determinação destes parâmetros é feita medindo-se o excesso de intensidade de luz espalhada por diferentes concentrações da solução polimérica em comparação com a intensidade de luz espalhada pelo solvente puro em diferentes ângulos. A relação de Zimm é dada pela equação (3).

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

K , o contraste óptico é dado pela equação (4).

$$K = \frac{4\pi^2 n^2 \left(\frac{\partial n}{\partial C}\right)^2}{N_A \lambda^4} \quad (4)$$

sendo: C = concentração do polímero; n = índice de refração do solvente; θ = ângulo de medida;

λ = comprimento de onda; N_A = constante de Avogadro; $\frac{\partial n}{\partial C}$ = incremento do índice de refração

R_θ é a razão de Rayleigh, dada pela equação $R_\theta = \frac{I_s}{I_0} = \frac{16\pi^4 \alpha^2}{\lambda^4 r^2} \cdot I_s$, que é a intensidade de luz total espalhada menos a intensidade de luz espalhada pelo solvente puro, I_0 é a intensidade da luz incidente, α é a polarizabilidade da molécula e r é a distância entre o detector e o centro espalhador. O método de Zimm é aplicado graficando-se KC/R_θ versus $\sin^2(\theta/2) + kc$, onde k é uma constante para garantir a separação gráfica das curvas de espalhamento obtidas a diferentes concentrações. Extrapolando-se os dados para $c = 0$ e $\theta = 0$, o inverso da massa ponderal média é obtido pela intersecção com o eixo das ordenadas. Das inclinações das retas obtidas para $c = 0$ e $\theta = 0$, é obtido, respectivamente, o raio de giro e o segundo coeficiente virial.

2.4.2. Espalhamento de luz dinâmico (DLS)

O espalhamento de luz dinâmico (DLS) baseia-se nas flutuações da intensidade de luz espalhada, as quais estão diretamente relacionadas com o movimento Browniano. Essas flutuações são analisadas em termos da função de correlação da intensidade da luz espalhada normalizada $g_2(t)$. A função $g_2(t)$ pode ser relacionada com a função de correlação do campo elétrico, $g_1(t)$, através da relação de Siegert (equação 4):

$$g_2(t) = 1 + \beta |g_1(t)|^2, \quad (4)$$

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

$$g_1(t) = \int w(\Gamma) \exp(-t\Gamma) d\Gamma, \quad (5)$$

$w(\Gamma)$ é uma função distribuição, Γ é inverso do tempo de relaxação, τ . As funções de correlação $g_2(t)$ foram transformadas em funções de distribuição dos tempos de relaxação, $A(\tau)$, usando a transformada inversa de Laplace (ILT) através do programa REPES.¹⁶

3. METODOLOGIA

Os seguintes reagentes foram utilizados nas reações de esterificação, epoxidação e polimerização: ácido oléico (AO), oleato de metila (OM), ácido oleico epoxidado (AOE), oleato de metila epoxidado (OME), anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico (CH), 1,4-butanodiol diglicidil

éter (BDGE) e trietilamina (TEA). A estrutura química e as propriedades físico-químicas do AO, OM e seus respectivos epóxidos estão descritas no **apêndice I** do presente trabalho.

3.1. ESTERIFICAÇÃO ÁCIDO OLEICO

A preparação dos ésteres metílicos foi realizada em um balão monotubulado de 500 mL equipado com um condensador de refluxo, sob agitação. No balão foram colocados o ácido oleico, o metanol e o ácido sulfúrico. A reação foi conduzida sob refluxo e agitação constante por duas horas. Na mistura reacional foi utilizado 1% mol de ácido sulfúrico e a proporção molar de metanol / ácido oleico de aproximadamente 4. Em seguida, o sistema foi lavado com água destilada e seco com sulfato de sódio anidro para eliminar qualquer água residual. Por fim, o sulfato de sódio foi filtrado e o metanol residual evaporado sob vácuo.

3.2. EPOXIDAÇÃO DO OLEATO DE METILA OU ÁCIDO OLEICO

A síntese de epóxidos foi realizada em um balão reacional de 500 mL equipado com um condensador de refluxo e funil de adição. OME e AOE foram sintetizados com ácido per fórmico gerado in situ. A razão molar de peróxido de hidrogênio / ácido fórmico / insaturação (ligações duplas) foi 20/2/1. O ácido oleico ou oleato de metila, tolueno e ácido fórmico concentrado foram colocados no balão. O peróxido de hidrogênio 30% foi adicionado gota a gota sob agitação a temperatura ambiente. Ao término da adição a temperatura do reator foi lentamente aumentada para 80°C. A reação foi conduzida por mais duas horas. Após este tempo, a camada orgânica (que contém o epóxido) foi lavada com água para remover H₂O₂ residual. Sulfato de sódio anidro foi utilizado para secar os vestígios da água e o epóxido concentrado em um evaporador rotatório.

3.3. REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO

Previamente foi realizado testes, para estabelecer as relações estequiométricas utilizadas.

Os polímeros foram preparados através da reação do AOE ou OME com o CH e TEA como iniciador da reação. Em algumas amostras uma pequena quantidade da resina tetrafuncional BDGE foi adicionada. A Tabela 1 resume as composições molares em termos das frações molares x_{AOE} , x_{OME} , x_{CH} and x_{BDGE} . Para todas as amostras foi utilizada uma fração molar de TEA (x_{TEA}) igual a $8,5 \cdot 10^{-3}$. As misturas foram aquecidas em um forno a 160 °C durante 3h. Os materiais obtidos foram armazenados em dessecador, à temperatura ambiente.

Tabela 2: composição molar das misturas em termos de x_{EAO} , x_{EOM} , x_{CH} , x_{BDGE}

Amostra	x_{OME}	x_{CH}	x_{BDGE}
1	0,5	0,5	0
2	0,45	0,5	0,05
Amostra	x_{AOE}	x_{CH}	x_{BDGE}
3	0,5	0,5	0
4	0,45	0,5	0,05

3.4. TÉCNICAS DE ANÁLISE

3.4.1. Ressonância Nuclear Magnética (RMN)

Espectros de RMN foram obtidos em um equipamento Varian Inova 300 MHz e $CDCl_3$ foi utilizado como solvente. A posição de um dado deslocamento químico, expresso em partes por milhão, foi medida com referência ao pico do tetrametilsilano (TMS). Para as análises de RMN de 1H 20 mg de amostra foram dissolvidas em aproximadamente 1 mL de CDL_3 , enquanto que para as de RMN de ^{13}C 100 mg de amostra foram utilizadas.

3.4.2. Espalhamento de luz (LS)

O SLS (espalhamento de luz estático) e DLS (espalhamento de luz dinâmico) foram utilizados para a caracterização dos polímeros em solução. Um espectrômetro da Brookhaven Instruments foi utilizado. A fonte de luz é um laser He-Ne ($\lambda=632,8$ nm). Todos os ensaios de caracterização foram realizados a 293 K. As amostras foram solubilizadas em acetona e as soluções foram filtradas através de filtros de membrana (poros de $0,50 \text{ \AA}$) diretamente para cubetas óticas. As funções de correlação foram analisadas pelo software GENDIST, usando a transformada inversa de Laplace.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. ANÁLISE DA ESTRUTURA QUÍMICAS DO ÁCIDO OLEICO, OLEATO DE METILA E SEUS RESPECTIVOS EPÓXIDOS ATRAVÉS DO RMN 1H E ^{13}C

A estrutura química do ácido oleico, oleato de metila e seus epóxidos foi caracterizada através da técnicas de RMN. Os espectros de RMN de 1H e ^{13}C desses materiais são mostrados, respectivamente, nas Figuras 10 e 11 com indicações dos respectivos deslocamentos químicos.

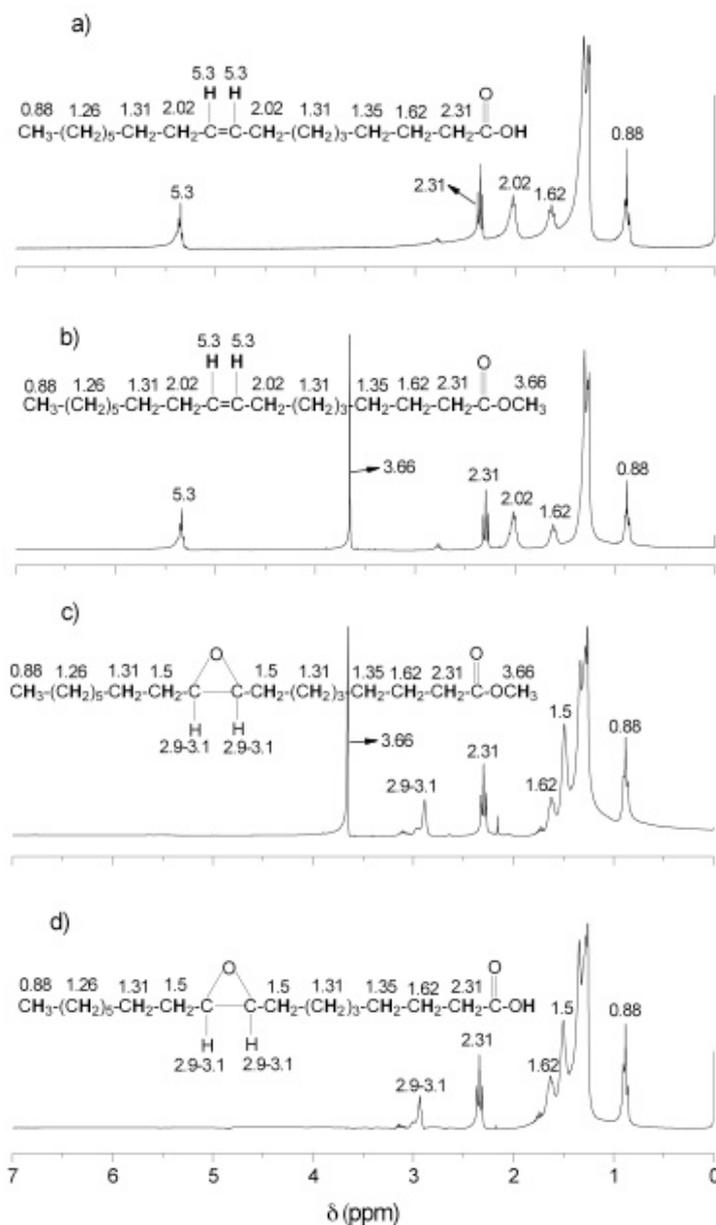


Figura 10: Espectros de RMN de ^1H a) ácido oleico b) oleato de metila c) oleato de metila epoxidado d) ácido oleico epoxidado.¹

A esterificação do ácido oleico (Figura 10a) em oleato de metila (Figura 10b) foi confirmada pelo aparecimento do pico em $\delta=3,66$ ppm, referente aos prótons da metila da função éster. De acordo com as Figuras 10c e 10d as epoxidações do oleato de metila e do ácido oleico foram confirmadas pelo desaparecimento dos sinais de ressonância de prótons olefínicos em 5,3 ppm e o aparecimento de um novo sinal entre 2,9-3,1 ppm, característico de prótons epoxidílicos.^{1,7-10,17,18} O desaparecimento do pico em 2,02 ppm (prótons vicinais às insaturações) e o surgimento do pico em 1,5 ppm (prótons vicinais aos grupos oxirânicos) também comprovam a epoxidação das amostras.¹

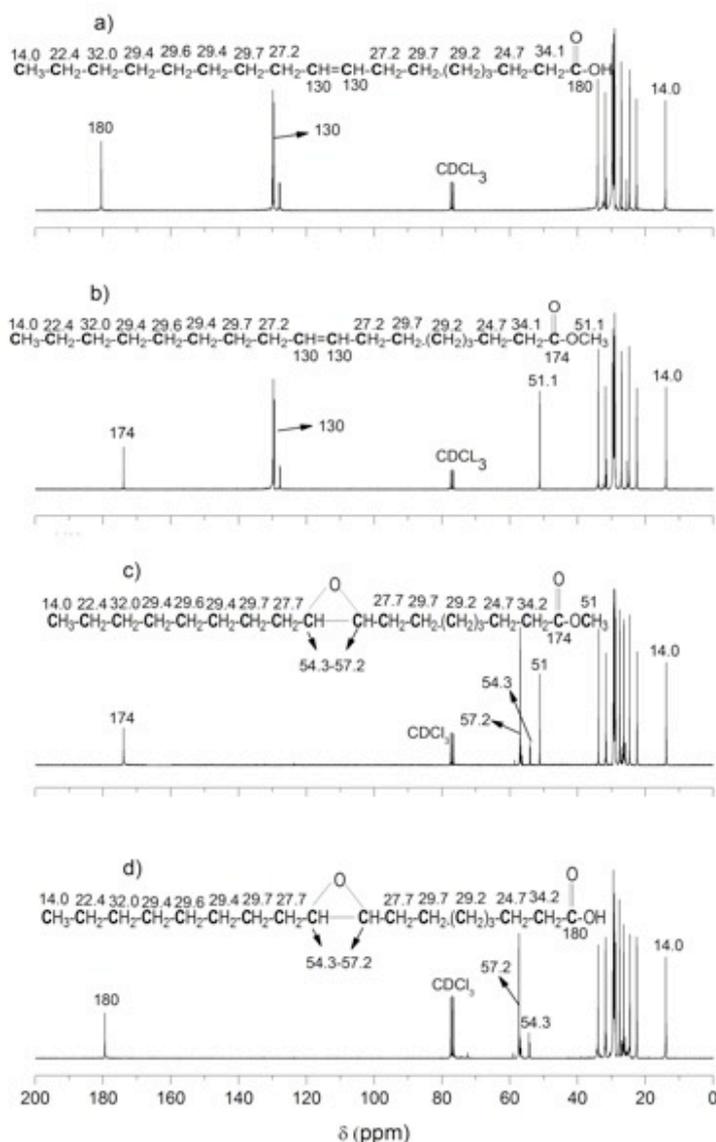


Figura 11: Espectros de RMN de ^{13}C a) ácido oleico b) oleato de metila c) oleato de metila epoxidado e d) ácido oleico epoxidado¹

Com o RMN de ^{13}C foi possível confirmar a esterificação do ácido oleico (Figura 11a) em oleato de metila (Figura 11b) devido ao desaparecimento do pico em 180 ppm (carbono carbonílico de ácidos graxos) e o aparecimento do pico em 174 ppm (carbono carbonílico de ésteres).¹ O oleato de metila e o ácido oleico epoxidados nesses espectros são evidenciados pelo completo desaparecimento do sinal de ressonância de carbono insaturado em 130 ppm e o surgimento de novos sinais devido à carbonos do anel oxirânico entre 53-57 ppm.¹

As epoxidações do ácido oleico e do oleato de metila foram consideradas completas, ou seja, com 100% de conversão das duplas ligações. Isso se deve ao total desaparecimento dos

deslocamentos químicos em $\delta = 5,3$ ppm (prótons olefínicos) no RMN ^1H , e $\delta = 130$ ppm (carbonos insaturados) no RMN de ^{13}C , como mostra as figuras 10c, 10d e 11c e 11d, respectivamente.¹

A epoxidação de substratos insaturados através de um perácido formado in situ a partir do peróxido de hidrogênio é amplamente empregada em escala industrial e por isso foi utilizada neste trabalho. Esse procedimento pode resultar na hidrólise parcial dos anéis epoxidílicos, levando à formação de dióis devido a traços de água em condições ácidas.¹

4.1.1. Caracterização da estrutura química dos polímeros através das técnicas de RMN

Os espectros de RMN obtidos para todos os polímeros são similares. A Figura 12 e 13 exemplificam espectros de RMN de ^1H e ^{13}C da amostra 3. Na Figura 12 é evidenciado o desaparecimento dos picos entre $\delta = 2,9-3,1$ ppm, indicando que ocorreu a abertura de todos os anéis epoxidílicos presentes nas cadeias do AOE. O sinal de ressonância em $\delta = 0,88$ ppm é característico de grupos metila terminais das cadeias de ácidos graxos. A presença do pico em $\delta = 4,98$ ppm é referente aos grupos $-\text{CH}$ ligados ao anidrido. Isto indica a incorporação desse à cadeia do AOE originando uma ligação éster interna. Além disso, também foi observado o aparecimento de sinais de ressonância em $\delta = 2,86$ ppm, $\delta = 2,60$ ppm, $\delta = 2,06$ ppm e $\delta = 1,79$ ppm, os quais podem ser atribuídos, respectivamente, aos grupos $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}$ do anel ciclohexano do anidrido. Na Figura 13 é observado o desaparecimento dos sinais de ressonância entre $\delta = 54,3-57,2$ ppm, referentes aos carbonos de grupos epoxidílicos, confirmando a abertura de todos os anéis oxirânicos. De acordo com essas figuras, o aparecimento de um novo pico em $\delta = 173$ ppm confirma a formação da nova ligação éster. Sendo assim, os materiais obtidos a partir do ácido oleico epoxidado apresentam dois deslocamentos químicos na região de carbonos carbonílicos, um referente ao grupo ácido (180 ppm) e outro devido à nova ligação éster (173 ppm). Os picos em $\delta = 14$ ppm são de grupos metila terminais das cadeias do AOE. Os sinais de ressonância entre $\delta = 21-34$ ppm foram atribuídos aos carbonos de grupos CH_2 internos das cadeias. Os picos em $\delta = 73,7$ ppm se devem aos carbonos dos grupos $-\text{CH}$ ligados à $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}$, os quais também confirmam a formação da nova ligação éster. Os sinais de ressonância em $\delta = 42,2$ ppm e $\delta = 44,5$ ppm são referentes aos carbonos terciários do ciclohexano do anidrido.¹

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

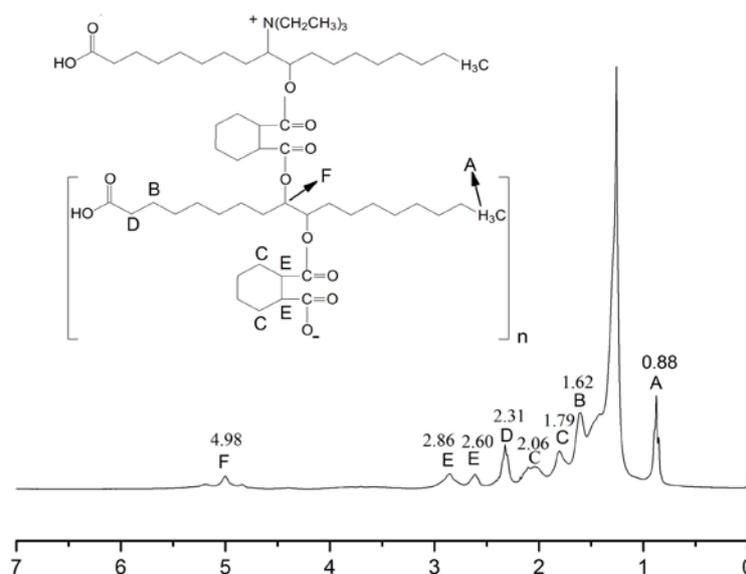


Figura 12: Espectro de RMN de ^1H do polímero

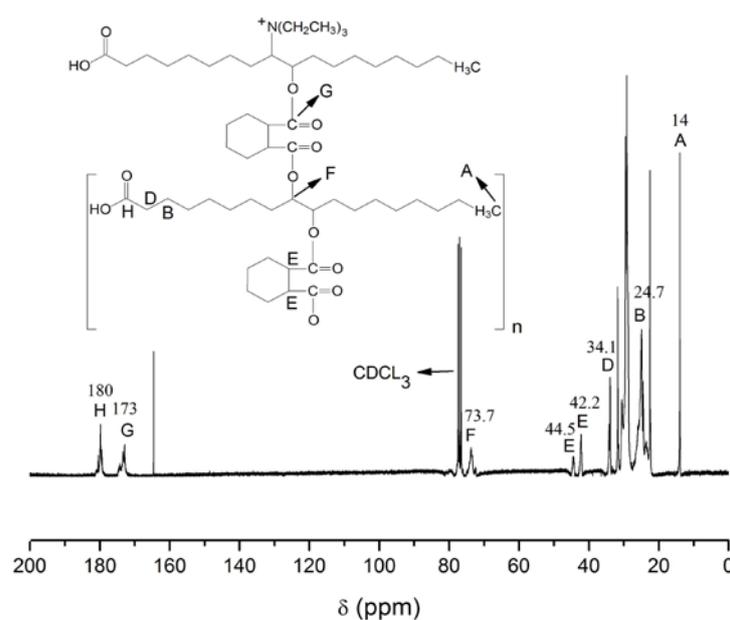


Figura 13: Espectro de RMN de ^{13}C do polímero

4.2. ESPALHAMENTO DE LUZ

4.2.1 Amostras do Oleato de Metila epoxidado (OME)

4.2.1.1. Caracterização amostra 1 ($x_{\text{OME}} = 0,5$ $x_{\text{CH}} = 0,5$ $x_{\text{BDGE}} = 0$ $x_{\text{TEA}} = 8,5 \times 10^{-3}$)

Soluções de 3,5 mg/mL até 12 mg/mL não apresentaram funções de correlações no DLS. Este fato sugere que, na ausência da resina tetra funcional (BDGE) apenas oligômeros de ésteres são formados. Por isso, não foi possível caracterizar essa amostra pelas técnicas de LS.^{1,10}

4.2.1.2. Caracterização amostra 2 ($x_{OME} = 0,46$ $x_{CH} = 0,5$ $x_{BDGE} = 0,044$ $x_{TEA} = 8,5 \times 10^{-3}$)

O gráfico de Zimm obtido para essa amostra está apresentado na Figura 14. A partir deste gráfico a massa molecular ponderal média calculada (M_w) é $1,72 \times 10^5$ g/mol, enquanto o raio de giro, $R_g = 22$ nm e o segundo coeficiente virial, $A_2 = 4,51 \times 10^{-5}$ cm³ mol/g². O raio de giro é definido como a média quadrática de todos os segmentos do polímero em relação ao seu centro de massa. O segundo coeficiente virial está relacionado com as interações polímero-solvente. O valor positivo do A_2 indica interações favoráveis entre o polímero e acetona (solvente).^{1,10}

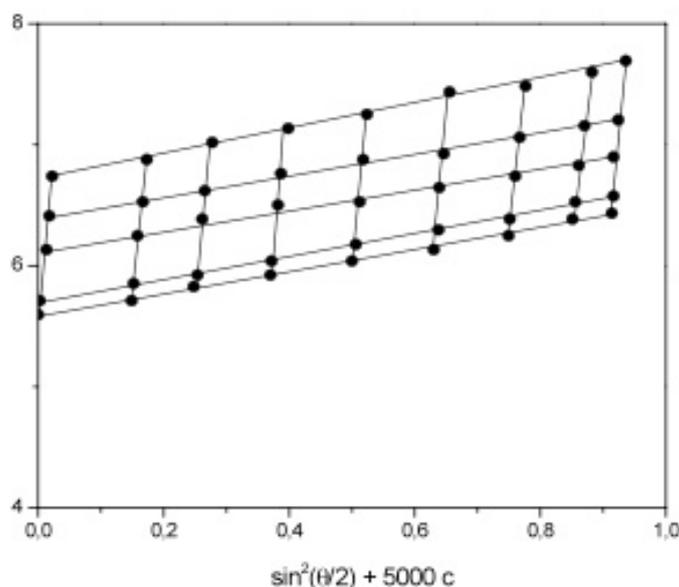


Figura 14: Gráfico Zimm da amostra 2

Os resultados obtidos para as amostras 1 e 2 indicam que a adição da resina BDGE causou um aumento de M_w . O oleato de metila epoxidado possui funcionalidade dois, já a resina BDGE é tetrafuncional. A presença do BDGE na mistura reacional aumenta a capacidade de ligações entre os monômeros, resultando num aumento de M_w . Além disso, o BDGE é mais reativo que o oleato de metila epoxidado pelo fato dos anéis epoxidílicos estarem localizados nas extremidades da molécula. Portanto, estes são menos impedidos estericamente, favorecendo o crescimento das cadeias.^{1,7,10}

Para os experimentos de espalhamento de luz dinâmico foram utilizadas soluções com diferentes concentrações (3,68 mg/mL a 7,6 mg/mL) e diferentes ângulos de espalhamento. Um exemplo é mostrado na Figura 15, a qual mostra funções de correlação normalizadas para a concentração 7,6 mg/mL. Como esperado, essas funções parecem decair ligeiramente mais rápidas com o aumento do ângulo de medida e deslocam-se para a esquerda conforme os ângulos vão aumentando. Este comportamento é similar para as outras concentrações. Em todos os casos, um único decaimento foi observado, o qual está relacionado ao coeficiente de difusão translacional.

Esse comportamento é melhor visualizado na Figura 16, através do gráfico que evidencia as funções de distribuição dos tempos de relaxação.^{1,10}

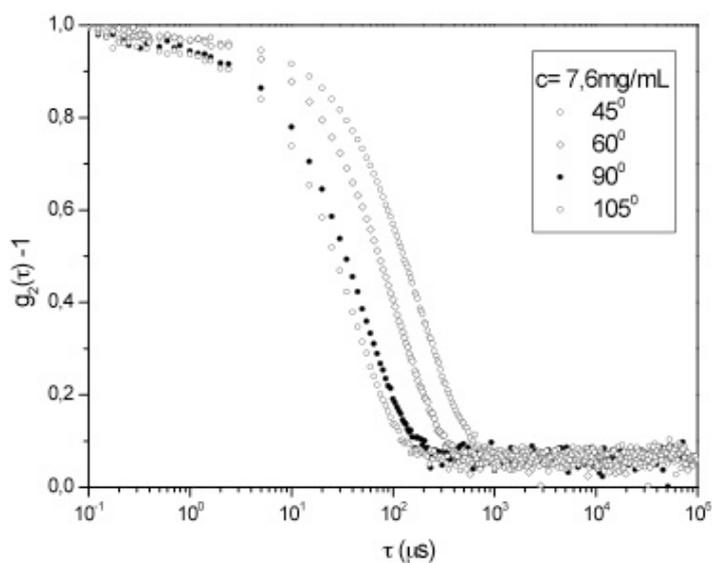


Figura 15: Funções de correlação normalizadas para a concentração 7,6 mg/mL da amostra 2¹

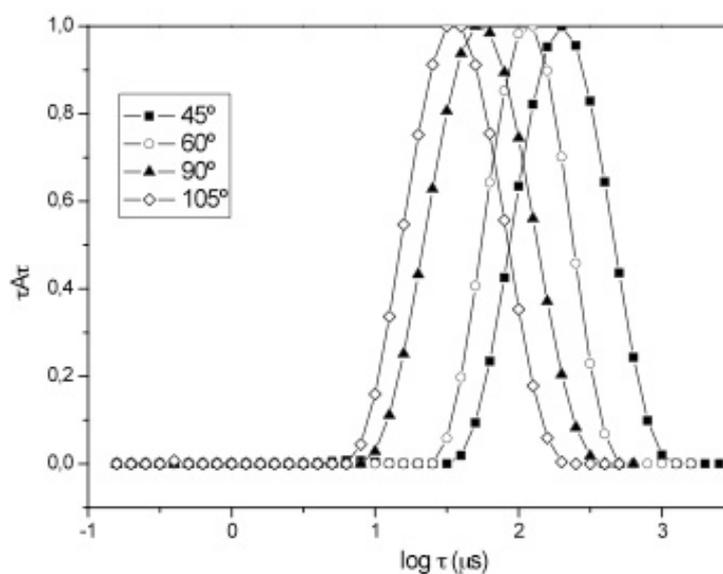


Figura 16: Funções de distribuição dos tempos de relaxação da amostra 2 na concentração de 7,6 mg/mL em diferentes ângulos¹

O coeficiente de difusão em uma dada concentração (D) de uma macromolécula em solução pode ser determinado pela inclinação da reta dada pela equação 6:¹

$$D = \frac{\Gamma}{q^2} \quad (6)$$

Se D é determinado com $q_{\rightarrow 0}$ e $c_{\rightarrow 0}$, este corresponde ao coeficiente de difusão à diluição infinita (D_0). A Figura 17 mostra a relação linear entre Γ e q^2 para diferentes concentrações do polímero em acetona.¹

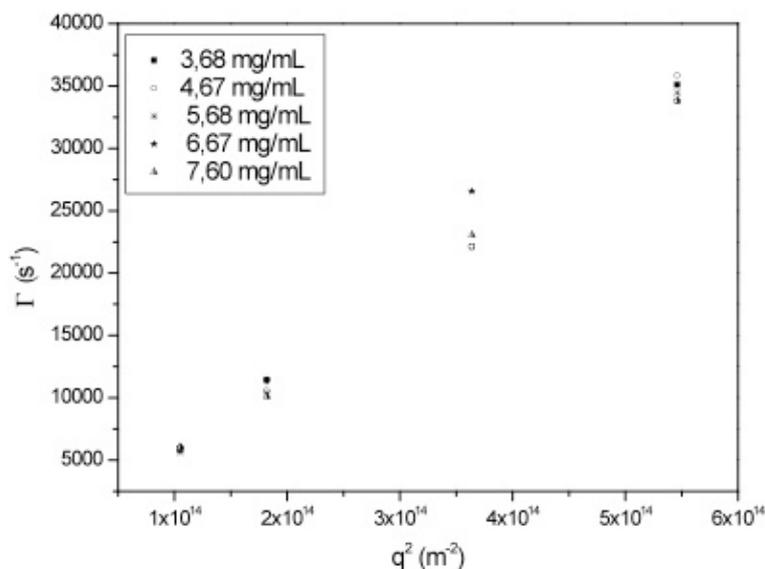


Figura 17: Relação linear entre Γ (s^{-1}) e q^2 (m^{-2}) para diferentes concentrações da amostra 2

A relação entre o coeficiente de difusão (D) e diferentes concentrações do polímero é apresentada na Figura 18. O gráfico indica que D não muda com o aumento da concentração do polímero, sugerindo que as soluções estão em regime diluído e as cadeias poliméricas não interagem umas com as outras. O coeficiente de difusão à diluição infinita (D_0) calculado a partir deste gráfico é $6,5 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. o valor D_0 foi utilizado para obter o raio hidrodinâmico (R_h) do polímero em acetona, através da equação de stokes-einsten:¹

$$D_0 = \frac{kT}{6\pi\eta R_h} \quad (7)$$

onde k é a constante de boltzmann, T é a temperatura em kelvin e η é a viscosidade do solvente. O R_h calculado através da equação 7 é 11 nm .^{1,10} O R_h caracteriza o tamanho aparente da partícula dentro da sua dinâmica de difusão, considerando a solvatação.¹

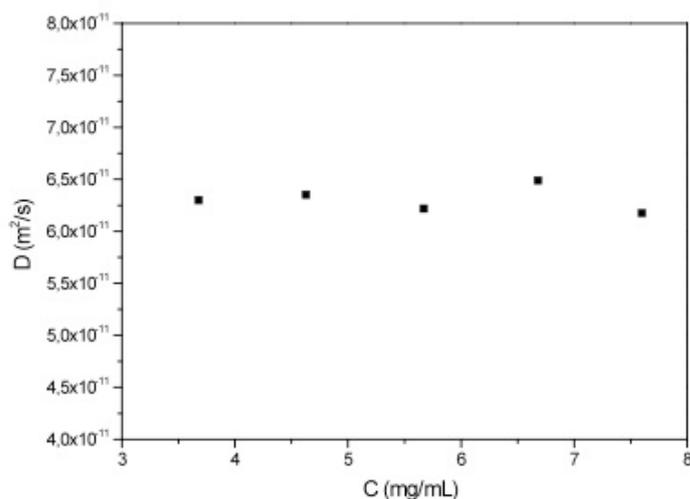


Figura 18: Relação entre o coeficiente de difusão (D) e a concentração da amostra 2¹

4.2.2. Amostras do Ácido Oleico Epoxidado (AOE)

4.2.2.1. Amostra 3 ($x_{AOE} = 0.5$, $x_{CH} = 0.5$, $x_{BDGE} = 0$ e $x_{TEA} = 8,5 \times 10^{-3}$)

Os resultados do espalhamento de luz estático para a amostra 3 são mostrados na Figura 19. A partir do gráfico de Zimm o M_w calculado é $1,98 \times 10^5$ g/mol, o $R_g = 101,6$ nm e o $A_2 = 3,79 \times 10^{-5}$ cm³.mol.g⁻².

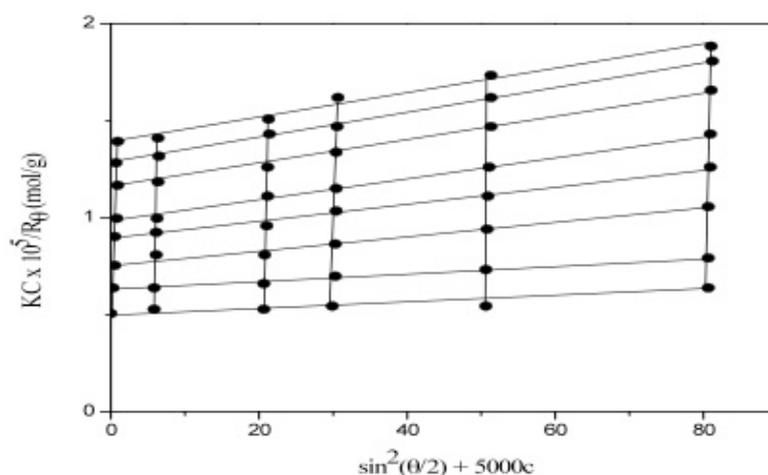


Figura 19: Gráfico de Zimm para a amostra 3¹

Para a amostra 3 os experimentos de DLS foram conduzidos com concentrações entre 2,08 mg/mL a 16 mg/mL do polímero em acetona. A Figura 20 apresenta funções de correlação

normalizadas obtidas em diferentes ângulos para a concentração 6,5 mg/mL. A figura mostra a presença de dois decaimentos, ou seja, um modo rápido e um modo lento.^{1,10}

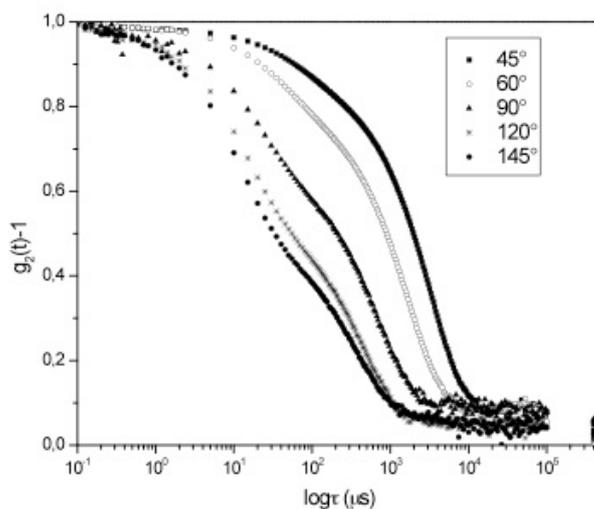


Figura 20: Funções de correlação normalizadas em diferentes ângulos para a amostra 3 (6,5 mg/mL)^{1,10}

Os raios hidrodinâmicos de ambos os decaimentos (modos lento e rápido) foram determinados a 90° (Figura 21). Essa figura indica que o raio hidrodinâmico para o modo rápido não varia com a concentração e o valor determinado é de aproximadamente 5,0 nm. Já o R_h do modo lento apresenta uma variação com a concentração de 99 nm à 169 nm.^{1,18} Portanto, o R_h calculado para o modo lento é de 20-34 vezes maior que o calculado para o modo rápido. Este fato sugere que o modo lento é causado pela difusão de agregados formados por várias cadeias poliméricas, através de associações intermoleculares. Já o modo rápido, provavelmente, corresponde à difusão translacional de uma única cadeia polimérica ou de modos internos do polímero.¹

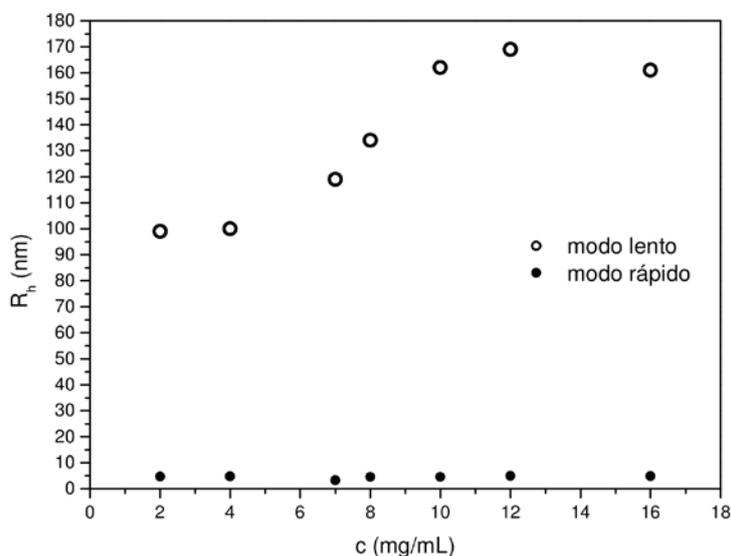


Figura 21: Raios hidrodinâmicos a 90° em função da concentração para a amostra 3

4.2.2.2. Amostra 4 ($x_{AOE} = 0,45$, $x_{CH} = 0,5$, $x_{BDGE} = 0,05$ e $x_{TEA} = 8,5 \times 10^{-3}$)

Os valores de M_w , R_g e A_2 obtidos através do gráfico de Zimm (Figura 22) são, respectivamente, $1,71 \times 10^5$ g/mol, 27,5 nm e $1,54 \times 10^{-4}$ cm³mol/g².

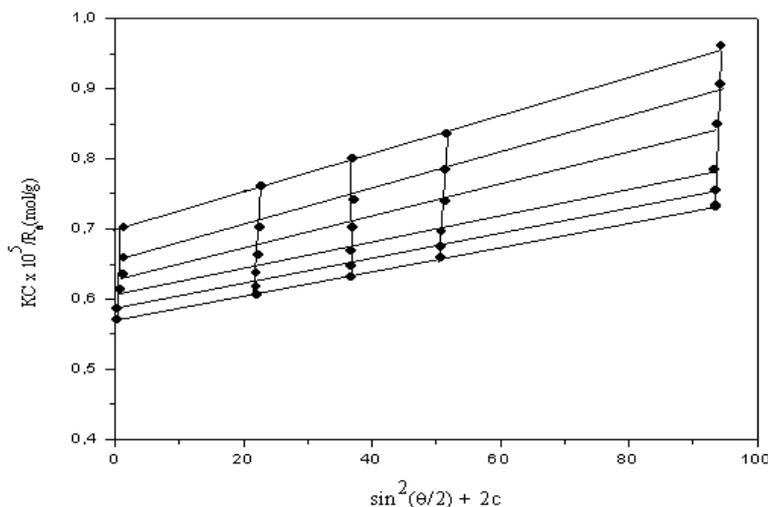


Figura 22: Gráfico de Zimm para a amostra 4¹

Nos experimentos de DLS foram utilizadas soluções poliméricas na faixa de concentração entre 3,5-7,5 mg/mL da amostra 4 em acetona. Uma distribuição monomodal dos tempos de relaxação é observada para as funções correlação normalizadas em diferentes ângulos. A frequência de relaxação (Γ) apresenta uma relação linear com o quadrado do vetor espalhamento (q^2). O coeficiente de difusão à diluição infinita apresenta valor de $5,95 \times 10^{-11}$ m²/s. O R_h obtido a partir da equação (4) de Stokes-Einstein é de 12 nm. A Tabela 3 resume os resultados de LS obtidos para os poliésteres produzidos neste trabalho.

Tabela 3: Resultados obtidos através de SLS e DLS

Amostra	X _{OME}	X _{CH}	X _{BDGE}	M _w x 10 ⁻⁵ (g.mol)	R _h (nm)	R _{g Zimm} (nm)	A ₂ x 10 ⁵ (cm ³ mol/g)	D x 10 ¹¹ (m ² /s)
1	0,5	0,5	0	-	-	-	-	-
2	0,45	0,5	0,05	1,72	11	22	19	6,5

Amostra	X _{AOE}	X _{CH}	X _{BDGE}	M _w x 10 ⁻⁵ (g.mol)	R _h (nm)	R _{g Zimm} (nm)	A ₂ x 10 ⁵ (cm ³ mol/g)	D x 10 ¹¹ (m ² /s)
3	0,5	0,5	0	1,98	5-169	101	3,8	14-72
4	0,45	0,5	0,05	1,98	5-169	101	3,8	14-72

5. CONCLUSÃO

No presente trabalho foram sintetizados materiais poliméricos a partir do ácido oleico e seu metil éster, o oleato de metila. Para isso, o ácido oleico e o oleato de metila foram epoxidados com ácido perfórmico gerado in situ. Para a epoxidação específica desses substratos foi utilizada metodologia otimizada de acordo com dados da literatura. A razão molar de 20/2/1 de H₂O₂/ácido fórmico/duplas ligações em presença de tolueno permitiram obter materiais epoxidados com alta conversão e seletividade.

As observações feitas a partir dos espectros de RMN de ¹H e ¹³C indicam que as reações de polimerização resultaram em poliésteres. De acordo com o espalhamento de luz os produtos obtidos a partir AOE sem BDGE são caracterizados por agregação e M_w aproximadamente 1,98x10⁵ g/mol. A agregação é evidenciada pela presença de dois modos nos experimentos de DLS com R_h=5-169 nm. As amostras com adição de BDGE tanto para o AOE e OME resultaram macromoléculas com M_w maior que 1,71x10⁵ g/mol, no entanto nenhuma agregação dessas macromoléculas foi observada. Comparando os resultados de espalhamento de luz obtidos para as amostras 1 e 2 pode-se dizer que a adição da resina BDGE provocou um aumento de M_w para os materiais obtidos a partir do OME. No caso da amostra 4 não foi possível inferir se houve aumento da massa molar devido à adição de BDGE. Isto se dá, pois a amostra 3 que serviria como parâmetro de comparação apresentou processos de agregação e, assim, o M_w determinado é representativo de agregados e não de uma cadeia polimérica isolada.

6. BIBLIOGRAFIA

1. Nicolau, A. **Polímero Obtidos a partir do ácido oleico: obtenção e caracterização físico-química no estado sólido e em solução.** 2009. 113 f. Tese (Doutorado em Química) – Faculdade de Química, UFRGS, Porto Alegre, 2009.
2. Güner, F.S.; Yagci, Y.; Erciyes, A.T.; Prog. Polym. Sci. 2006, 31, 633.
3. Sharma, V.; Kundu P.P.; Prog. Polym. Sci. 2006, 31, 983.
4. Meneghetti, S.M.P.; Souza, R.F.; Monteiro, A.L.; Souza, M.O.; Prog.Org. Coat. 1998, 33, 219.
5. Mallécol, J.; Lemaire, J. ; Gardette, J. ; Prog. Org. Coat. 2000, 39, 107.
6. Ogunniyi, D.S.; Odetoeye, T.R.; Bioresour. Technol. 2008, 99, 1300.
7. Reiznautt, Q.B.; Garcia, I.T.S.; Samios, D.; Mat. Sci. Eng. C. 2009, 29, 2302.
8. Martini, D.D.; Braga, B.A.; Samios, D.; Polym. 2009, 50, 2919.
9. Nicolau, A., Mariath, R.M., Martini, D.D., Martini, E.A., Samios, D., Materials Science and Engineering C (2010), 30, 951.
10. Nicolau, A., Mariath, R.M., Samios, D., Materials Science and Engineering C, 2009, 29, 452.
11. Goud, V.V.; Patwardhan, S.D.; Dinda, S.; Pradhan, N.C.; Chemical Engineering Science **2007**, 62, 4065.
12. Rios, L.A.; Weckes, P.; Schuster, H.; Hoelderich, W.F.; Journal of Catalysis 2005, 232, 19.
13. Rosch, J.; Mulhaupt, R.; Polymer Bulletin 1993, 31, 679.
14. Sebastião V., Canevarolo JR. **Técnicas de caracterização de polímeros.** São Paulo: Artliber, 2007. 448 p.
15. Silverstein R.M., Bassler G.C., Morrill T.C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos.** Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994. 387 p.
16. Pohlmann A.P., Petter C.O., Balzaretto N.M., Guterres S.S. **Tópicos em Nanociência e Nanotecnologia.** Porto Alegre: UFRGS editora, 2008. 240 p.
17. Du, G.; Tekin, A.; Hammond, E.G.; Woo, L.K.; J. Am. Oil Chem. Soc. **2004**, 81, 477.
18. Aerts, H.A.J.; Jacobs, P.A.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2004**, 81, 841.
19. , Z.S.; Composites Science and Technology **2005**, 65, 19.

APÊNDICE I

- **Ácido oleico (AO):** no presente trabalho foi utilizado o ácido oleico P.A da marca Synth. A Figura 5 apresenta a estrutura química do ácido oleico. Algumas de suas propriedades físico-químicas são: massa molecular=282,46 g/mol; densidade= 0,895 g/mL; ponto de fusão= 13-14°C e ponto de ebulição= 360°C

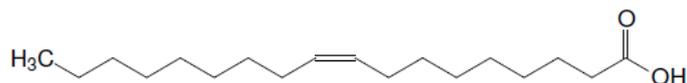


Figura 1: estrutura química do ácido oleico

- **Oleato de metila (OM):** este metil-éster foi sintetizado de acordo com o tópico 2.1.1 do presente trabalho. A Figura 6 apresenta a estrutura química do oleato de metila. Algumas de suas propriedades físico-químicas são: massa molecular=296,49 g/mol; densidade= 0,879 g/mL; ponto de fusão= -5°C e ponto de ebulição= 351°C

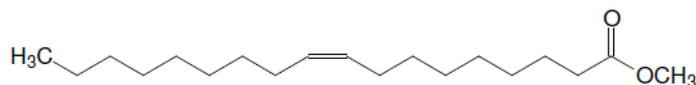


Figura 2: estrutura química do oleato de metila

- **Ácido oleico epoxidado (AOE) e oleato de metila epoxidado (OME):** sintetizados de acordo com o tópico 2.1.2 do presente trabalho. Na Figura 7 estão apresentadas as estruturas químicas desses materiais.

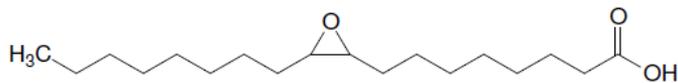


Figura 3: estrutura química do ácido oleico epoxidado

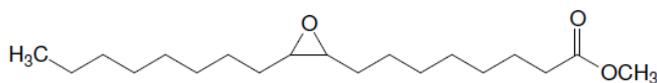


Figura 4: estrutura química do oleato de metila epoxidado

- **Anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico (CH):** neste trabalho foi utilizado o anidrido da marca Across com 99% de pureza. A estrutura química do referido anidrido está apresentada na Figura 9. algumas de suas propriedades físico-químicas são: massa molecular=154 g/mol; g/mL e ponto de fusão= -32-34°C.

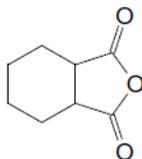


Figura 5: estrutura química do anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico

- **1,4-butanodiol diglicidil éter (BDGE) e trietilamina (TEA):** a resina e a amina utilizadas são, respectivamente, das marcas Aldrich (95% de pureza) e Across (99% de pureza). Algumas das propriedades físico-químicas da resina são: massa molecular=202,25 g/mol e densidade= 1,049 g/mL. A amina possui massa molecular=101,1 g/mol; densidade= 0,726 g/mL; ponto de fusão= -115°C e ponto de ebulição= 88,8°C. A estrutura química desses reagentes estão apresentadas abaixo:

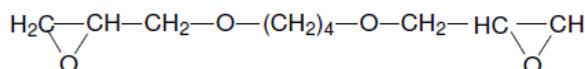


Figura 6: estrutura química do 1,4-butanodiol diglicidil éter

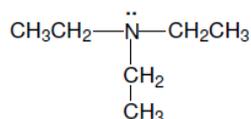


Figura 7: estrutura química da trietilamina

Os demais reagentes utilizados são: metanol (99,9%) – Synth; hidróxido de potássio – Nuclear; ácido sulfúrico (98%) – Merck; tolueno (99,5%) – Synth; H₂O₂ (30 %) – Nuclear; ácido Fórmico (85%) – Synth; acetona (99,5%) – Synth; hidróxido de potássio – Synth.