

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS INSTITUTO DE QUÍMICA DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MACRÔMEROS E COPOLÍMEROS DE ÓLEO DE SEMENTE DE SERINGUEIRA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Sebastián Gómez Robles

Orientadora: Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti

Campinas, Fevereiro de 2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

R571s	Robles, Sebastián Gómez. Síntese e caracterização de macrômeros e copolímeros de óleo de semente de seringueira / Sebastián Gómez Robles Campinas, SP: [s.n], 2011.
	Orientadora: Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti.
	Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.
	 Seringueira-Óleo de semente. 2. Macrômeros. Copolímeros reticulados. 4. Polimerização radicalar. Felisberti, Maria Isabel. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Synthesis and characterization of macromers and copolymers of rubber seed oil

Palavras-chaves em inglês: Rubber seed oil, Macromers, Crosslinked copolymers, Radical polymerization

Área de concentração: Química Orgânica

Titulação: Mestre em Química na área de Química Orgânica

Banca examinadora: Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti (orientadora), Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold (IQ-UFRGS), Prof. Dr. Paulo Cesar Muniz de Lacerda Miranda (IQ-UNICAMP)

Data de defesa: 17/02/2011

Г

iv

AGRADECIMENTOS

- À professora Maria Isabel Felisberti, pelo seu profissionalismo, apoio, dedicação, confiança e orientação desde inclusive antes de ter me conhecido pessoalmente. Porque dessa maneira geram-se vínculos indissolúveis entre países vizinhos.
- À minha família grande, por tudo.
- À Universidade Nacional da Colômbia, pela minha formação em química.
- Ao Dr. Ícaro Sampaio Paulino, pela sua orientação e ajuda no trabalho de pesquisa.
- À CNPq, à FAPESP e à PETROBRAS, pelo apoio financeiro.
- Aos meus caros colegas do laboratório: Professora Maria do Carmo Gonçalves, Ana Paula Rodrigues, Miguel Chavez, Jonathan Bergamaschi, Caio Augusto Pinotti, Heitor Nunes de Oliveira, Rafael Bergamo Trinca, Daniel Rotella Cocco, Helton Pereira Nogueira, Rosalva dos Santos Margues, Eduardo dos Santos Tada, Marcelo de Farias, Larissa Brandão, Patrícia Andrade, Márcia Itaipina, Márcia Favaro, Evandro Mendes, Juliana Aristéia de Lima, Rafael Pissinati Perez, Fabiana Pires de Carvalho, Lucas Vitor Scalioni, Ariane Sarzi, Débora Nisiyama, Candice DeLeo, Sérgio Jannuzzi. Valdir Mano. Raphael Rodrigues Lage, Cíntia Massae Saito e Valdiva Martins Buck de Godoy (a Diva), pelos seus ensinamentos e apoio em diferentes momentos.
- Um especial agradecimento a Daniel Rotella Cocco pela sua ajuda e paciência nas análises de DMA.

- Ao Professor Dr. Ronei Jesus Poppi e à doutoranda Mónica Mamián do laboratório de quimiometria em química analítica (LAQQA), pela ajuda com as análises Ramán.
- Aos funcionários do Instituto de Química da Unicamp, porque sem eles a pesquisa seria quase impossível.
- A Almas Taj Awan, Surayya Manzoor, Mónica Mamián, Sofia Mamián, Juan Rodríguez, Isabel Cristina Rodríguez, Sinuê Neckel Miguel, Ana Paula Ferreira, Cristyane Martins, Yasmín Valero, Amarylis Triana, Fernando Chacra, Glauber Triana e Lenina Sol, pela amizade e apoio em diferentes momentos.

CURRICULUM VITAE

DADOS PESSOAIS:

Sebastián Gómez Robles

RNE: V568981-N (DPF/CAS/SP)
CPF: 233.536.528-25
Passaporte: 80'181.503 (Colômbia)
Data e Local de Nascimento: 03 de Agosto de 1981; Bogotá, D.C. – Colômbia
E-mail: sebrobles@igm.unicamp.br / sebastiangomezrobles@gmail.com

FORMAÇÃO ACADÊMICA:

Mestrado em Química

(Área de concentração: Química Orgânica) Universidade Estadual de Campinas Campinas, São Paulo - Brasil 2009 – 2011

Bacharelado em Química

Universidade Nacional da Colômbia Bogotá, Colômbia 1999 – 2005.

APRESENTAÇÃO DE TRABALHOS EM EVENTOS E PUBLICAÇÕES:

Gómez-Robles, S.; Bergamaschi, J.M.; Felisberti M.I., Structural, mechanical, thermal and degradability study of thermoset polymers synthesized from a renewable resource: rubber seed oil. Trabalho apresentado em forma de painel no 43° Congresso Mundial de Polímeros IUPAC, 11 – 16 Julho, 2010, Glasgow, United Kingdom.

Bergamaschi, J.M.; *Gómez-Robles, S.*; Felisberti M.I., Synthesis and characterization of amphiphilic elastomeric segmented polyurethanes based on polycaprolactone diol and poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol). Trabalho apresentado em forma de painel no 43° Congresso Mundial de Polímeros IUPAC, 11 – 16 Julho, 2010, Glasgow, United Kingdom.

Gómez-Robles, S.; Felisberti M.I., Síntese e caracterização de copolímeros termofixos a partir de macrômeros derivados de óleo de semente de seringueira. Trabalho apresentado em forma de painel na 33^ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ). 28-31 Maio, 2010. Águas de Lindóia, São Paulo – Brasil.

Gómez-Robles, S.; Duarte-Ruiz, A. Síntese de fulleróis desde um derivado bromado do C60, Rev. Colomb. Quim., 2009, 38 (1), 83-95.

Gómez-Robles, S.; Pineda-Beltrán, L.; Duarte-Ruiz, A. Síntesis de fulleroles a partir de un derivado bromado de C60 en atmósfera inerte. Trabalho apresentado em forma de painel no 28° Congresso Latino-americano de Química. 27 Julho – 01 Agosto, 2008, San Juan, Puerto Rico.

Gómez-Robles, S., Preparación de un derivado de fullereno C_{60} soluble en agua, a partir de un derivado bromado de C_{60} . Tese, Universidade Nacional da Colômbia, Departamento de Química, 2005, Bogotá, Colombia.

х

LISTA DE ABREVIATURAS

OSS	Óleo de semente de seringueira	
GOSS	Glicerídeos de óleo de semente de seringueira	
GOSSM	Glicerídeos de óleo de semente de seringueira	
	maleinizados	
St	Estireno	
poli(GOSSM-co-St)) Copolímeros de GOSSM e estireno	
CCD	Cromatografia em camada delgada	
Rf	Índice de retenção	
FT-IR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de	
	Fourier	
RMN Ressonância magnética nuclear		
GPC	Cromatografia de permeação em gel	
TG	Análise termogravimétrica	
DTG	Diferencial da curva termogravimétrica	
DMA	Análise dinâmico-mecânica	
Mn	Mn Massa molar média numérica	
Mw	Massa molar média ponderada	
Mw/Mn	Polidispersividade	

- Tg Temperatura de transição vítrea
- A_{sc} Área sob a curva
- L_{ma} Largura a meia altura
- **D**_s Coeficiente de intumescimento

xii

RESUMO

A procura de novos materiais poliméricos oriundos de matérias primas renováveis é de grande importância científica, tecnológica e ambiental, dado que elas podem substituir as de origem na cadeia do petróleo, além de contribuir para a diminuição de gases de efeito estufa e o acúmulo de lixo plástico. Os óleos vegetais são matérias primas renováveis constituídas principalmente de triglicerídeos, cujas características estruturais fornecem uma ampla gama de possibilidades sintéticas para a obtenção de diversos materiais poliméricos, os quais têm apresentado propriedades semelhantes àqueles polímeros convencionais oriundos do petróleo, assim como outras propriedades interessantes como amortecimento mecânico e memória de forma. O grande potencial brasileiro para a produção de óleo de semente de seringueira (OSS), aliado ao fato de que ele não compete com a indústria alimentar, faz deste óleo uma alternativa importante para a obtenção de novos polímeros com benefícios econômicos e ambientais significativos. Neste trabalho foi sintetizada uma série de copolímeros vinílicos de estireno e macrômeros de OSS. Estes macrômeros foram obtidos pela rota sintética constituída de duas etapas: glicerólise do óleo seguida de maleinização para obtenção de monômeros de elevada massa molar e funcionalidade variando entre 2 e 4. Os produtos intermediários desde o OSS até os macrômeros foram caracterizados por CCD, FT-IR, espalhamento Raman e RMN de ¹H e ¹³C. Foram obtidos copolímeros de OSS-estireno variando as condições de síntese (temperatura, tempo e composição) visando o estudo do efeito destas variáveis na estrutura e propriedades dos materiais. Os copolímeros sintetizados foram caracterizados por ensaios de intumescimento e extração de solúveis, DMA, TG/DTG, ensaios de degradação hidrolítica e RMN de 'H e GPC da fração solúvel. Encontrou-se que os copolímeros sintetizados possuem uma estrutura complexa dependente da composição, tempo e temperatura de reação, sendo caracterizada principalmente por uma rede tridimensional com oligômeros e/ou polímeros inseridos nela. Alguns dos polímeros obtidos apresentaram propriedades interessantes para serem aplicados como isolantes acústicos.

xiv

ABSTRACT

The search for new polymeric materials from renewable raw materials is of great scientific, technological and environmental importance, since they can replace those made from petroleum, and contribute to reducing greenhouse gases and the accumulation of plastic waste. Vegetable oils are renewable resources consisting mainly of triglycerides, whose structural features provide a wide range of synthetic possibilities to obtain various polymeric materials, which have shown similar properties to those of conventional polymers from petroleum, as well as other interesting properties such as damping and shape memory. The great potential of Brazil for the production of rubber seed oil (RSO), coupled with the fact that it does not compete with the food industry, makes this oil an important alternative to obtain new polymers with significant economic and environmental benefits. In this work we synthesized a series of copolymers of styrene and vinyl macromers of RSO. These macromers were obtained by synthetic route consists of two steps: glycerolysis oil followed by maleinization to obtain monomers with high molecular weight and functionality ranging from 2 to 4. Intermediate products from the RSO to the macromers were characterized by TLC, FT-IR, Raman, ¹H NMR and ¹³C NMR. Copolymers of RSO and styrene were obtained by varying the synthesis conditions (temperature, time and composition) in order to study the effect of these variables on the structure and properties of the materials. The copolymers were characterized by swelling and extraction of soluble fraction, DMA, TG/DTG, hydrolytic degradation and ¹H NMR and GPC of the soluble fraction. It was found that the copolymers possess a complex structure dependent on the composition, temperature and reaction time and characterized by a three-dimensional network with oligomers and/or polymers inside it. Some of the resulting polymers showed interesting properties to be used as soundproofing.

xvi

ÍNDICE GERAL

1. INTRODUCÃO	1
1.1. Matérias primas renováveis para a obtenção de polímeros	1
1.2. Óleos vegetais	2
1.3. Óleo de semente de seringueira (OSS)	6
1.4. Polímeros a partir de óleos vegetais	8
1.5. Rota de síntese de polímeros de OSS	11
2. OBJETIVOS	15
3. METODOLOGIA	16
3.1. Reagentes e solventes	16
3.2. Síntese e caracterização de intermediários	18
3.2.1. Glicerólise de OSS	18
3.2.2. Maleinização de Glicerídeos de OSS	19
3.3. Síntese de copolímeros poli(GOSSM-co-St)	20
3.3.1. Método geral de copolimerização	20
3.3.2. Condições de polimerização	22
3.3.3. Nomenclatura de copolímeros sintetizados	23
3.4. Técnicas de análise e equipamentos	24
3.4.1. Cromatografia em Camada Delgada (CCD)	24
3.4.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR)	24
3.4.3. Espectroscopia vibracional de espalhamento Raman	24
3.4.4. Ensaios de intumescimento e extração de solúveis	25
3.4.5. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	26
3.4.6. Cromatografia de Permeação de Gel (GPC)	27
3.4.7. Análise Térmica (TG/DTG)	27
3.4.8. Análise dinâmico-mecânica (DMA)	28
3.4.9. Ensaios de degradação hidrolítica	28

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1. Análise de intermediários: OSS, GOSS e GOSSM	29
4.1.1. Análise de intermediários por CCD	29
4.1.2. Análise de intermediários por FT-IR	31
4.1.3. Análise de intermediários por RMN de ¹ H	34
4.1.4. Análise de intermediários por RMN de ¹³ C	38
4.1.5. Análise de intermediários por espalhamento Raman	52
4.2. Análise de polímeros	53
4.2.1. Estudo de cura / pós-cura	53
4.2.1.1. Ensaios de intumescimento e extração de solúveis	53
4.2.1.2. Análise das frações solúveis por RMN de ¹ H	55
4.2.1.3. Análise Termogravimétrica (TG/DTG)	57
4.2.1.4. Análise Dinâmica Mecânica (DMA)	59
4.2.2. Estudo do efeito de composição sobre as propriedades dos	
polímeros	64
4.2.2.1. Ensaios de intumescimento e extração de solúveis	65
4.2.2.2. Análise das frações solúveis e do polímero P100-3h-p por	
RMN de ¹ H	66
4.2.2.3. Análise das frações solúveis e polímero P100-3h-p por GPC .	68
4.2.2.4. Análise Termogravimétrica (TG/DTG)	71
4.2.2.5. Análise Dinâmico Mecânica (DMA)	72
4.2.2.7. Ensaios de degradação hidrolítica	75
5. CONCLUSÕES	78
6. PERSPECTIVAS FUTURAS	79
7. REFERÊNCIAS	80

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Ácidos graxos presentes em óleos vegetais	3
Tabela 2. Tabela 2. Classificação segundo o índice de iodo dos óleos vegetais mais usados na indústria química e na síntese de polímeros.	6
	0
Tabela 3. Tipo e teor de ácidos graxos encontrados no OSS	7
Tabela 4. Principais características físico-químicas do OSS usado neste trabalho.	16
Tabela 5. Reagentes e solventes utilizados em processos de síntese, purificação e análise.	17
Tabela 6. Polímeros sintetizados	23
Tabela 7. Principais sinais e atribuições de espectros FT-IR de intermediários: OSS, GOSS e GOSSM (em cm ⁻¹).	32
Tabela 8. Sinais e atribuições de espectros RMN de ¹ H de OSS, GOSS e GOSSM (deslocamento químico em ppm).	37
Tabela 9. Sinais representativos e atribuições de espectros RMN de ¹³ C de OSS, GOSS e GOSSM (deslocamento químico em ppm).	40

Tabela 11. Dados usados para a quantificação de ácidos graxos livres,diglicerídeos e triglicerídeos no OSS, mediante os sinais de carbonilas noespectro de RMN de ¹³C sem NOE.45

Tabela 12. Dados usados para a quantificação de monoglicerídeos,diglicerídeos e triglicerídeos no GOSS, mediante os sinais de carbonilas noespectro de RMN de C¹³ sem NOE.46

Tabela 13. Dados da integração de sinais de carbonilas do GOSSM emespectros RMN de ¹³C sem NOE.48

Tabela 14. Quantificação relativa de grupos maleato por grupo glicerila noGOSSM, usando os sinais de hidrogênios correspondentes no espectro deRMN de ¹H.49

Tabela 15. Parâmetros para a determinação por RMN de ¹H da razão molarde anidrido maléico residual e grupos glicerila no GOSSM.50

Tabela 16. Parâmetros para a determinação por RMN de ¹³C da razão molarde anidrido maléico residual e grupos glicerila no GOSSM.50

Tabela 17. Razões molares dos constituintes do GOSSM calculadasmediante RMN de ¹H e RMN de ¹³C.51

ΧХ

Tabela 18. Porcentagens em massa dos constituintes do GOSSM calculadas		
mediante RMN de 'H e RMN de 'SC.	51	
Tabela 19. Características físicas dos polímeros sintetizados no estudo de		
composição	64	
Tabela 20. Massas molares médias numérica (Mn), ponderada (Mw),		
polidispersividade (Mw/Mn) e volume de eluição para as frações solúveis dos		
polímeros com diferentes composições e para o polímero P100-3h-p	70	

xxii

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ciclo de vida de polímeros oriundos de fontes renováveis	2
Figura 2. Estrutura química de triglicerídeos exemplificada com ácidos palmítico, linoléico e ricinoléico.	5
Figura 3. Exemplos de polímeros obtidos a partir de óleos vegetais. a) Óleos oxipolimerizados; b) Poliésteres (exemplo: resina alquídica); c) Poliuretanas; d) Poliamidas; e) Polímeros vinílicos (exemplo de macrômero: triglicerídeo hidroxil acrilado). R ₁ e R ₂ correspondem a cadeias poliméricas.	10
Figura 4. Rota sintética para a obtenção de copolímeros de OSS e estireno. Primeira etapa: Glicerólise de óleos vegetais	11
Figura 5. Catalisadores nucleofílicos usados por Can e Mosiewicki na maleinização de glicerídeos de óleos vegetais.	12
Figura 6. Esquema da possível atuação de catalisadores nucleofílicos (exemplificado com piridina) na reação de maleinização dos glicerídeos de óleos vegetais.	13
Figura 7. Rota sintética para a obtenção de copolímeros de OSS e estireno. Segunda etapa: Maleinização de glicerídeos de óleos vegetais	13
Figura 8. Rota sintética para a obtenção de copolímeros de OSS e estireno. Terceira etapa: Copolimerização dos macrômeros de óleo vegetal com estireno. Como exemplo é apresentada a estrutura do polímero gerado a partir de bismaleatos de monoglicerídeo.	14

Figura 9. Montagem experimental para a copolimerização de macrômeros de OSS e estireno. Sistemas fechados sob vácuo	21
Figura 10. Programa de cura e pós-cura aplicado na síntese de copolímeros de macrômeros de OSS e estireno.	21
Figura 11. Placas CCD de intermediários: OSS, GOSS e GOSSM	30
Figura 12. Espectros FT-IR de intermediários: OSS, GOSS e GOSSM	31
Figura 13. Possíveis estruturas de macrômeros, indicando aquela que é suscetível de formação de ligação de hidrogênio intramolecular.	33

Figura 16. Estrutura do 2-monolinoleil glicerol indicando os tipos de carbonos	
presentes em monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos	42

Figura 17. Sinais de carbonos de grupos glicerila no espectro RMN de ¹³C do GOSS, indicando os deslocamentos químicos dos sinais mais intensos, correspondentes a 1-monoglicerídeos. 43

Figura 18. Sinais de carbonilas no espectro RMN de ¹³C do OSS. a) Carbonilas de ácidos graxos livres; b) Carbonilas de diglicerídeos; c) Carbonilas de triglicerídeos. 44

Figura 20. Sinais de carbonilas no espectro RMN de ¹³C do GOSSM. a) Carbonilas de cadeias acílicas; b) Carbonilas de grupo ácido do maleato dos macrômeros; c) Carbonilas de grupo éster do maleato dos macrômeros. 47

Figura 27. Análises de DMA para copolímeros com 30% de estireno obtidos no estudo de tempo de cura / pós-cura. a) Módulo de armazenamento (E´);
b) Módulo de perda (E´´) e c) Fator de perda (tan δ) em função da temperatura.

Figura 28. Análises de DMA para copolímeros com 50% de estireno obtidos no estudo de tempo de cura / pós-cura. a) Módulo de armazenamento (E´);
b) Módulo de perda (E´´) e c) Fator de perda (tan δ) em função da temperatura.

Figura 30. Área sob a curva (A_{sc}) e largura a meia altura (L_{ma}) do pico de	
transição vítrea nas curvas de tan δ de polímeros obtidos no estudo de cura /	
pós-cura. a) Polímeros com 30 % de estireno; b) Polímeros com 50 % de	
estireno	63

Figura 37. a) Temperatura de transição vítrea (Tg) determinadas a partir das curvas de módulo de perda; b) Área sob a curva (A_{sc}) e largura a meia altura (L_{ma}) do pico de transição vítrea nas curvas de tan δ para polímeros com diferentes composições. 74

1. INTRODUÇÃO

1.1. Matérias primas renováveis para a obtenção de polímeros

Com a diminuição e a previsão de esgotamento das reservas de combustíveis fósseis no planeta tem crescido o interesse em procurar e pesquisar fontes renováveis para a geração de materiais poliméricos que possam substituir agueles oriundos do petróleo ou que possam ser utilizados em novas aplicações. Atualmente, aproximadamente 7 % da produção mundial de combustíveis fósseis é usada na obtenção de polímeros, representando uma produção anual superior às 100 milhões de toneladas¹⁻⁴. Uma grande guantidade destes polímeros é destinada a produtos de vida curta e é introduzida rapidamente nos ecossistemas como lixo plástico. Dado que apenas pequenas quantidades destes materiais estão sendo recicladas, o seu acúmulo nos sistemas aguáticos e terrestres está trazendo sérios problemas ambientais, ecológicos e sociais³⁻⁸. Por isso, é importante que os polímeros oriundos de matérias primas renováveis também sejam biodegradáveis, já que, paralelamente à alternativa da reciclagem e reutilização dos polímeros não biodegradáveis, podem contribuir na diminuição do acúmulo de lixo plástico. No entanto, as condições e tempos de biodegradação devem ser delineados de acordo com as aplicações potenciais que tenham estes materiais, e por isso é importante que a sua biodegradabilidade seja avaliada⁹⁻¹⁰. Outra notável vantagem que têm vários dos polímeros oriundos de matérias primas renováveis é a sua contribuição para a diminuição dos gases de efeito estufa sem importar se são destinados a aplicações de curta ou longa duração (Figura 1). No caso de polímeros destinados a aplicações de longa duração, por exemplo os termofixos, estes atuariam como "fixadores" de CO₂. No caso de polímeros destinados a curta duração, a fixação seria menor. Estes polímeros, após o seu consumo e disposição adequada (condições aeróbicas), entram numa etapa de degradação, assimilação e mineralização, na qual uma fração do

carbono polimérico é convertida em biomassa, e outra é devolvida à atmosfera como CO₂. A quantidade deste carbono devolvido a atmosfera é menor em comparação ao carbono estocado nos polímeros biodegradáveis oriundos de matérias primas renováveis, o qual implica em fixação significativa de CO₂ proveniente de outras fontes (indústria, carros, etc.)^{1, 4, 10, 11}.



Figura 1. Ciclo de vida de polímeros oriundos de fontes renováveis.

1.2. Óleos vegetais

As fontes renováveis mais usadas atualmente para a produção de polímeros são os sacarídeos (principalmente celulose, amido e sacarose), proteínas, borracha natural e óleos vegetais. Entres estes, os óleos vegetais são os mais amplamente usados na indústria química^{1, 12} e têm demonstrado ser uma excelente fonte para a geração de materiais poliméricos com propriedades mecânicas e térmicas

adequadas para substituir vários polímeros convencionais¹²⁻¹⁵. Além do mais, suas propriedades de amortecimento mecânico e de memória de forma, fazem destes polímeros ótimos materiais para serem aplicados em controle de vibrações e ruído, e em dispositivos mecânicos¹.

Os óleos vegetais são constituídos basicamente de triglicerídeos (chamados também triacilglicerídeos ou triacilgliceróis), que são os ésteres formados entre uma molécula de glicerol e três de ácidos graxos (não necessariamente iguais). O grupo correspondente ao glicerol é chamado de grupo glicerila, e as cadeias correspondentes aos ácidos graxos são chamados de grupos acila ou cadeias acílicas^{1, 12-14}. Existem vários tipos de ácidos graxos com diferentes características estruturais: saturados, insaturados, com ligações triplas, grupos funcionais adicionais como hidroxilas, epóxi e carbonilas. A Tabela 1 apresenta alguns exemplos dos ácidos graxos mais comumente encontrados em óleos vegetais. Nesta tabela, as características estruturais dos ácidos graxos são indicadas por algarismos: O primeiro número indica o número de carbonos da cadeia acílica; o segundo o número de insaturações, e os dados entre parênteses indicam as posições das duplas ligações, assim como a presença e posição de outros grupos funcionais.

Nome	Características estruturais ^a
Ácido Caprílico	8:0
Ácido Cáprico	10:0
Ácido Láurico	12:0
Ácido mirístico	14:0
Ácido palmítico	16:0
Ácido palmitoléico	16:1 (9)

Tabela 1. Ácidos graxos presentes em óleos vegetais.

Ácido esteárico	18:0
Ácido oléico	18:1 (9)
Ácido linoléico	18:2 (9,12)
Ácido linolênico	18:3 (9,12,15)
Ácido α -eleosteárico	18:3 (9,11,13)
Ácido ricinoléico	18:1 (9,12-Hidroxila)
Ácido vernólico	18:1 (9,12-Epóxido)
Ácido licânico	18:3 (4-Carbonila,9,11,13)
Ácido Araquídico	20:0
Ácido Gadoléico	20:1 (9)

(a) O primeiro número indica o número de carbonos da cadeia acílica; o segundo o número de insaturações, e os dados entre parênteses indicam as posições das duplas ligações, assim como a presença e posição de outros grupos funcionais.

Em um óleo vegetal determinado, as moléculas de triglicerídeos não são idênticas; existe uma distribuição mais ou menos definida de determinados ácidos graxos nos triglicerídeos, que varia ligeiramente dependendo das condições de crescimento das árvores e das condições e estações da colheita¹³. Na Figura 2 é apresentada a estrutura de um triglicerídeo com três cadeias acílicas diferentes, correspondentes a ácido palmítico, ácido linoléico e ácido ricinoléico. Também é comum encontrar nos óleos vegetais pequenas quantidades de ácidos graxos livres e outros glicerídeos como 1,2-diacilglicerídeos, 1,3-diacilglicerídeos, 1-monoacilglicerídeos e 2-monoacilglicerídeos^{13, 16, 17}. Neles, as cadeias acílicas variam entre as posições α (carbonos 1 e 3 do grupo glicerila) e β (carbono 2 do grupo glicerila).



Figura 2. Estrutura química de triglicerídeos exemplificada com ácidos palmítico, linoléico e ricinoléico.

O grau de insaturação é um dos parâmetros que mais afeta as propriedades dos óleos vegetais, já que deste depende a taxa com que os óleos ou os polímeros derivados deles apresentam reações de secagem oxidativa. O grau de insaturação médio pode ser dimensionado mediante o índice de iodo, o qual é calculado como a quantidade em gramas de iodo que reagem com 100 gramas de amostra sob condições específicas. Os óleos vegetais podem ser classificados em três grupos dependendo do valor de índice de iodo: secativos (para índices superiores a 150 g l₂/100g), semi-secativos (para índices entre 100 e 150 g l₂/100g), e não secativos (para índices menores a 100 g l₂/100g)¹⁸. Na tabela 2 são apresentados os ácidos graxos majoritários dos óleos vegetais que têm sido mais usados na indústria química e na obtenção de polímeros, assim como sua correspondente classificação segundo o índice de iodo.

Óleo	Ácidos graxos predominantes		Secatividade	
	Тіро	% Média	Classificação	Índice de iodo
				(g l ₂ /100g)
Linhaça	Linolênico	51	Secativo	155-205
	Oléico	22		
	Linoléico	17		
Tungue	Eleosteárico	80	Secativo	160-175
Oiticica	Licânico	78	Secativo	140-160
Soja	Linoléico	54	Semi-secativo	120-141
	Oléico	28		
Girassol	Linoléico	59	Semi-secativo	125-136
	Oléico	33		
Milho	Linoléico	60	Semi-secativo	102-130
	Oléico	25		
Mamona	Ricinoléico	87	Não secativo	81-91

Tabela 2. Classificação segundo o índice de iodo dos óleos vegetais mais usados na indústria química e na síntese de polímeros. Adaptado da referência 18.

1.3. Óleo de semente de seringueira (OSS)

Além dos óleos usados convencionalmente na indústria química (Tabela 2), têm se explorado novos óleos vegetais como, por exemplo, óleo de semente de melão, óleo de semente de seringueira (OSS), óleo de semente de laranja, entre outros^{13, 14, 19, 20}. Dentre estes, o óleo de semente de seringueira (*Hevea Brasiliensis*; árvore de onde é extraída a borracha natural ou latex) vem sendo investigado recentemente para geração de resinas alquídicas^{16, 20-23}.

As sementes de seringueira, assim como o óleo que pode ser extraído das mesmas, ainda não foram introduzidas na indústria brasileira. O estado de São Paulo é responsável por cerca do 50 % da produção de látex no Brasil²⁴ e no ano 2008 já dispunha de 77 mil hectares e um total de 36 milhões de pés de árvores de seringueira plantados²⁵. De acordo com estes dados e considerando que uma árvore de seringueira produz cerca de 0,8 kg de semente por ano²⁶, e que o teor médio de óleo nas sementes é aproximadamente 22 %¹⁶, estima-se um potencial de produção de 7 mil toneladas de óleo de semente de seringueira por ano só no estado de São Paulo.

Em estudos prévios^{16, 20, 23, 27} determinou-se que o óleo de semente de seringueira tem entre 79,0 e 84,4 % de ácidos graxos insaturados, com predominância dos ácidos oléico, linoléico e linolênico (Tabela 3), o que o caracteriza como um óleo semi-secante e o torna adequado para diferentes rotas sintéticas que levem à obtenção de materiais poliméricos de maior valor agregado^{1, 12-15}. Além do mais, o OSS não compete com a indústria alimentícia, como acontece com óleos de milho ou soja²⁷.

Ácido graxo	Teor (%)
Ácido mirístico	0,1 ¹⁶ ; 0,2 ²⁷
Ácido palmítico	9,1 ¹⁶ ; 10,2 ²³ ; 10,1 ²⁷
Ácido palmitoléico	0,3 ¹⁶ ; 0,3 ²⁷
Ácido esteárico	7,3 ¹⁶ ; 8,7 ²³ ; 8,8 ²⁷
Ácido oléico	25,3 ¹⁶ ; 21,9 ²⁰ ; 24,6 ²³ ; 24,6 ²⁷
Ácido linoléico	41,4 ¹⁶ ; 38,2 ²⁰ ; 39,6 ²³ ; 38,9 ²⁷
Ácido linolênico	$15,8^{16}; 24,3^{20}; 16,3^{23}; 17,1^{27}$
Ácido Araquídico	0,3 ¹⁶
Ácido Gadoléico	0,2 ¹⁶

Tabela 3. Tipo e teor de ácidos graxos encontrados no OSS.

1.4. Polímeros a partir de óleos vegetais

As características químicas dos triglicerídeos (e outros glicerídeos), tais como insaturações e outros grupos funcionais nas cadeias acílicas, assim como as possibilidades de realizar transesterificações, fazem com que estas substâncias sejam suscetíveis a modificações químicas apropriadas para gerar diferentes tipos de polímeros lineares e reticulados, aplicados principalmente na indústria de tintas e revestimentos. Alguns dos tipos de polímeros que podem ser obtidos a partir de óleos vegetais são: óleos oxipolimerizados, poliésteres, poliuretanas, poliamidas, resinas acrílicas, resinas epoxídicas, poliesteramidas e polímeros vinílicos^{1, 12-14}. Alguns destes tipos de polímeros são descritos a seguir:

Óleos oxipolimerizados: Quando oxidados, os óleos vegetais sofrem polimerização pela formação de pontes peroxídicas entre os carbonos alílicos das cadeias acílicas. Estes tipos de polímeros são chamados de óleos oxipolimerizados (Figura 3a) e são amplamente usados na indústria de revestimentos, já que, controlando o grau de oxidação, é possível controlar a viscosidade e as propriedades finais destes produtos.

Poliésteres: Um exemplo de poliésteres baseados em óleos vegetais são as resinas alquídicas (Figura 3b). Estas são obtidas mediante a transesterificação de um óleo vegetal com um poliálcool, seguido pela reação com um poliácido ou um anidrido de ácido carboxílico (ftálico, glutárico, maléico, succínico) a temperaturas elevadas (200 – 240 °C). Também podem ser obtidas pela reação direta de um poliálcool, ácidos graxos e um poliácido. As resinas alquídicas são usadas principalmente em tintas, conferindo maior resistência a intempéries e diminuindo o tempo de secagem destes produtos.

Poliuretanas: A reação de diisocianatos com óleos contendo grupos hidroxilas na sua estrutura (*e.g.* óleo de mamona), ou com glicerídeos parciais preparados por transesterificação de óleos vegetais com glicerol ou outros poliálcoois, geram poliuretanas (Figura 3c) que têm sido usadas principalmente na indústria de tintas, já que apresentam boas propriedades de filme, flexibilidade e permeabilidade a gases como CO_2 e O_2 .

Poliamidas: Estes tipos de polímeros podem ser obtidos mediante a reação de aminas e dímeros de ácido oriundos de óleos vegetais (Figura 3d). Estes materiais são usados em tintas por conferir a estas a propriedade de tixotropia, a qual facilita a sua aplicação, melhora a aparência do filme e fornece uma elevada faixa de elasticidade e excelente estabilidade dimensional.

Polímeros vinílicos: Uma ampla gama de polímeros vinílicos contendo óleos na sua estrutura tem sido estudada. Basicamente estes polímeros são obtidos pelo método clássico e pelo método do macrômero. O primeiro consiste na reação direta de um óleo secante ou semisecante com monômeros vinílicos como estireno, α-metilestireno ou ciclopentadieno. O segundo método consiste na modificação química dos triglicerídeos por diferentes rotas sintéticas, gerando moléculas de elevada massa molar e grupos vinílicos mais reativos que os das acílicas. Estes novos monômeros são chamados de macrômeros e, geralmente, são copolimerizados com comonômeros vinílicos e/ou acrílicos. Estes materiais apresentam variadas propriedades mecânicas e de resistência química. Na figura 3e é apresentado o macrômero obtido pela acrilação por abertura de anel de triglicerídeos epoxidados: triglicerídeo hidroxil acrilado.


Figura 3. Exemplos de polímeros obtidos a partir de óleos vegetais. a) Óleos oxipolimerizados; b) Poliésteres (exemplo: resina alquídica); c) Poliuretanas; d) Poliamidas; e) Polímeros vinílicos (exemplo de macrômero: triglicerídeo hidroxil acrilado). R₁ e R₂ correspondem a cadeias poliméricas.

1.5. Rota de síntese de polímeros de OSS

A rota sintética utilizada neste trabalho para obtenção de materiais poliméricos a partir de OSS é a descrita por Can e colaboradores^{28, 29} e por Mosiewicki e colaboradores³⁰, que foi utilizada na obtenção de polímeros vinílicos a partir de óleo de soja e linhaça, respectivamente. Esta rota utiliza o método do macrômero e consiste em três etapas sucessivas: glicerólise, maleinização e copolimerização.

A glicerólise do óleo vegetal gera uma mistura de glicerídeos (monoglicerídeos e diglicerídeos) (Figura 4). Esta etapa é conduzida a elevadas temperaturas (220-230 °C) e faz uso de um catalisador básico (CaO).



Figura 4. Rota sintética para a obtenção de copolímeros de OSS e estireno. Primeira etapa: Glicerólise de óleos vegetais.

Na maleinização, moléculas de anidrido maléico reagem com os grupos hidroxilas dos glicerídeos, formando grupos maleato. Esta reação é catalisada por catalisadores nucleofílicos como trifenil antimônio²⁸⁻³⁰ ou 2-metil imidazol³⁰ (Figura 5), os quais têm como característica comum serem bases fracas com heteroátomos com pares eletrônicos livres. Neste trabalho foi utilizada piridina, já que este composto apresenta estas mesmas características e, além disso, é mais disponível e econômico.

Os catalisadores nucleofílicos atuam formando um composto intermediário (íon acilpiridínio no caso de piridina) que favorece o ataque nucleofílico do álcool (glicerol neste caso) à carbonila³¹ (Figura 6). Nesta etapa também é usado hidroquinona como inibidor de radicais livres para proteger as duplas ligações do sistema. Este aditivo é mais relevante para as duplas ligações dos grupos maleato, já que as das cadeias acílicas são pouco reativas e, de fato, em materiais com aplicações onde é desejada a secagem oxidativa, geralmente são necessários catalisadores especiais denominados secantes^{13, 18}.



Figura 5. Catalisadores nucleofílicos usados por Can e Mosiewicki na maleinização de glicerídeos de óleos vegetais.



Figura 6. Esquema da possível atuação de catalisadores nucleofílicos (exemplificado com piridina) na reação de maleinização dos glicerídeos de óleos vegetais.

A maleinização dos glicerídeos do óleo vegetal resulta em uma mistura de bismaleatos de monoglicerídeo e monomaleatos de diglicerídeos (Figura 7). Estas moléculas são monômeros de elevada massa molar e funcionalidade entre 2 e 4. Por isso podem ser classificados como macrômeros.



Figura 7. Rota sintética para a obtenção de copolímeros de OSS e estireno. Segunda etapa: Maleinização de glicerídeos de óleos vegetais. Os macrômeros obtidos na etapa anterior podem ser copolimerizados com monômeros vinílicos e/ou acrílicos apropriados, mediante polimerização radicalar em massa ou emulsão (Figura 8). Dado que a funcionalidade dos macrômeros é maior que 2, os copolímeros obtidos por esta rota devem apresentar um alto grau de reticulação, conferindo características de materiais termofixos que são interessantes para o desenho de biocompósitos¹⁵. Em geral, esta reação de polimerização é efetuada mediante um programa de temperatura e usando peróxido de benzoila como iniciador radicalar²⁸⁻³⁰. Neste trabalho foram sintetizados copolímeros de macrômeros de OSS com estireno, dado que este comonômero foi utilizado por Can e colaboradores e por Mosiewicki e colaboradores, e serve como um primeiro modelo para os copolímeros de OSS obtidos por esta rota sintética.



Figura 8. Rota sintética para a obtenção de copolímeros de OSS e estireno. Terceira etapa: Copolimerização dos macrômeros de óleo vegetal com estireno. Como exemplo é apresentada a estrutura do polímero gerado a partir de bismaleatos de monoglicerídeo.

2. OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho foram os seguintes:

- Sintetizar e caracterizar macrômeros de OSS pela rota glicerólisemaleinização.
- Sintetizar copolímeros de OSS-Estireno e estudar as suas principais características estruturais mediante técnicas espectroscópicas, dinâmicomecânicas, térmicas e estudos de intumescimento.
- Realizar estudos de degradação em condições suaves e aceleradas dos copolímeros OSS-Estireno.

3. METODOLOGIA

3.1. Reagentes e solventes

O óleo de semente de seringueira fornecido pelo Dr. I.S. Paulino¹⁶ foi obtido mediante extração a frio utilizando uma prensa do tipo contínua (expeller). Após a etapa de extração o óleo foi centrifugado para a remoção dos sólidos finos remanescentes. As principais características deste óleo são apresentadas na Tabela 4. Para minimizar a oxidação ou decomposição do OSS, este foi borbulhado com $N_{2(g)}$ durante uma hora e armazenado em garrafas escuras fechadas a temperatura ambiente.

Análise	Valor
Índice de peróxido (meq O ₂ /Kg)	2,76
Índice de lodo (g I ₂ /100g)	137,93
Índice de saponificação (mg KOH/g)	126,96
Densidade (g/cm ³ , 25°C)	0,916
Ácidos graxos livres (% em massa)	18,50

Tabela 4. Principais características físico-químicas do OSS usado neste trabalho.

Outros reagentes e solventes utilizados neste trabalho são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Reagentes e solventes utilizados em processos de síntese, purificação e análise.

Reagente ou solvente	Especificações	Etapa de uso	
Glicerol	Synth, bi-destilado, grau USP	Glicerólise	
Óxido de Calcio (CaO)	<i>Vetec</i> , Min. 95 %	Glicerólise	
n-Hexano (Solvente)	Merck	Glicerólise	
Éter etílico(Solvente)	Cromoline, Min. 99,5 %	Glicerólise	
Na_2SO_4 anidro	Reagen	Glicerólise	
Anidrido maléico	Merck	Maleinização	
Piridina	Merck	Maleinização	
Hidroquinona	<i>Nuclear</i> , Min. 99,0 %	Maleinização	
Peróxido de benzoíla	Sigma, Approx. 70 %	Copolimerização	
Estireno	Merck	Copolimerização	
Acetona	Cromoline, Min. 99,5 %	Ensaios de intumescimento	
THF	<i>Synth</i> , Min. 99,0 %	Ensaios de intumescimento	
Acetato de etila	Merck	Ensaios de intumescimento	
Tolueno	<i>Merck</i> , Min. 99,5 %	Ensaios de intumescimento	
Clorofórmio	Cromoline, Min. 99,8 %	Ensaios de intumescimento	
N _{2(g)} e N _{2(l)}	White Martins, Praxair inc.	Várias	

3.2. Síntese e caracterização de intermediários

3.2.1. Glicerólise de OSS

Foram misturados 300,0 g de OSS com 149,3 g de glicerol previamente destilado, o equivalente à razão mássica de óleo/glicerol de 2/1 e razão molar de 0,2/1,0, considerando uma massa molar aproximada de 879,38 g mol⁻¹ para o óleo (que corresponde a massa molar de triglicerídeos formados somente por ácido linoléico). A esta mistura foram adicionados, 150 mg de CaO (catalisador; 0,05 % em massa ou 0,27 % em mols em relação ao óleo) em um reator de 1 L com sistema de agitação mecânica, refluxo, termômetro e entrada de N_{2(g)} (fluxo de 0,5 L min⁻¹). A mistura foi aquecida a 220-230 °C durante 4 h, contadas desde o momento em que se atingiu o limite inferior da faixa de temperatura desejada.

A reação foi interrompida por imersão rápida num banho de gelo até atingir temperatura ambiente, e foi observada a geração de duas fases. Com a ajuda de um funil de decantação foi retirada a fase inferior correspondente ao excesso de glicerol. À fase superior foram adicionados 100 mL de solução de n-Hexano:éter etílico (1:1), sendo observada a formação de duas novas fases: uma superior majoritária correspondente a solução de glicerol remanescente. Separou-se a fase superior. As fases inferiores (ricas em glicerol) foram juntadas e duas novas extrações com n-Hexano:éter etílico (1:1) foram realizadas nesta fração.

As frações de fase superior foram juntadas e submetidas à evaporação do solvente em um rotaevaporador. Formou-se um óleo amarelo translúcido, diferente do OSS vermelho, que "gelifica" parcialmente em menos de 24 h e que volta a seu estado líquido com aquecimento suave.

Embora o OSS tenha sido caracterizado em um estudo prévio¹⁶, no presente trabalho foi caracterizado para fins de comparação por cromatografia de camada delgada (CCD), espectroscopia infravermelha (FT-IR), espalhamento Raman, ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono (RMN de ¹H e RMN de ¹³C). As mesmas análises foram feitas para o produto obtido na reação de glicerólise (Glicerídeos de Óleo de Semente de Seringueira ou GOSS).

3.2.2. Maleinização de Glicerídeos de OSS

Uma mistura de 290,2 g dos glicerídeos obtidos na anterior etapa (GOSS) e 160,9 g de anidrido maléico (razão mássica de glicerídeos/anidrido de 1,8/1,0 e razão molar de 0,5/1,0, considerando que os glicerídeos são constituídos somente de monoglicerídeo de ácido linoléico), foi colocada num reator de 1 L com agitação magnética, termômetro e entrada de $N_{2(g)}$ (fluxo de 0,25 L min⁻¹). Foram adicionados ao meio reacional 2,89 g de piridina (catalisador; 1,0 % em massa ou 4,5 % em mols em relação aos glicerídeos, supondo que o GOSS é constituído só de monolinoleato de glicerol), 2,90 g de hidroquinona (inibidor de radicais livres; 1,0 % em massa ou 3,2 % em mols em relação aos glicerídeos, supondo que o GOSS é constituído só de monolinoleato de glicerol), e o sistema foi aquecido a 90 °C durante 6 h. Durante a reação foi observada a cristalização do anidrido maléico nas paredes do reator. O sistema foi esfriado em banho de gelo e armazenado a temperatura ambiente.

O produto obtido na reação de maleinização de glicerídeos, chamado de GOSSM ou simplesmente Macrômeros, foi caracterizado por CCD, FT-IR, espalhamento Raman, RMN de ¹H e RMN de ¹³C.

3.3. Síntese de copolímeros poli(GOSSM-co-St)

3.3.1. Método geral de copolimerização

Os macrômeros obtidos na etapa anterior foram misturados com estireno (St) em razões definidas numa ampola de vidro. Também foi adicionado 1,0 % do iniciador peróxido de benzoíla (porcentagem em relação a massa total de reagentes). Esta mistura foi degaseificada mediante ciclos sucessivos de congelamento e vácuo até não observar mais bolhas com o descongelamento. Após à degasagem, as ampolas foram seladas sob vácuo e aquecidas segundo um programa de temperatura dividido em duas partes: cura e pós-cura (Figura 9 e Figura 10). O programa de cura foi aplicado para todas as sínteses de polímeros e consistiu em aquecimento desde a temperatura ambiente até 95 °C a uma taxa aproximada de 3 °C min⁻¹, e uma isoterma a esta temperatura durante um tempo definido. O programa posterior de pós-cura não foi aplicado para todas as amostras e consistiu em aquecimento desde 95 °C até 150 °C a uma taxa aproximada de 3 °C min⁻¹, seguido de isoterma por 3 h. Por último, os polímeros foram secos sob vácuo a temperatura ambiente durante 48 h. Os materiais apresentaram aparências variadas de acordo com sua composição: desde sólidos duros, amarelos e translúcidos, até sólidos moles, marrons e opacos. Os polímeros sintetizados intumesceram em graus diferentes em acetona, THF, acetato de etila, tolueno e clorofórmio, apresentando solubilização parcial, a qual confere uma leve coloração amarela aos solventes.



Figura 9. Montagem experimental para a copolimerização de macrômeros de OSS e estireno. Sistemas fechados sob vácuo.



Figura 10. Programa de cura e pós-cura aplicado na síntese de copolímeros de macrômeros de OSS e estireno.

3.3.2. Condições de polimerização

Dado que na literatura foram encontradas diferentes condições de temperatura, tempo e pós-cura para a copolimerização de estireno e glicerídeos de óleos vegetais maleinizados²⁸⁻³⁰, neste trabalho foi realizado um estudo inicial para definir as melhores condições de síntese de copolímeros de estireno e GOSSM (poli(GOSSM-co-St)). Este estudo consistiu em comparar polímeros sintetizados utilizando diferentes tempos de cura, com aqueles obtidos com um processo adicional de pós-cura. Para cada par de condições cura/pós-cura foram preparados copolímeros contendo 30 % e 50 % de estireno. Estes polímeros foram caracterizados e comparados mediante análises de intumescimento e extração de solúveis, análise termogravimétrica (TG/DTG) e análise dinâmico-mecânica (DMA). As frações solúveis destes polímeros foram caracterizadas por RMN de ¹H.

Os resultados obtidos nesta etapa permitiram estabelecer as condições de síntese de copolímeros, visando analisar o efeito de composição sobre as propriedades. O programa de temperatura escolhido foi uma isoterma de 3 h de cura seguido de pós-cura. Com estas condições foi estudado o efeito da composição nas propriedades dos polímeros, sintetizando polímeros com 0, 10, 30, 50, 70, 90 e 100 % de estireno. Estes materiais foram caracterizados e comparados mediante análises de intumescimento e extração de solúveis, TG/DTG, DMA e ensaios de degradação hidrolítica. O polímero com 100 % de estireno e as frações solúveis dos polímeros com até 90 % de estireno foram caracterizadas por RMN de ¹H e cromatografia de permeação em gel (GPC).

3.3.3. Nomenclatura de copolímeros sintetizados

A nomenclatura utilizada para diferenciar os polímeros sintetizados consiste em três partes separadas por hífens (P#-#x-p). A primeira parte tem uma letra "P" seguida de um número que representa a porcentagem de estireno no copolímero. A segunda parte indica o tempo de reação em unidades adequadas x ("s" para semanas e "h" para horas) para o processo de cura. A terceira parte é uma letra "p" que indica se o material foi submetido a pós-cura. Na ausência de pós-cura, esta última parte é omitida. Assim, por exemplo, um polímero com 50 % de estireno polimerizado por 4 semanas e sem ter sido submetido a processo de pós-cura, seria representado pelo código "P50-4s". Usando esta nomenclatura, na Tabela 6 são indicados os polímeros sintetizados neste trabalho.

Tabela 6. Polímeros sintetizados.

Tipo de estudo	Polímeros sintetizados		
	P30-2s P50-2s		
	P30-3s P50-3s		
	P30-4s P50-4s		
rempo de cura / pos-cura	P30-8s P50-8s		
	P30-3h-p P50-3h-p		
	P30-1s-p P50-1s-p		
	P0-3h-p		
	P10-3h-p		
Composição	P30-3h-p		
(com condições estabelecidas de	P50-3h-p		
cura / pós-cura)	P70-3h-p		
	P90-3h-p		
	P100-3h-p		

3.4. Técnicas de análise e equipamentos

3.4.1. Cromatografia em Camada Delgada (CCD)

A cromatografia em camada delgada foi feita em placas de sílica, utilizando uma mistura de n-Hexano-éter etílico (1:1) como eluente, e uma solução de 1 % de p-anisaldeído em ácido acético como revelador. Para cada amostra analisada são reportados os valores de Rf das manchas observadas. O Rf é definido como a razão entre o frente da mancha de interesse e o frente do solvente. Com esta técnica foram analisados os compostos intermediários (OSS, GOSS e GOSSM).

3.4.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR)

Foram obtidos espectros infravermelhos de transmissão em um espectrômetro FT-IR BOMEM MB Series, Modelo B100, utilizando filmes sobre janela de KBr, faixa de 400 a 4000 cm⁻¹, resolução de 2 cm⁻¹ e 64 acumulações. Com esta técnica foram analisados os compostos intermediários (OSS, GOSS e GOSSM).

3.4.3. Espectroscopia vibracional de espalhamento Raman

Foram obtidos espectros de espalhamento Raman em um espectrômetro RamanStation 400F Perkin Elmer, com fonte laser de 785 nm e 100 % de potência. Todos os espectros foram tomados com 10 exposições de 1 s de duração, 30 s de *photobleach* para diminuir possíveis interferências indesejadas por fluorescência, em faixa de 200 a 3500 cm⁻¹. Com esta técnica foram analisados os compostos intermediários (OSS, GOSS e GOSSM).

3.4.4. Ensaios de intumescimento e extração de solúveis

Foram feitos testes de intumescimento dos materiais poliméricos em acetona, THF, acetato de etila, tolueno e clorofórmio, para a definição de um solvente adequado para realizar os ensaios de rotina. Escolheu-se o tolueno por este ser capaz de intumescer os polímeros e manter a integridade das amostras (sem despedaçamento).

Os ensaios de intumescimento e a extração de solúveis foram feitos em triplicata. Uma amostra de polímero de aproximadamente 80 mg foi pesada e depois imersa em tolueno a um tempo fixo, trocando-se o solvente a cada semana. Posteriormente a amostra foi retirada, seca rapidamente em papel absorvente, pesada e seca sob vácuo e a temperatura ambiente por 24 h. A amostra seca foi pesada. As frações de tolueno foram juntadas e evaporadas em rota-evaporador, resultando em óleos de cor marrom-amarelo. Estas frações foram analisadas por RMN de ¹H e GPC.

Dado que o intumescimento varia com a quantidade de solúveis extraídos, foi feito um estudo prévio de intumescimento e extração de solúveis em tolueno utilizando tempos de ensaio de 2, 4 e 8 semanas para duas amostras de copolímeros GOSSM-St obtidos nas etapas iniciais do trabalho. Estes experimentos prévios permitiram definir um tempo aproximado para que o equilíbrio de intumescimento

e de extração de solúveis fosse atingido. O tempo adotado a partir destes ensaios foi de 4 semanas.

O coeficiente de intumescimento (D_s) descrito em termos de porcentagem é definido como³²:

$$D_{s} = W_{s} / W_{m} * 100$$

Onde W_s é a massa do polímero intumescido e W_m a massa do polímero após a extração da fração solúvel e secagem.

Para todos os polímeros obtidos neste trabalho foi feito ensaio de intumescimento e extração de solúveis em tolueno.

3.4.5. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Foram obtidos espectros de ressonância magnética nuclear em solução em um espectrômetro de RMN Bruker DPX 250MHz (¹H) e em um espectrômetro RMN Varian Inova 500 MHz (¹H; ¹³C sem NOE). Todas as amostras foram analisadas em tubos de 5 mm, utilizando 700 µL de CDCl₃ com 99,8 % de deuteração (marca *Acros Organics*). Para garantir uma análise quantitativa, os espectros de RMN de ¹³C foram tomados sem NOE, 3000 repetições, e usando tempos inter-pulso (*Relaxation Delay*, D1) de 10s (GOSSM) e 15s (OSS e GOSSM). Os compostos intermediários (OSS, GOSS e GOSSM) foram analisados por RMN de ¹H e RMN de ¹³C, e as frações solúveis em tolueno de todos os polímeros obtidos foram analisadas por RMN de ¹H. O polímero P100-3h-p também foi caracterizado por RMN de ¹H.

3.4.6. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

As análises de GPC foram realizadas num equipamento Viscotek GPCmax VE2001, com detector de índice de refração Viscotek VE3580 a 40 °C, pré-coluna Viscotek TGuard 10 x 4,6 mm, e três colunas Viscotek T6000M 300 x 7,8 mm e partículas de 10 μ m, unidas em série e aquecidas a 60 °C. Como eluente foi usada uma solução de 1 g/L de LiBr em DMF (Synth, destilado), degaseificada e filtrada com membrana de nylon de 0,45 μ m. A mesma solução foi usada para preparar amostras em concentrações aproximadas de 8,0 mg mL⁻¹. Após filtração em filtros PVDF 45 μ m (Watchman), as amostras foram injetadas por sistema automatizado. O volume de injeção foi de 100 μ L e o fluxo de eluente de 1 mL min⁻¹. Foi usado o software de captura OmniSEC 4.6.2, e a curva de calibração foi gerada a partir de M_p de padrões de poliestireno (PS, Viscotek) injetados, com massas molares compreendidas na faixa de 1.050 a 3.800.000 g mol⁻¹. Com esta técnica foram analisadas as frações solúveis em tolueno dos polímeros obtidos no estudo de composição. O polímero P100-3h-p também foi caracterizado por GPC.

3.4.7. Análise Térmica (TG/DTG)

As curvas termogravimétricas (TG) foram obtidas em um equipamento TA Instruments, Modelo Hi-Res TGA 2950. As medidas foram realizadas em atmosfera inerte de argônio, utilizando-se fluxo de gás de 100 ml min⁻¹, de 25 °C a 600 °C e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. A partir das curvas termogravimétricas foram calculadas as suas correspondentes derivadas DTG (dm/dT *vs* T). Com esta técnica foram analisados todos os polímeros obtidos neste trabalho e os polímeros obtidos no estudo de composição depois de terem sido submetidos à extração de solúveis com tolueno.

3.4.8. Análise dinâmico-mecânica (DMA)

As análises DMA foram feitos em um analisador dinâmico mecânico DMTA V – Rheometric Scientific. Os ensaios foram realizados utilizando corpos de prova de 4,0 x 3,0 x 1,0 mm, utilizando o modo de tração, freqüência de 1,0 Hz, amplitude de 0,02 %, taxa de aquecimento de 2,0 °C min⁻¹ e faixa de temperatura de -100 °C a 200 °C. Com esta técnica foram analisados todos os polímeros obtidos neste trabalho.

3.4.9. Ensaios de degradação hidrolítica

Foram feitos ensaios de degradação hidrolítica em condições aceleradas e suaves. Os ensaios em condições aceleradas foram feitos usando solução 1 M de NaOH a 70 °C durante 6 h. Os ensaios em condições suaves foram feitos usando solução tampão de fosfato 0,1 M de pH 7,4 a 37 °C durante 15 semanas. Para os dois tipos de ensaios foram utilizadas amostras de aproximadamente 80 mg, as quais foram pesadas e colocadas em frascos de vidro com tampa de 5 mL contendo 3 mL de solução. Depois das incubações nas condições estabelecidas, as amostras foram lavadas superficialmente e deixadas mais 12 horas com água destilada a temperatura ambiente. Depois de retirada a água, as amostras foram secadas ao vácuo e temperatura ambiente durante 48 horas, e pesadas para determinar a porcentagem de perda de massa. Os ensaios foram feitos por triplicata. Estes ensaios foram feitos para os polímeros obtidos no estudo de composição.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Análise de intermediários: OSS, GOSS e GOSSM

4.1.1. Análise de intermediários por CCD

Na figura 11 são apresentadas as placas de CCD dos intermediários: OSS, GOSS, GOSSM. Nesta figura são indicados os Rf's das manchas observadas. Dado que o eluente usado é uma mistura de solventes apolares (n-Hexano + éter etílico) e a fase estacionária é polar (sílica), as manchas com Rf's menores devem corresponder aos compostos mais polares e vice-versa.

A mancha menos polar do OSS deve corresponder ao constituinte principal do óleo: triglicerídeos (Rf = 0,82-0,95). Como é observado, uma fração de triglicerídeos permanece no GOSS (Rf = 0,96) e no GOSSM (Rf = 0,99). Para o GOSS, estes triglicerídeos podem corresponder àqueles que não reagiram ou que foram gerados a partir da reação inversa à glicerólise. Estes também seriam os observados para o GOSSM. As manchas de polaridade intermediária com Rf's entre 0,36 e 0,59 podem corresponder a diglicerídeos nos três casos. As manchas com Rf's menores em OSS e GOSS podem corresponder a monoglicerídeos e ácidos graxos livres, e em GOSSM podem corresponder aos glicerídeos presentes na amostra GOSS que foram maleinizados.

Baseando-se nas observações de CCD, pode se propor o seguinte: 1) o OSS é constituído principalmente de triglicerídeos, mas tem uma pequena fração de diglicerídeos, monoglicerídeos e ácidos graxos livres (A presença de pequenas proporções de mono e diglicerídeos, assim como de ácidos graxos livres em óleos vegetais, é bem conhecida e reportada na literatura^{1, 16}; 2) o GOSS é constituído

principalmente de monoglicerídeos (produto principal da reação de glicerólise), mas tem uma fração considerável de diglicerídeos, assim como uma pequena fração de triglicerídeos; 3) o GOSSM é constituído principalmente de monoglicerídeos e diglicerídeos maleinizados (mais simplesmente chamados macrômeros), assim como por uma pequena fração de diglicerídeos e triglicerídeos.



Figura 11. Placas CCD de intermediários: OSS, GOSS e GOSSM.

4.1.2. Análise de intermediários por FT-IR

Os espectros FT-IR dos intermediários são apresentados na Figura 12, e na Tabela 7 são indicadas as principais absorções e suas atribuições. Nos três espectros são observados os sinais correspondentes às cadeias acílicas ligadas ao grupo glicerila: deformação axial C-H em torno de 2852 e 2956 cm⁻¹, deformação angular C-H entre 1457 e 1467 cm⁻¹, deformação axial C=O entre 1730 e 1745 cm⁻¹, deformação angular C-O de éster entre 1163 e 1243 cm⁻¹, e deformação axial C=C em torno de 1650 cm⁻¹.



Figura 12. Espectros FT-IR de intermediários: OSS, GOSS e GOSSM.

OSS	GOSS	GOSSM
		3466 (v O-H, <i>I</i> , de ácido)
	3367 (v O-H, <i>a</i> , <i>l</i>)	3184 (v O-H, <i>I</i> , de ácido)
3406 (v O-H, <i>b</i> , <i>l</i>)	2955 (v C-H)	2956 (v C-H)
2955 (v C-H)	2852 (v C-H)	2854 (v C-H)
2854 (v C-H)	1740 (v C=O, de éster)	1850 (v C=O, de anidrido maleico, <i>b</i>)
1743 (V C=O, de écido graxo, b)	1730 (v C=O, de éster)	1738 (v C=O, de éster)
1650 (v C=C, <i>b</i>)	1650 (v C=C, <i>b</i>)	1732 (v C=O, de éster)
1466 (δ C-H)	1467 (δ C-H)	1651 (v C=C, de grupo acilo, <i>o</i>)
1240 (δ C-O, de éster)	1243 (8 C-O, de ester)	1635 (v C=C, de maleato)
1163 (δ C-O, de éster)	1047 (δ Ο-Η)	1457 (δ C-H)
		1212 (δ C-O, de éster e ácido carboxílico)
		1168 (δ C-O, de éster)

Tabela 7. Principais sinais e atribuições de espectros FT-IR de intermediários: OSS, GOSS e GOSSM (em cm⁻¹).

v = deformação axial; δ = deformação angular; *a* = intensidade alta; *m* = intensidade media; *b* = intensidade baixa; *l* = sinal largo; *o* = ombro.

Nos espectros de OSS, GOSS e GOSSM também são observadas absorções largas atribuídas à deformação axial O-H, mas têm diferenças em intensidade, forma e posição. Estas absorções ocorrem a números de onda que podem ser atribuídos a –OH de grupos ácido carboxílicos no OSS e no GOSSM: pico centrado em 3406 cm⁻¹ para o OSS, e uma banda muito larga com picos sobressalentes em 3466cm⁻¹ e 3184cm⁻¹ para o GOSSM. A banda de ácido carboxílico no OSS pode corresponder aos ácidos graxos livres na forma de monômeros, e possivelmente também tenha uma pequena contribuição de hidroxilas de mono e diglicerídeos presentes no óleo. O pico do GOSSM pode corresponder aos grupos ácido carboxílico do grupo maleato em forma de

monômeros (3466cm⁻¹) e dímeros (3184cm⁻¹). A forma de dímero seria possível em estruturas que apresentam grupos maleato próximos com a capacidade de formar ligações de hidrogênio intramolecular, ou seja, em bis-maleatos de monoglicerídeo em que um grupo maleato está em uma posição α e o outro grupo maleato está na posição β do grupo glicerila. Em estruturas com grupos ácido carboxílico isolados, como nos mono-maleatos de diglicerídeo ou nos bis-maleatos de diglicerídeo com os dois grupos maleato nas posições α do grupo glicerila, seria muito difícil a geração de dímeros mediante ligações de hidrogênio intermolecular, dado que as cadeias acílicas vizinhas impediriam a interação com um grupo maleato da mesma molécula ou de outro macrômero. Na Figura 13 são apresentadas as possíveis estruturas dos macrômeros, e é indicada aquela onde é possível a formação de ligação de hidrogênio intramolecular.



Figura 13. Possíveis estruturas de macrômeros, indicando aquela que é suscetível de formação de ligação de hidrogênio intramolecular.

A absorção referente à deformação axial de –OH no espectro do GOSS ocorre a número de onda menor àqueles correspondentes a grupos ácido carboxílico (3367 cm⁻¹), e pode corresponder aos grupos álcool dos mono e diglicerídeos formados na reação de glicerólise. Se no GOSS tivessem ácidos graxos livres, as absorções dos correspondentes grupos hidroxila estariam sobrepostas a este sinal.

Há alguns outros picos que reforçam as atribuições acima: no espectro do OSS aparece uma absorção de baixa intensidade em 1711 cm⁻¹, que pode ser atribuída à deformação axial C=O correspondente a ácidos graxos livres; no espectro do GOSS aparece uma absorção em 1047 cm⁻¹ atribuída à deformação angular O-H de grupos álcool; no espectro do GOSSM aparece uma absorção em 1635 cm⁻¹ referente à deformação axial C=C do grupo maleato dos macrômeros.

Por último, também são observadas absorções de baixa intensidade em 1850 e 1780 cm⁻¹ correspondentes a uma pequena fração de anidrido maléico residual. Os sinais correspondentes aos grupos carbonila do grupo maleato dos macrômeros seguramente estão sobrepostos com as absorções de carbonila de éster (1732 cm⁻¹).

4.1.3. Análise de intermediários por RMN de ¹H

Os espectros de RMN de ¹H de OSS, GOSS e GOSSM são apresentados na Figura 14, e na Tabela 8 são indicados os sinais e atribuições destes espectros. Nos três espectros permanecem imutáveis os sinais dos hidrogênios das cadeias acílicas (faixa entre 0,80 e 2,80 ppm, e sinal em 5,30 ppm; Figura 14a). Entretanto, os sinais dos grupos glicerila variam (faixa entre 3,50 e 5,28 ppm; Figura 14b, 14c e 14d)^{13, 17, 33-35}. Os sinais de hidrogênios da glicerila ligados a carbonos α , que por

sua vez estão ligados a átomos de oxigênio de grupos éster, mudam em quantidade e intensidade, mas a faixa de deslocamento químico permanece aproximadamente constante (faixa entre 4,00 e 4,50 ppm; Figura 14c). Os sinais de hidrogênios da glicerila ligados a carbonos β , que por sua vez estão ligados a átomos de oxigênio de grupos éster (4,80 – 5,28 ppm; Figura 14d), apresentam intensidades baixas que variam dependendo do tipo de intermediário. Por outro lado, os sinais de hidrogênios de glicerila ligados a carbonos ($\alpha \in \beta$) que por sua vez estão ligados a átomos de oxigênio de grupos de glicerila ligados a carbonos ($\alpha \in \beta$) que por sua vez estão ligados a átomos de oxigênio de grupos álcool, aparecem no GOSSM (faixa entre 3,50 e 4,00 ppm; Figura 14b).

As mudanças nas características dos hidrogênios dos grupos glicerila indicam o seguinte: 1) As ligações éster mudam de OSS para GOSS, devido ao rearranjo das cadeias acílicas nos grupos glicerila durante a reação de glicerólise; 2) Houve a formação de grupos hidroxila na glicerólise; 3) Os glicerídeos (mono e di) formados na reação de glicerólise reagiram completamente com o anidrido maléico na etapa posterior de maleinização. Esta última afirmação é corroborada pela aparição no espectro de GOSSM de sinais correspondentes a hidrogênios vinílicos (6,34 ppm; Figura 14e) e hidrogênios ácidos (9,13 ppm; Figura 14f) dos grupos maleato.

A presença de hidrogênios ácidos de ácidos graxos livres não é detectada por RMN de ¹H em nenhum dos intermediários, possivelmente porque a quantidade deste tipo de hidrogênios é muito pequena em relação aos outros tipos de hidrogênios (das cadeias acílicas, dos grupos glicerila, etc.), e provavelmente esta quantidade esteja abaixo do limite de detecção da técnica. Além do mais, o alargamento do sinal deste tipo de hidrogênios também poderia estar dificultando a sua detecção.



Figura 14. Espectros de RMN de ¹H de intermediários: OSS, GOSS e GOSSM. a) Sinais comuns de hidrogênios de cadeias acílicas; b) sinais comuns de hidrogênios de grupos glicerila correspondentes a carbonos unidos a grupos álcool; c) sinais comuns de hidrogênios de grupos glicerila correspondentes a carbonos α unidos a grupos éster; d) sinais comuns de hidrogênios de grupos glicerila correspondentes a carbonos β unidos a grupos éster; e) sinais de hidrogênios vinílicos de grupos maleato em GOSSM; f) sinais de hidrogênios ácidos de grupos maleato em GOSSM; g) sinais de hidrogênios correspondentes a anidrido maléico residual em GOSSM.

	Amostra		Tino do hidrogônio
OSS	GOSS	GOSSM	
0,87	0,89	0,86	-C <u>H</u> ₃
0,96	0,96	0,96	-C <u>H</u> ₃
1,24	1,24	1,24	-C <u>H</u> 2-
1,30	1,30	1,29	-С <u>Н</u> 2-
1,60	1,62	1,59	-C <u>H</u> 2-CH2-(C=O)-O-
2,02	2,00	2,05	-C <u>H</u> 2-CH=CH-
2,30	2,37	2,31	C <u>H</u> 2-(C=O)-O-
2,76	2,76	2,79	-CH=CH-C <u>H</u> 2-CH=CH-
	3,54-3,96		-C <u>H</u> -OH, C <u>H</u> 2-OH, glicerila
4,09-4,32	4,06-4,35	4,10-4,46	-C <u>H</u> 2-O-(C=O)-, glicerila
5,03-5,28	4,80-5,27	5,00-5,18	-C <u>H</u> -O-(C=O)-, glicerila
5,33	5,33	5,33	-C <u>H</u> =C <u>H</u> -
		6,34	-C <u>H</u> =C <u>H</u> -COOH, maleato
		6,67, 6,87 (b)	ácido maléico e fumárico
		7,03	anidrido maléico
		9,13 (<i>l</i>)	-COO <u>H</u> , maleato

Tabela 8. Sinais e atribuições de espectros RMN de ¹H de OSS, GOSS e GOSSM (deslocamento químico em ppm).

b = sinal de muita baixa intensidade, I = sinal largo

Da mesma forma que nos espectros de infravermelho, nos espectros de RMN de ¹H também são observados sinais de anidrido maléico residual (7,03 ppm; Figura 14g). Para o GOSSM também são observados sinais de baixa intensidade de hidrogênios vinílicos que possivelmente correspondem a ácido maléico e/ou fumárico gerados pela abertura e isomerização do anidrido maléico^{36, 37}. As quantidades utilizadas na reação de maleinização foram calculadas

estequiometricamente e supondo uma reação entre monoglicerídeos e anidrido maléico. No entanto, nos espectros de infravermelho e RMN de ¹H são observados sinais correspondentes a anidrido maléico residual. Além do mais, como já foi dito, na reação de maleinização foi observada a cristalização do anidrido maléico nas paredes do reator. Estes fatos indicam que a quantidade de anidrido maléico usado não corresponde a uma relação estequiométrica real, senão a um excesso, o qual se explica tendo em conta que realmente o GOSS não é constituído somente de monoglicerídeos, mas sim por uma mistura complexa de monoglicerídeos (composto majoritário), diglicerídeos e uma pequena quantidade de triglicerídeos e talvez de ácidos graxos livres (como foi observado mediante CCD e espectroscopia infravermelha).

Como já foi discutido, a reação de maleinização teve sucesso, o qual prova que a troca dos catalisadores reportados na literatura por piridina é uma boa alternativa para a realização de reações de maleinização de glicerídeos de óleos vegetais.

4.1.4. Análise de intermediários por RMN de ¹³C

Os espectros de RMN de ¹³C de OSS, GOSS e GOSSM são apresentados na Figura 15, e na Tabela 9 são indicados os sinais mais representativos, assim como as respectivas atribuições^{17, 33, 38-43}. Da mesma maneira que nos espectros de RMN de ¹H, nos três espectros de RMN de ¹³C são observados os sinais correspondentes a cadeias acílicas. Como é detalhado na Tabela 9, com RMN de ¹³C é factível resolver sinais correspondentes a vários dos carbonos das cadeias acílicas: carbonos das carbonilas (Carbono 1; 172,00 - 180,00 ppm; Figura 15a), carbonos metilênicos adjacentes à carbonila (Carbono 2; 33,50 -34,50 ppm; Figura 15d), carbonos metilênicos adjacentes ao Carbono 2 (Carbono 3; 24,50 - 25,70 ppm; Figura 15d), carbonos metilênicos na penúltima posição da cadeia acílica (22,40 - 22,70 ppm; Figura 15d), carbonos metilênicos na antepenúltima posição da cadeia acílica (31,30 - 31,90 ppm; Figura 15d), carbonos metilênicos alílicos (27,00 - 27,20 ppm; Figura 15d), carbonos metílicos (13,90 – 14,30 ppm; Figura 15e), carbonos vinílicos (126,00 – 135,00 ppm; Figura 15b).



Figura 15. Espectros de RMN de ¹³C de intermediários: OSS, GOSS e GOSSM. a) Sinais de carbonilas de cadeias acílicas e grupos maleato; b) Sinais de carbonos vinílicos de cadeias acílicas e grupos maleato; c) Sinais carbonos de grupos glicerila; d) Sinais de carbonos metilênicos de cadeias acílicas; e) Sinais de carbonos metílicos de cadeias acílicas.

	Amostra		Tipos de Carbono		
OSS	GOSS	GOSSM	Tipos de Carbono		
14,06; 14,22	13,99; 14,15	13,94; 14,14	Carbono de grupo metila terminal		
22,53; 22,64	22,45; 22,56	22,42; 22,54	Carbonos metilênicos de cadeias acílicas: Penúltimo carbono		
24,82; 25,58	24,75; 25,51	24,65; 25,47	Carbonos metilênicos de cadeias acílicas: Carbono 3 (C ₃)		
27,15	27,08	27,04	Carbonos metilênicos de cadeias acílicas: Carbonos alílicos		
29,07; 29,30; 29,66	29,00; 29,20; 29,59	28,96; 29,19; 29,60	Carbonos metilênicos de cadeias acílicas		
31,48; 31,87	31,40; 31,79	31,36; 31,75	Carbonos metilênicos de cadeias acílicas: Antepenúltimo carbono		
33,98; 34,14	34,01; 34,16 (<i>b</i>)	33,80; 33,90	Carbonos metilênicos de cadeias acílicas: Carbono 2 (C ₂)		
62,05; 64,98; 68,29 (<i>b</i>); 68,62 (<i>b</i>); 68,86	61,14 (<i>b</i>); 61,55 (<i>b</i>); 62,15 (<i>b</i>); 63,28; 63,65 (<i>b</i>); 64,90; 67,97; 70,18; 71,98; 72,17	60,71 (<i>b</i>); 61,57; 61,95; 62,75; 62,99; 63,48; 64,40; 64,75; 65,68(<i>b</i>); 66,04; 67,61; 68,10; 68,41; 68,77; 69,77; 70,11; 70,70; 73,62	Carbonos de grupo glicerila		
127,06; 127,70; 127,84; 128,02; 128,18; 129,64; 129,93; 130,14; 131,87	126,98; 127,63; 127,76; 127,94; 128,10; 128,14; 129,55; 129,83; 129,55; 131,78	126,94; 127,73; 127,90; 128,05; 129,54; 129,82; 130,03; 131,15; 131,76; 132,03; 132,82; 134,04;	Carbonos vinílicos de cadeias acílicas e grupos maleato		
		136,43	Carbono vinílico de anidrido maléico		
		164,19; 164,81; 165,32; 165,76	Carbonilas de grupo maleato: grupo ácido		
		167,22; 167,93; 168,39; 168,60	Carbonilas de grupo maleato: grupo éster		
172,77; 173,19; 173,80; 178,88	173,41; 173,70; 173,83; 174,15	173,03; 173,52; 174,15	Carbonilas de cadeia acílicas (C1)		
		179,93	Carbonilas de ácido maléico ou fumárico		

Tabela 9. Sinais representativos e atribuições de espectros RMN de ¹³C de OSS, GOSS e GOSSM (deslocamento químico em ppm).

b = sinal de muita baixa intensidade

Nos três espectros também são observados os sinais de carbonos correspondentes aos grupos glicerila na faixa entre 60,00 e 74,00 (Figura 15c). Os sinais desta faixa são basicamente os mesmos para OSS e GOSS, mas mudam em intensidade, devido à mudança nas proporções de glicerídeos (mono, di e tri) quando se passa do OSS ao GOSS. Nos espectros de GOSSM aparecem novos sinais correspondentes a carbonos do grupo glicerila unidos a grupos maleato. Além destes novos sinais, no espectro de GOSSM aparecem novos sinais na faixa de carbonilas e carbonos vinílicos, correspondentes aos grupos maleatos dos macrômeros. Os sinais de carbonilas entre 164,00 e 170,00 ppm correspondem exclusivamente a grupos maleato e talvez a anidrido maléico residual. Os sinais de carbonos vinílicos de grupos maleatos estão na faixa de 132,00 e 135,00 ppm sem interferência de sinais de carbonos vinílicos de cadeias acílicas, e na faixa de 126,00 e 132,00 ppm há uma mistura de sinais de cadeias acílicas e maleatos.

Gunstone³⁸ estudou os espectros de vários 1-monoglicerídeos, 2-monoglicerídeos, 1,2-diglicerídeos, 1,3-diglicerídeos, triglicerídeos e várias misturas deles, e estabeleceu faixas de deslocamento químico que permitem identificar e estimar as proporções dos diferentes glicerídeos em uma mistura, usando os sinais dos carbonos do grupo glicerila ($C_{1\alpha}$, $C_{2\beta}$ e $C_{3\alpha}$; Figura 16), e os carbonos 1 e 2 das cadeias acílicas (C_1 e C_2 , respectivamente). Na Tabela 10 são apresentadas as faixas de deslocamento químico determinadas por Gunstone.



Figura 16. Estrutura do 2-monolinoleil glicerol indicando os tipos de carbonos presentes em monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos.

Tabela 10. Faixas de deslocamento químico em espectros de RMN de ¹³C correspondentes aos carbonos do grupo glicerila ($C_{1\alpha}$, $C_{2\beta} \in C_{3\alpha}$) e aos carbonos 1 e 2 ($C_1 \in C_2$) das cadeias acílicas dos diferentes tipos de glicerídeos (monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos) (em ppm). Adaptado da referência 38.

Tipos de carbonos		monoglicerídeos		Diglicerídeos		Triglicerídeos
		1-	2-	1,2-	1,3-	1,2,3-
Carbonos de grupo glicerila	С-ОН	70,24-70,34				
		(C _{2β})	61,79-62,05	61,43-62,32	68,21-68,35	
		63,47-65,20	$(C_{1\alpha},C_{3\alpha})$	(C _{3α})	(C _{2β})	
		(C _{3α})				
	C-grupo acila			61,43-62,32		62,10-62,19
		63,47-65,20	74,90-74,97	(C _{1α})	65,01-65,09	$(C_{1\alpha},C_{3\alpha})$
		(C _{1α})	$(C_{2\beta})$	72,13-72,27	$(C_{1\alpha},C_{3\alpha})$	68,90-69,05
				(C _{2β})		(C _{2β})
Carbonos de cadeias acílicas	C ₁	174,15-174,37	174,20	173,78-173,91	173,76-174,01	173,21-173,32ª
				173,43-173,51		172,80-172,91 ^b
	C ₂	34,15-34,22 34,38-34,42	04.00.04.45	34,31-34,36	04 11 04 10	34,20-34,27
			34,12-34,17	34,11-34,18	34,04-34,11	

(a) Correspondente a cadeias acílicas unidas a carbonos α do grupo glicerila.

(b) Correspondente a cadeias acílicas unidas a carbonos β do grupo glicerila.

Baseando-se nas faixas de deslocamento químico correspondentes a carbonos dos grupos glicerila apresentadas na Tabela 10, foi possível determinar que o monoglicerídeo majoritário no GOSS é o 1-monoglicerídeo, já que os sinais mais intensos dentro desta faixa (Figura 17) correspondem a este tipo de monoglicerídeos. Como já foi discutido e indicado na Figura 13, nos bis-maleatos de monoglicerídeo procedentes de 1-monoglicerídeos, há a possibilidade de formação de ligações de hidrogênio intramolecular, alargando e deslocando para números de onda menores a absorção no infravermelho referente à deformação axial do grupo –OH ácido do grupo maleato dos macrômeros (Figura 12).



Figura 17. Sinais de carbonos de grupos glicerila no espectro RMN de ¹³C do GOSS, indicando os deslocamentos químicos dos sinais mais intensos, correspondentes a 1-monoglicerídeos.

Com os dados reportados por Gunstone e outros pesquisadores^{17, 33, 38-43} foi estabelecido que a faixa de sinais correspondentes a grupos carbonila pode ser usada para estimar as quantidades relativas de monoglicerídeos, diglicerídeos, triglicerídeos e ácidos graxos livres nas amostras de OSS e GOSS.

Na Figura 18 é apresentada uma ampliação da região de sinais de carbonilas do OSS, indicando os sinais correspondentes a ácidos graxos livres (Figura 18a), diglicerídeos (Figura 18b) e triglicerídeos (Figura 18c). Com os valores de área dos picos e os dados apresentados na Tabela 11, foi estabelecido que OSS é constituído por 77,69 % em massa de triglicerídeos, 10,72 % em massa de diglicerídeos e 11,60 % em massa de ácidos graxos. Esta composição é aproximada e baseada na consideração de que o ácido linoléico é o único tipo de ácido graxo nas moléculas que constituem o OSS. É importante lembrar que o ácido linoléico é o ácido graxo majoritário na composição do OSS (Tabela 3). Mesmo sendo uma composição aproximada, ela está em perfeito acordo com as informações encontradas por CCD e FT-IR. A diferença de conteúdo de ácidos graxos livres determinado por RMN e o obtido previamente mediante titulação (18,50 %, Tabela 4) deve-se à diferença em precisão das duas técnicas.



Figura 18. Sinais de carbonilas no espectro RMN de ¹³C do OSS. a) Carbonilas de ácidos graxos livres; b) Carbonilas de diglicerídeos; c) Carbonilas de triglicerídeos.

Tabela 11. Dados usados para a quantificação de ácidos graxos livres, diglicerídeos e triglicerídeos no OSS, mediante os sinais de carbonilas no espectro de RMN de ¹³C sem NOE.

Tipos de moléculas que contém a carbonila	Massa molar aproximada ^a (g mol ⁻¹)	Número de carbonilas por molécula	Faixa de integração (ppm)	Área (u.a.)	Razão molar ^ь	Conteúdo no OSS (% em massa)
Ácidos graxos	280,45 (ácido linoléico)	1	178,64-179,25	1,00	1,00	11,60
diglicerídeos	616,95 (dilinoleil glicerol)	2	173,52-173,98	0,84	0,42	10,72
triglicerídeos	879,38 (trilinoleína)	3	172,62-173,43	6,41	2,14	77,69

(a) Massa molar correspondente ao ácido linoléico e aos di e triglicerídeos de ácido linoléico.

(b) Razão molar dos diferentes compostos em relação aos ácidos graxos.

Na Figura 19 é apresentada uma ampliação da região de sinais de carbonilas do GOSS, indicando os sinais correspondentes a monoglicerídeos (Figura 19a), a diglicerídeos (Figura 19b) e triglicerídeos (Figura 19c). Com os valores de área dos picos e os dados apresentados na Tabela 12, foi estabelecido que GOSS é constituído por 50,76 % em massa de monoglicerídeos, 40,76 % em massa de diglicerídeos e 8,48 % em massa de triglicerídeos. Esta composição coincide com as características da correspondente placa de CCD. É notória a ausência de sinais correspondentes a carbonilas de ácidos graxos livres, o qual indica que estes compostos foram consumidos durante a reação de glicerólise numa reação colateral de esterificação com glicerol.


Figura 19. Sinais de carbonilas no espectro RMN de ¹³C do GOSS. a) Carbonilas de monoglicerídeos; b) Carbonilas de diglicerídeos; c) Carbonilas de triglicerídeos.

Tabela 12. Dados usados para a quantificação de monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos no GOSS, mediante os sinais de carbonilas no espectro de RMN de C¹³ sem NOE.

Tipos de moléculas que contém a carbonila	Massa molar aproximada ^a (g mol ⁻¹)	Número de carbonilas por molécula	Faixa de integração (ppm)	Área (u.a.)	Razão molar ^ь	Conteúdo no GOSS (% em massa)
monoglicerídeos	280,45 (monolinoleil glicerol)	1	174,08-174,27	1,00	1,00	50,76
diglicerídeos	616,95 (dilinoleil glicerol)	2	173,63-173,95	0,73	0,37	40,76
triglicerídeos	879,38 (trilinoleína)	3	173.31-173,49	0,16	0,05	8,48

(a) Massa molar correspondente aos mono, di e triglicerídeos de ácido linoléico.

(b) Razão molar dos diferentes compostos em relação aos monoglicerídeos.

Na Figura 20 é apresentada uma amplificação da região de sinais de carbonilas do GOSSM, indicando os sinais correspondentes às cadeias acílicas (Figura 20a), grupos ácidos do grupo maleato (Figura 20b) e grupos éster do grupo maleato (Figura 20c). Esta diferenciação dos sinais das duas carbonilas do grupo maleato é feita tendo em conta que o carbono da carbonila do grupo ácido tem uma densidade de carga menor em comparação à carbonila da parte éster, por estar sujeita a um efeito indutivo negativo maior do grupo O-H em comparação ao O-R da carbonila do grupo éster e, portanto, deve estar mais deslocada para campos baixos no espectro de RMN de ¹³C.



Figura 20. Sinais de carbonilas no espectro RMN de ¹³C do GOSSM. a) Carbonilas de cadeias acílicas; b) Carbonilas de grupo ácido do maleato dos macrômeros; c) Carbonilas de grupo éster do maleato dos macrômeros.

Não é possível diferenciar as carbonilas de cadeias acílicas que provêm de bismaleatos de monoglicerídeo e mono-maleato de diglicerídeo. No entanto, com os valores de área dos sinais de carbonilas de grupos maleato e cadeias acílicas (Tabela 13), é possível determinar uma relação molar total dos grupos maleato e cadeias acílicas: 1,00 mols de cadeias acílicas por cada 1,46 mols de grupos maleato. Estas relações molares devem ser um pouco diferentes das reais, já que o sinal de carbonilas do anidrido maléico residual, assim como de carbonilas de cadeias acílicas de triglicerídeos residuais, podem sobrepor os sinais das carbonilas dos macrômeros. A razão molar de grupos maleato e cadeias acílicas deve estar entre 0,50 (valor para mono-maleato de diglicerídeo "puro") e 2,00 (valor para bis-maleato de monoglicerídeo "puro"). Como o valor experimental de 1,46 está mais próximo de 2,00, os tipos de compostos majoritários no GOSSM devem ser os bis-maleatos de monoglicerídeo, o qual é o esperado, já que os componentes majoritários no GOSS são justamente os monoglicerídeos.

Tabela 13. Dados da integração de sinais de carbonilas do GOSSM em espectros RMN de ¹³C sem NOE.

Grupo que contém a carbonila	Faixa de integração (ppm)	Área (u.a.)	Razão molar ^a
Cadeia acílica	172,00-174,70	1,00	1,00
Grupo ácido do grupo maleato do macrômero	166,70-169,00	1,47	1,47
Grupo éster do grupo maleato do macrômero	163,30-166,30	1,45	1,45

(a) Razão molar das diferentes carbonilas em relação às carbonilas de cadeias acílicas.

Um resultado semelhante é encontrado mediante as áreas dos sinais dos hidrogênios vinílicos do grupo maleato e os hidrogênios do grupo glicerila no espectro de RMN de ¹H (Tabela 14). Foi determinado que para cada grupo glicerila tem uma média de 1,73 grupos maleato. Como a cada grupo glicerila estão ligados três grupos diferentes (entre grupos maleato e cadeias acílicas), para cada molécula contendo um grupo glicerila deve ter uma média de 1,27 (3 -1,73) cadeias acílicas. Isto equivale a 1,36 (1,73 / 1,27) grupos maleato por cada cadeia acílica. Este valor deve diferir um pouco do valor real, dado que a faixa de integração utilizada para os hidrogênios do grupo glicerila (3,96-4,65) não 5,28 ppm; Tabela 8). Estes sinais têm muita baixa intensidade e alguns deles estão parcialmente sobrepostos com os sinais correspondentes a hidrogênios vinílicos de cadeias acílicas (5,33 ppm). De fato, estes tipos de hidrogênios correspondem a compostos minoritários no GOSSM (triglicerídeos e maleatos vindos de 1,2-diglicerídeos e 2-monoglicerídeos) o qual faz com que o valor calculado por RMN de ¹H seja uma boa aproximação.

Tabela 14. Quantificação relativa de grupos maleato por grupo glicerila no GOSSM, usando os sinais de hidrogênios correspondentes no espectro de RMN de ¹H.

Tipos de hidrogênios	Número de hidrogênios por grupo	Faixa de integração (ppm)	Área (u.a.)	Razão molar ^a
Hidrogênios de grupo glicerila	5	3,96 - 4,65	1,00	1,00
Hidrogênios vinílicos de grupos maleato	2	6,17 – 6,47	0,69	1,73

a. Razão molar de grupos maleato por grupo glicerila

Os espectros de ¹H e ¹³C apresentam sinais correspondentes aos átomos do grupo vinílico do anidrido maléico residual: 7,03 ppm para os hidrogênios vinílicos e 136,43 ppm para os carbonos vinílicos. Foram determinadas as áreas destes

sinais e daqueles correspondentes aos grupos glicerila, e estes valores foram usados para calcular a razão molar entre anidrido maléico residual e grupos glicerila no GOSSM (Tabela 15 e 16).

Tabela 15. Parâmetros para a determinação por RMN de ¹H da razão molar de anidrido maléico residual e grupos glicerila no GOSSM.

Tipos de hidrogênios	Tipos de hidrogêniosNúmero de hidrogêniospor molécula		Área (u.a.)	Razão molar ^a
Hidrogênios vinílicos do anidrido maléico residual	2	6,98-7,08	1,00	1,00
Hidrogênios de grupo glicerila	5	3,96-4,65	37,67	15,07

a. Razão molar do anidrido maléico residual e grupos glicerila.

Tabela 16. Parâmetros para a determinação por RMN de ¹³C da razão molar de anidrido maléico residual e grupos glicerila no GOSSM.

Tipos de carbonos	Tipos de carbonos Por molécula		Área (u.a.)	Razão molar ^a
Carbonos vinílicos do anidrido maléico residual	2	136,20-136,70	1,00	1,00
Carbonos de grupo glicerila	3	59,95-74,33	14,42	9,61

a. Razão molar do anidrido maléico residual e grupos glicerila.

Se na reação de maleinização cada molécula de monoglicerídeo foi transformada em bis-maleato de monoglicerídeo, e cada molécula de diglicerídeo foi transformada em mono-maleato de diglicerídeo, a relação molar entre bis-maleato de monoglicerídeo, mono-maleato de diglicerídeo e triglicerídeos no GOSSM, deve ser a mesma entre monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos no GOSS: 1,00 : 0,37 : 0,05, respectivamente (Tabela 12). Usando estas proporções, e as razões molares de anidrido maléico residual e grupos glicerila no GOSSM, calculadas mediante RMN de ¹H (1,00 : 15,07; Tabela 15) e RMN de ¹³C (1,00 : 9,61; Tabela 16), foram estabelecidas as razões molares de bis-maleato de

monoglicerídeo, mono-maleato de diglicerídeo, triglicerídeo residual e anidrido maléico residual no GOSSM (Tabela 17).

Tabela 17. Razões molares dos constituintes do GOSSM calculadas mediante RMN de ¹H e RMN de ¹³C.

Constituintes do GOSSM	1H	¹³ C
Anidrido maléico residual	1,00	1,00
Bis-maleato de monoglicerídeo	10,61	6,78
Mono-maleato de diglicerídeo	3,93	2,50
Triglicerídeos residuais	0,53	0,34

Observa-se uma diferença entre as razões molares de bis e mono-maleatos em relação ao anidrido maléico residual determinadas por RMN de ¹H e RMN de ¹³C. Isto pode se dever à área subestimada do sinal do anidrido maléico residual no espectro de RMN de ¹³C, devido à baixa relação sinal/ruído, ocasionando uma diminuição nas demais áreas relativas. No espectro de RMN de ¹H a relação sinal/ruído para os sinais de interesse nesta análise é melhor no que diz respeito a analise quantitativa.

Assumindo que o ácido linoléico é o único tipo de ácido graxo nas moléculas que constituem o GOSSM, também podem se calcular as relações mássicas e as porcentagens em massa dos constituintes do GOSSM (Tabela 18).

Tabela 18. Porcentagens em massa dos constituintes do GOSSM calculadas mediante RMN de ¹H e RMN de ¹³C.

Constituintes do GOSSM	¹ H	¹³ C
Anidrido maléico residual	1,06	1,66
Bis-maleato de monoglicerídeo	63,39	63,09
Mono-maleato de diglicerídeo	30,49	30,21
Triglicerídeos residuais	5,06	5,05

Dado o caráter vinílico do anidrido maléico, as quantidades residuais deste composto no GOSSM (≤ 1,7 %, Tabela 18) não representam um obstáculo nas posteriores polimerizações radicalares, e podem ser consideradas como parte da formulação dos polímeros sintetizados.

4.1.5. Análise de intermediários por espalhamento Raman

Nos espectros de espalhamento Raman de OSS, GOSS e GOSSM são observados sinais correspondentes a estiramentos axiais do grupo C=C das cadeias acílicas em 1657 cm⁻¹ (Figura 21). Além disso, no espectro de GOSSM aparece outro sinal de estiramentos axiais C=C em 1651 cm⁻¹, o qual está parcialmente sobreposto com o anterior, e que corresponde a estiramentos axiais do grupo C=C dos macrômero.



Figura 21. Espectros de espalhamento Raman de OSS, GOSS e GOSSM. a) vista completa dos espectros; b) aumento da faixa correspondente a sinais de estiramentos axiais C=C.

4.2. Análise de polímeros

4.2.1. Estudo de cura / pós-cura

4.2.1.1. Ensaios de intumescimento e extração de solúveis

Os resultados dos ensaios de intumescimento e extração das frações solúveis em tolueno para os copolímeros são apresentados na Figura 22 (polímeros com 30 % de estireno) e na Figura 23 (polímeros com 50 % de estireno). Observa-se que o aumento de tempo de cura resulta em diminuição do teor de solúveis nos copolímeros contendo 30 % e 50 % de estireno, o que indica que o aumento do tempo de cura aumenta a incorporação dos monômeros (macrômeros e estireno) em uma rede polimérica insolúvel. Por outro lado, para os copolímeros com 30 % e 50 % de estireno, o aumento de tempo de cura resulta em diminuição da capacidade de intumescimento, indicando o aumento da densidade de reticulação.

Em relação aos copolímeros obtidos mediante cura seguida de pós-cura, é observado que a fração solúvel e o coeficiente de intumescimento dos polímeros com 30 % de estireno (P30-3h-p, P30-1s-p) estão na mesma faixa de valores observados para os polímeros obtidos com tempos prolongados de cura (aproximadamente de 15 a 56 %). Já para os polímeros com 50 % de estireno (P50-3h-p, P50-1s-p), a fração solúvel e a capacidade de intumescimento é um pouco maior para os polímeros pós-curados em comparação aos polímeros curados por tempos prolongados. Em geral, a proximidade entre os valores de fração solúvel e coeficiente de intumescimento dos polímeros obtidos com tempos prolongados de reação, e dos polímeros obtidos com tempos menores de cura, mas submetidos a pós-cura, indica que a temperatura e tempo contribuem de

forma equivalente para a geração de polímeros com propriedades estruturais semelhantes.



Figura 22. Fração de solúveis e coeficiente de intumescimento em tolueno de polímeros com 30% de estireno obtidos no estudo de cura / pós-cura.



Figura 23. Fração de solúveis e coeficiente de intumescimento em tolueno de polímeros com 50% de estireno obtidos no estudo de cura / pós-cura.

4.2.1.2. Análise das frações solúveis por RMN de ¹H

Para avançar no entendimento da estrutura dos polímeros sintetizados é importante analisar as correspondentes frações solúveis. Os espectros de RMN de ¹H das frações solúveis dos polímeros obtidos no estudo cura / pós-cura apresentam as mesmas características, e na Figura 24 é apresentado o espectro da fração solúvel do polímero P30-4s como exemplo. Neste espectro são observados os sinais característicos de hidrogênios das cadeias acílicas dos macrômeros abaixo de 3 ppm (Tabela 8). Entretanto, os sinais dos hidrogênios vinílicos dos grupos maleato, que deveriam aparecer em torno de 6,34 ppm, são quase imperceptíveis. Também são observados sinais de hidrogênios aromáticos entre 6,60 e 8,30 ppm. Estas informações indicam que os solúveis são constituídos de oligômeros formados pela ligação covalente entre unidades de macrômero e unidades estirênicas, mas também poderiam ter moléculas de triglicerídeos residuais. É possível que nesta fração houvesse estireno residual, que deve ter evaporado como o tolueno na etapa de rotaevaporação.



Figura 24. Espectro RMN de ¹H da fração solúvel do P30-4s, indicando os sinais usados para a determinação semiquantitativa do teor de estireno nas frações solúveis dos polímeros obtidos no estudo de cura / pós-cura: a) Hidrogênios aromáticos; b) Hidrogênios de grupos glicerila.

Mediante a integração das faixas de sinais correspondentes a hidrogênios aromáticos (6,56 - 8,31 ppm) e dos grupos glicerila (sinais majoritários: 3,90 - 4,65 ppm), pode se fazer uma estimativa semiguantitativa de unidades estirênicas por molécula de macrômero nos solúveis, descontando-se a contribuição do sinal do solvente (CDCl₃; 7,26 ppm) na faixa de sinais de hidrogênios aromáticos, e tendo em conta que para cada faixa estão contribuindo cinco hidrogênios diferentes. O valor de área dos sinais aromáticos corresponde aproximadamente aos cinco hidrogênios de anéis aromáticos monosubstituídos. Por isso, dividindo este valor por cinco, é obtida uma área proporcional ao número de grupos estirênicos. Por outro lado, como o valor de área dos sinais do grupo glicerila corresponde aproximadamente aos cinco hidrogênios deste grupo, dividindo este valor por cinco é obtida uma área proporcional ao número de grupos glicerila ou ao número de moléculas que contém estes grupos: macrômeros e triglicerídeos residuais. Como a guantidade de moléculas de triglicerídeos por molécula de macrômero no GOSSM é baixa (Tabela 17), esta última área deve corresponder fundamentalmente a moléculas de macrômero. Na Figura 25 são apresentadas as razões molares calculadas de unidades estirênicas e grupos glicerila na fração solúvel de polímeros com diferentes histórias de formação. Para os polímeros com 30 % e 50 % de estireno é observado que as razões molares entre grupos estirênicos e grupos glicerila tendem a aumentar com o tempo de cura, e oscilam entre 1 e 3. Esta razão tende a ser menor para copolímeros pós-curados.

Ao comparar estas informações com as dos ensaios de intumescimento e extração de solúveis, pode-se concluir que a fração solúvel diminui com o tempo de cura, mas é enriquecida com estireno. Isto indica que o tempo de cura favorece a copolimerização entre macrômeros e estireno, com a geração de uma rede cada vez mais reticulada e oligômeros mais ricos em estireno.



Figura 25. Razões molares aproximadas de grupos estirênicos e grupos glicerila nas frações solúveis dos polímeros sintetizados no estudo de cura / pós-cura: a) polímeros com 30 % de estireno; b) polímeros com 50% de estireno.

4.2.1.3. Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

Nas curvas termogravimétricas (Figura 26) são observadas duas perdas de massa para os copolímeros sintetizados no estudo de cura / pós-cura, as quais variam levemente em intensidade dependendo das condições de síntese. Nas correspondentes curvas termogravimétricas diferenciais (DTG), o máximo do pico referente à primeira etapa de perda está entre 224 °C e 246 °C, e do pico referente à segunda etapa está entre 400 °C e 414 °C. Como o poliestireno puro apresenta variação de massa em uma única etapa entre 288 °C e 425 °C^{44, 45}, a segunda perda de massa para os copolímeros pode corresponder à despolimerização das cadeias poliestirênicas presentes tanto na rede polimérica insolúvel, quanto nos oligômeros da fração solúvel. Por outro lado, como a primeira perda de massa é mais acentuada para os polímeros com maior teor de macrômeros de OSS, é provável que a primeira etapa de decomposição térmica dos polímeros sintetizados corresponda a clivagens de ligações presentes nos

macrômeros. Esta quebra de ligações também poderia acontecer tanto na rede polimérica insolúvel, quanto nos oligômeros da fração solúvel.



Figura 26. Curvas termogravimétricas (TG) e sua derivada (DTG) para copolímeros com 30 % e 50 % de estireno obtidos no estudo de cura / pós-cura. Copolímeros com 30 % de estireno: a) TG; b) DTG. Copolímeros com 50 % de estireno: c) TG; d) DTG.

Observa-se uma variação na taxa em que ocorrem as duas etapas de perda de massa dependendo da história de formação dos polímeros. Isto tem como conseqüência a variação da faixa de temperatura em que ocorre o processo. Assim, a segunda queda das curvas termogravimétricas dos materiais analisados é mais abrupta (ocorre em um intervalo mais estreito de temperatura) para polímeros obtidos com tempos maiores de cura e para polímeros com maior teor de estireno (50 %), sendo o polímero P50-8s o que apresenta variação de massa em um intervalo mais estreito de temperatura. Isto pode ser constatado observando-se a variação da largura e intensidade dos picos das curvas DTG, já que, em princípio, o perfil destes picos corresponde ao perfil da taxa de reação de

decomposição em função da temperatura. Taxas de decomposição maiores correspondem a picos DTG mais intensos.

A maior taxa associada à segunda etapa de degradação térmica dos polímeros com tempos maiores de cura e para polímeros com maior teor de estireno pode se dever à maior inclusão de estireno na rede polimérica.

A taxa de degradação térmica foi semelhante para os polímeros obtidos com tempos de cura elevados e aqueles com tempos menores, mas submetidos a póscura. De fato, para os polímeros com uma semana de reação e tratamento de póscura (P30-1s-p e P50-1s-p), a taxa de degradação térmica foi superior àquelas observadas para os polímeros com tempos prolongados, excetuando o polímero P50-8s.

4.2.1.4. Análise Dinâmica Mecânica (DMA)

As análises de DMA dos polímeros com 30 e 50 % de estireno usados neste estudo são apresentados nas Figuras 27 e 28. Nas curvas de módulo de armazenamento E´ em função da temperatura para os polímeros com 30 % e 50 % de estireno (Figura 27a e 28a respectivamente) não se observa a temperaturas elevadas e acima da temperatura de transição vítrea (Tg) o comportamento viscoso, o qual é caracterizado pela drástica queda do módulo E´. Ao contrário, o módulo E´ permanece praticamente constante. Este resultado é condizente com o comportamento de polímeros reticulados.



Figura 27. Análises de DMA para copolímeros com 30% de estireno obtidos no estudo de tempo de cura / pós-cura. a) Módulo de armazenamento (E´); b) Módulo de perda (E´´) e c) Fator de perda (tan δ) em função da temperatura.



Figura 28. Análises de DMA para copolímeros com 50% de estireno obtidos no estudo de tempo de cura / pós-cura. a) Módulo de armazenamento (E´); b) Módulo de perda (E´´) e c) Fator de perda (tan δ) em função da temperatura.

A Tg dos copolímeros foi adotada como sendo a temperatura correspondente ao máximo do pico das curvas de modulo de perda E´´ em função da temperatura (Figuras 27b e 28b), as quais são apresentadas na Figura 29. Exceto para o polímero P50-3s (Figura 29b), a Tg não é muito alterada com o aumento do tempo de cura. As Tg's dos copolímeros pós-curados são em até 40°C menores em comparação com as Tg's para os polímeros obtidos com tempos prolongados de reação. Esta diferença pode se dever a que os solúveis, em maior proporção nos materiais pós-curados (Figura 22 e 23), atuam como plastificante, aumentando o volume livre e, portanto, diminuindo a Tg.





Para os copolímeros com 30% e 50% de estireno também é observada uma transição secundária larga centrada em torno de -70°C nas curvas de tan δ x T (Figuras 27c e 28c), a qual pode corresponder a relaxações das diferentes cadeias acílicas presentes nas unidades macrômero nos polímeros, uma vez que esta relaxação é mais acentuada para os polímeros mais ricos em macrômeros. O pico correspondente à transição beta (T_β) das cadeias poliestirênicas apareceria em

torno de 15°C⁴⁶ e, portanto, estaria sobreposto com o pico correspondente a Tg do copolímero.

A área sob a curva (A_{sc}) e largura a meia altura (L_{ma}) dos picos correspondentes à transição vítrea nos gráficos de tan δ em função da temperatura foram determinados e são apresentados na Figura 30. Não é observada uma tendência clara de variação de A_{sc} e L_{ma} com o tempo de cura, mas é observado que os valores de A_{sc} são maiores para os polímeros com pós-cura. Os copolímeros com os maiores valores de A_{sc} e L_{ma} são interessantes para possíveis aplicações como isolantes acústicos, dado que a largura do pico está relacionada com a faixa de freqüência de som passível de absorção pelo polímero, e a área sob a curva com a fração volumétrica de grupos suscetíveis de sofrer relaxações.



Figura 30. Área sob a curva (A_{sc}) e largura a meia altura (L_{ma}) do pico de transição vítrea nas curvas de tan δ de polímeros obtidos no estudo de cura / pós-cura. a) Polímeros com 30 % de estireno; b) Polímeros com 50 % de estireno.

4.2.2. Estudo do efeito de composição sobre as propriedades dos polímeros

Em geral é observada uma proximidade das propriedades dos polímeros obtidos com tempos prolongados de cura e sem pós-cura com aqueles obtidos com tempo de cura menor, mas com pós-cura. Em outras palavras, o tempo e a temperatura de reação têm efeitos similares sobre as propriedades dos polímeros sintetizados. No entanto, os polímeros obtidos com 3 h de cura e pós-cura apresentam aplicações potenciais como isolantes de som. Por isto e pelo menor consumo de energia associado a polimerizações mais curtas, foram escolhidas as condições de 3 h de cura e tratamento posterior de pós-cura, como as condições padrão no estudo do efeito da composição sobre as propriedades dos copolímeros.

As características dos materiais obtidos com as condições de reação escolhidas no estudo de tempo de cura / pós-cura são resumidas na Tabela 19.

	Características				
Polímero	Estado	Transparência	Cor	Solubilidade em Tolueno	
P0-3h-p	Líquido (viscoso)	Opaco	Marrom-Vermelho	Total	
P10-3h-p	Líquido (viscoso)	Opaco	Marrom-Laranja	Total	
P30-3h-p	Sólido (mole)	Opaco	Marrom-Laranja	Parcial	
P50-3h-p	Sólido (duro)	Opaco	Laranja	Parcial	
P70-3h-p	Sólido (duro)	Transparente	Amarelo	Parcial	
P90-3h-p	Sólido (quebradiço)	Transparente	Amarelo	Parcial	
P100-3h-p	Sólido (quebradiço)	Transparente	Incolor	Total	

Tabela 19. Características físicas dos polímeros sintetizados no estudo de composição.

O fato dos polímeros com 0 % (homopolímero de GOSSM) e 10 % de estireno não terem solidificado, deve-se à baixa conversão, a qual pode estar associada à baixa reatividade do macrômero em relação ao estireno e à elevada viscosidade do meio reacional.

4.2.2.1. Ensaios de intumescimento e extração de solúveis

Os resultados dos ensaios de intumescimento e extração de solúveis em tolueno para os copolímeros com diferentes composições são apresentados na Figura 31. É observado que a fração solúvel dos polímeros diminui com o aumento do teor de estireno até 70 %, e aumenta drasticamente para o polímero com 90 % de estireno (P90-3h-p). Este comportamento indica que o aumento da concentração de estireno até pelo menos 70% favorece a incorporação dos monômeros (estireno e/ou macrômeros) na rede polimérica insolúvel. O aumento repentino da fração solúvel para o polímero P90-3h-p será explicado com ajuda de RMN de ¹H, GPC e DMA.

Por outro lado, é observado que o coeficiente de intumescimento diminui quando o teor de estireno passa de 30 % a 50 %, e aumenta, primeiro levemente quando o teor de estireno passa de 50 % a 70 %, e depois drasticamente quando o teor de estireno passa de 70 % a 90 %. Este comportamento pode ser explicado tendo em conta que para teores de estireno menores ou iguais a 50 %, a reticulação deve formar uma rede constituída de nós de macrômeros unidos por cadeias estirênicas curtas, o que diminui o número de conformações possíveis destas cadeias e, portanto, o intumescimento é desfavorecido pela alta entropia negativa associada ao estiramento destas cadeias. No entanto, para teores de estireno maiores a 50 %, o intumescimento é favorecido porque as cadeias entre nós são mais compridas.



Figura 31. Fração de solúveis e coeficiente de intumescimento de polímeros obtidos no estudo de composição (30%, 50%, 70 e 90 % de estireno).

4.2.2.2. Análise das frações solúveis e do polímero P100-3h-p por RMN de ¹H

Na Figura 32 são apresentados os espectros de RMN de ¹H das frações solúveis dos polímeros com diferentes composições. Estes espectros estão normalizados em relação aos sinais de hidrogênios vinílicos das cadeias acílicas (5,30 ppm). É observado que com o aumento do teor de estireno na síntese dos copolímeros, os solúveis são enriquecidos em estireno (faixa de 6,21 a 8,31 ppm), e os espectros tornam-se semelhantes ao espectro do poliestireno (Figura 33).



Figura 32. Espectros de RMN de ¹H de frações solúveis dos polímeros com diferentes composições.



Figura 33. Espectro de RMN de ¹H do P100-3h-p. a) Hidrogênios aromáticos de poliestireno (sinais largos centrados em 6,51 e 6,61 ppm); b) Hidrogênios alifáticos de poliestireno (faixa de 0,55 a 2,60 ppm); c) Hidrogênios aromáticos de estireno residual (sinais em 7,34 e 7,42 ppm); d) Hidrogênios vinílicos de estireno residual (sinais em 5,77 e 5,27 ppm).

No espectro do poliestireno (P100-3h-p) são observados sinais residuais de estireno residual, os quais estão indicados na Figura 33 (sinais "c" e "d"). O teor aproximado de estireno residual neste polímero foi calculado encontrando-se a razão de 1 molécula de estireno residual por cada 76 moléculas de estireno polimerizadas. Como já foi mencionado, esta razão é aproximada e superestimada, uma vez que no valor de área referente a hidrogênios aromáticos do poliestireno tem uma contribuição adicional do sinal do solvente, que ocorre na mesma região espectral.

4.2.2.3. Análise das frações solúveis e polímero P100-3h-p por GPC

Os cromatogramas obtidos por GPC das frações solúveis dos polímeros com diferentes composições e do polímero P100-3h-p são apresentados na Figura 34. Nestes cromatogramas são observados picos largos formados pela superposição parcial de picos mais estreitos, indicando uma distribuição de massa molar multimodal. Os cromatogramas de todos os materiais analisados apresentam ainda picos a volumes de eluição maiores (entre 33 e 38 mL; quadro pontilhado na Figura 34), que podem estar associados a triglicerídeos⁴⁷, macrômeros e moléculas de estireno residuais.

Mesmo o poliestireno apresenta distribuição multimodal de massa molar, e isto pode ser atribuído às condições de polimerização em *bulk*, que não só tornam a cinética de polimerização complexa e dependente da viscosidade, como favorece a polimerização parcial. No caso dos copolímeros adiciona-se a esta complexidade o macrômero, que por si só apresenta peculiaridades de composição e estrutura conferidas pelas matérias primas de partida e pela rota sintética.



Figura 34. Cromatogramas de GPC das frações solúveis dos polímeros obtidos no estudo de composição e do polímero P100-3h-p.

Na Tabela 20 são apresentados os valores de massa molar média numérica (Mn), massa molar média ponderal (Mw), polidispersividade (Mw/Mn) e os correspondentes volumes de eluição dos sinais observados nos cromatogramas da Figura 34. Nos cálculos de massas molares médias só foram considerados os picos de maior intensidade e não foram considerados os picos menos intensos a tempos de eluição maiores. Tabela 20. Massas molares médias numérica (Mn), ponderada (Mw), polidispersividade (Mw/Mn) e volume de eluição para as frações solúveis dos polímeros com diferentes composições e para o polímero P100-3h-p.

Material	Mn (g mol ⁻¹)	Mw (g mol ⁻¹)	Mw/Mn	Volume de eluição ^a
Solúveis de P30-3h-p	943	5076	5,38	32,70
Solúveis de P50-3h-p	843	3264	3,87	32,76
Solúveis de P70-3h-p	1085	12575	11,58	34,04
Solúveis de P90-3h-p	15986	68195	4,27	29,32
P100-3h-p	27060	80858	2,99	29,12

(a) Para cromatogramas com multipicos considerou-se aquele com menor volume de eluição.

É observado um deslocamento dos picos das frações solúveis para volumes de eluição maiores e próximos ao do poliestireno sintetizado (P100-3h-p) a medida que se aumenta o teor de estireno do polímero correspondente. Isto significa que as massas molares médias dos solúveis aumentam até valores muito próximos à do P100-3h-p. A polidispersividade das frações solúveis é superior à observada para o poliestireno, o que é esperado para produtos da polimerização de estireno e o GOSSM, já que este último, como já foi discutido, é constituído por uma mistura complexa que inclui monomaleatos de diglicerídeo e bismaleatos de monoglicerídeo.

4.2.2.4. Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

Na Figura 35 são apresentadas as análises termogravimétricas dos polímeros sintetizados neste estudo antes e após a extração de solúveis. As curvas termogravimétricas apresentam duas perdas de massa tal como observado para os polímeros do estudo de cura / pós-cura (Figura 26). Não são observadas mudanças significativas entre as curvas dos polímeros antes e após a extração de solúveis, no que diz respeito ao número de etapas de degradação e faixas de temperatura em que ocorrem. Entretanto, há diferenças na taxa de decomposição (largura e intensidade de picos DTG) associada a cada etapa de perda de massa, especialmente para a primeira do polímero P30-3h-p.

Este comportamento deve-se ao fato de que as principais degradações térmicas associadas às duas perdas (clivagens de ligações dos macrômeros para a primeira perda e clivagens de ligações de cadeias estirênicas para a segunda perda) acontecem tanto na fração solúvel, quanto na rede polimérica insolúvel, de modo que a subtração dos solúveis afeta apenas a magnitude da variação de massa nestas duas etapas. Por outro lado, como é observado na Figura 32, a fração solúvel do polímero P30-3h-p é constituída de oligômeros com alto conteúdo relativo de unidades de macrômero, o que faz com que a subtração desta fração diminua mais a intensidade da primeira etapa de perda, como é observado comparando as Figuras 35a e 35 b com 35c e 35d. Isto também indica que a fração insolúvel é mais rica em unidades estirênicas.

Por último, é importante notar que a primeira etapa de perda de massa do polímero P100-3h-p estaria associada à perda de estireno residual.



Figura 35. Curvas termogravimétricas (TG) e suas derivadas (DTG) para copolímeros com diferentes composições. Copolímeros antes da extração de solúveis: a) TG; b) DTG. Copolímeros após a extração de solúveis: c) TG; d) DTG.

4.2.2.5. Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

As análises DMA dos copolímeros com diferentes composições são apresentados na Figura 36, e os gráficos correspondentes de Tg, A_{sc} e L_{ma} são apresentados na Figura 37.



Figura 36. Análises de DMA para copolímeros obtidos no estudo de composição. a) Módulo de armazenamento (E´); b) Módulo de perda (E´´) e c) tan δ em função da temperatura.



Figura 37. a) Temperatura de transição vítrea (Tg) determinadas a partir das curvas de módulo de perda; b) Área sob a curva (A_{sc}) e largura a meia altura (L_{ma}) do pico de transição vítrea nas curvas de tan δ para polímeros com diferentes composições.

Na Figura 37a é observado que a Tg aumenta com o conteúdo de estireno, como é esperado pela influência de estruturas mais rígidas de segmentos estirênicos. No entanto, na curva de tan δ para o copolímero com 90% de estireno (P90-3h-p, Figura 36c) é observado que, além do pico de transição vítrea em 70°C, aparece outro centrado em 48°C (indicado com uma flecha) que se sobrepõe parcialmente ao primeiro. Os valores apresentados para este polímero no gráfico de A_{sc} e L_{ma} vs teor de estireno (Figura 37b) correspondem ao pico centrado em 70°C (os picos sobrepostos foram separados por deconvolução da curva). Enquanto à L_{ma} do pico referente à transição vítrea diminui com o aumento de estireno nos copolímeros, a área aumenta, refletindo o aumento da intensidade do pico.

As curvas E" x T também apresentam picos que são mais estreitos à medida que aumenta o teor de estireno. Isto significa que estes polímeros mais ricos em estireno apresentam um espectro de relaxação mais estreito. Este fato, por sua vez indica uma composição mais uniforme para estes materiais. Ao contrário, os polímeros mais ricos em macrômeros devem de fato apresentar um espectro de

relaxação mais largo, em virtude da complexidade de composição destes polímeros.

A presença de dois picos no gráfico de tan δ e um ombro no pico principal da curva E" x T do polímero P90-3h-p, o pronunciado incremento da fração solúvel deste polímero quando comparado com a fração solúvel do P70-3h-p (Figura 31), e a proximidade estrutural da sua fração solúvel com o poliestireno (P100-3h-p), evidenciada por RMN de ¹H (Figuras 32 e 33) e GPC (Figura 34), permitem concluir que durante a síntese deste polímero houve segregação de fases, gerando dois polímeros: um com estrutura linear rico em estireno e que provavelmente apresenta Tg em 70 °C, e outro reticulado mais rico em macrômeros, com Tg a 48 °C. Este comportamento de segregação de fases não havia sido reportado na literatura até o momento para copolímeros de macrômeros similares, mas de outros óleos vegetais²⁸⁻³⁰. Estes trabalhos também não estudaram a composição das correspondentes frações solúveis em tolueno, e foram mais focados à caracterização das propriedades mecânicas dos polímeros como um todo.

4.2.2.7. Ensaios de degradação hidrolítica

Os resultados de degradação hidrolítica em condições suaves (solução tampão de fosfato de pH 7,4 a 37 °C e 15 semanas de ensaio) e condições aceleradas (solução 1 M de NaOH a 70 °C e 6 horas de ensaio) para copolímeros com diferentes composições são apresentados na Figura 38. É observado que, tanto em condições suaves como aceleradas, a degradação dos polímeros é pronunciada para copolímeros com baixo teor de estireno (30 e 50 %). O polímero com menor teor de estireno (P30-3h-p) apresenta 100 % de degradação nas condições usadas, o qual não indica despolimerização total do material

(fragmentação), mas sim 100 % de deterioração (clivagens das cadeais polímericas para gerar polímeros de menor massa molar)¹⁰, já que nas soluções sobrenadantes dos respectivos ensaios foram observados pequenos pedaços de polímero em suspensão.



Figura 38. Resultados de ensaios de degradação hidrolítica em condições suaves (solução tampão de fosfato de pH 7,4 a 37 °C e 15 semanas de ensaio) e condições aceleradas (solução tampão 1 M de NaOH a 70 °C e 6 horas de ensaio).

Como os diferentes fatores abióticos (temperatura, luz, solicitações mecânicas, umidade, acidez e basicidade) atuam sinergicamente com os fatores bióticos nos processos de biodegradação que acontecem em condições de compostagem ou aterro sanitário^{4, 8, 10}, a elevada degradação hidrolítica dos polímeros com baixo

teor de estireno (P30-3h-p e P50-3h-p) indica que estes materiais possivelmente sejam susceptíveis de processos de biodeterioração e biofragmentação¹⁰.

Por outro lado, os polímeros com elevado teor de estireno (P70-3h-p e P90-3h-p) são muito mais resistentes a processos de degradação hidrolítica e, portanto, são mais apropriados para usos de longa duração.

5. CONCLUSÕES

Foram obtidos macrômeros constituídos por uma mistura de diferentes maleatos de glicerídeos de OSS mediante a rota de síntese glicerólise-maleinização, predominando os bis-maleatos de monoglicerídeo.

O uso da piridina em substituição aos catalisadores nucleofílicos usados por Can & Mosiewicki na etapa de maleinização para a produção de macrômeros de OSS foi bem sucedida.

As variáveis tempo e temperatura na copolimerização dos macrômeros com estireno influíram de forma semelhante nas características estruturais dos polímeros sintetizados.

Os copolímeros obtidos possuem uma estrutura complexa dependente da composição, tempo e temperatura de reação, sendo caracterizada principalmente por uma rede tridimensional com oligômeros ou polímeros lineares inseridos nela.

Os copolímeros com baixo teor de estireno degradam hidroliticamente com relativa facilidade.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

Com base no presente estudo, podem se propor as seguintes linhas de trabalho para continuar explorando o potencial dos copolímeros de GOSSM:

- Realizar sínteses de copolímeros de GOSSM com diferentes tipos de cargas inorgânicas ou orgânicas para gerar compósitos com melhores propriedades mecânicas.
- Realizar estudos de degradação enzimática e ensaios em solos padronizados para ter um maior entendimento do processo de biodegradação dos materiais estudados.
- Sintetizar novos copolímeros de GOSSM utilizando monômeros polares como, por exemplo, o ácido acrílico, o ácido metacrílico e a N-vinilpirrolidona. Estes materiais podem ser promissórios na aplicação como hidrogéis.

7. REFERÊNCIAS

1. Lu, Y.; Larock, R., Novel polymeric materials from vegetable oils and vinyl monomers: Preparation, Properties, and Applications, ChemSusChem, **2009**, 2, 136-147.

2. Eyerer, E.; Weller, M.; Hübner, C., Polymers – Opportunities and risks II. Sustainability, product design and processing; Springer; Heidelberg, **2010**.

3. Hamerton, I., Polymers, The Environment and Sustainable Development; John Wiley; Chichester, **2003**.

4. Shah, A.A.; Hasan, F.; Hameed, A.; Ahmed, S., Biological degradation of plastics: A comprehensive review, Biotechnol. Adv., **2008**, 26, 246-265.

5. Law, K.L.; Morét-Ferguson, S.; Maximenko, N.A.; Proskurowski, G.; Peacock, E.E.; Hafner, J.; Reddy. C.M., Plastic Accumulation in the North Atlantic subtropical gyre, Science, **2010**, 329, 1185-1188.

6. Pichel, W,G.; Churnside, J.H.; Veenstra, T.S.; Foley, D.G.; Friedman, K.S.; Brainard, R.E.; Nicoll, J.B.; Zheng, Q.; Clemente-Colón, P., Marine debris collects within the North Pacific Subtropical Convergence Zone, Mar. Pollut. Bull., **2007**, 54, 1207–1211.

7. Young, L.C.; Vanderlip, C.; Duffy, D.C.; Afanasyev, V.; Shaffer, S.A., Bringing home the trash: Do colony-based differences in foraging distribution lead to increased plastic ingestion in Laysan Albatrosse?, PLoS ONE, **2009**, 4, e7623. (acessado o 5 de janeiro do 2011).

8. Chiellini, E.; Solaro, R., Biodegradable polymers and plastics, Kluwer Academic / Plenum Publishers; New York, **2003**.

9. Krzan, A.; Hemjinda, S.; Miertus, S.; Cortis, A.; Chiellini, E., Standarization and certification in the area of environmentally degradable plastics, Polym. Degrad. Stab., **2006**, 91, 2819-2833.

10. Lucas, N.; Bienaime, C.; Belloy, C.; Queneudec, M.; Silvestre, F.; Nava-Saucedo, J.E., Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques, Chemosphere, **2008**, 73, 429-442.

11. Franchetti, S.M.M.; Marconato, J.C., Polímeros biodegradáveis – Uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos, Quim. Nova, **2006**, 29, 811-816.

12. Meier, M.A.R.; Metzger, J.O.; Schubert, U.S., Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science, Chem. Soc. Rev., **2007**, 36, 1788-1802.

13. Güner, F.S.; Yagci, Y.; Erciyes, A.T., Polymers from triglyceride oils, Prog. Polym. Sci., **2006**, 31, 633-670.

14. Sharma, V.; Kundu, P.P., Addition polymers from natural oil – A review., Prog. Polym. Sci., **2006**, 31, 983-1008.

15. Raquez, J.-M.; Deléglise, M.; Lacrampe, M.-F.; Krawczak, Thermosetting (bio)materials derived from renewable resources: A critical review, Prog. Polym. Sci., **2010**, 35, 487-509.

16. Paulino I.S., Projeto de pesquisa PIPE/FAPESP, processo n. 2004/14466-2, Síntese de resinas alquidílicas utilizando óleos vegetais de alta biodisponibilidade. Unicamp, Campinas, Brasil.

17. Ng, S., Quantitative Analysis of Partial Acylglycerols and Free Fatty Acids in Palm Oil by ¹³C Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, J. Am. Oil Chem. Soc., **2000**, 77, 749-755.

18. Fazenda, J.M.R., Tintas & Vernizes - Ciência e Tecnologia; Abrafati, São Paulo, 3ª edição, **2005**.

19. Nag, A.; Bhattacharya, S.; De, K.B., New utilization of vegetable oils, *J. Am.* Oil Chem. Soc., **1995**, 72, 1591-1593.

20. Igwe, I.O.; Ogbobe, O., Studies on the properties of polyesters and polyester blends of selected vegetable oils, J. Appl. Polym. Sci., **2000**, 75, 1441-1446.
21. Aigbodion, A.I.; Pillai, C.K.S., Synthesis and Molecular Weight Characterization of Rubber Seed Oil-Modified Alkyd Resins, J. Appl. Polym. Sci., **2001**, 79, 2431-2438.

22. Aigbodion, A.I.; Okieimen, F.E.; Ikhuoria, E.U.; Bakare, I.O.; Obazee, E.O., Rubber Seed Oil Modified with Maleic Anhydride and Fumaric Acid and Their Alkyd Resins as Binders in Water-Reducible Coatings, J. Appl. Polym. Sci., **2003**, 89, 3256-3259.

23. Ikhuoria, E.U.; Aigbodion, A.I.; Okieimen, F.E., Preparation and characterization of water-reducible alkyds with fumarized rubbers seed oil, Prog. Org. Coat., **2005**, 52, 238-240.

24. Gonçalves, P. de S., Uma história de sucesso: A seringueira no Estado de São Paulo, O Agronômico, **2002**, 54, 6-14.

25. Sampaio, J. de A., Evolução do Plano de Expansão da Cultura da Seringueira, **VI Ciclo de Palestras sobre a Heveicultura Paulista,** São José do Rio Preto, São Paulo, Brasil, 26-27.11.**2008**. Publicação *on-line* no site da Associação Paulista de Produtores e Beneficiadores de Borracha (Apabor): http://www.apabor.org.br/ciclo/2008/prog.php (acessado o 5 de janeiro do 2011).

26. Husin, S.B.; Chin, H.F.; Hor, Y.L., Fruit and seed development in Hevea (Clone RRIM-600) in Malaysia, J. Rubber Res. Inst, **1981**, 29, 101.

27. Gandhi, V.M.; Cherian, K.M.; Mulky, M.J., Nutritional and toxicological evaluation of rubber seed oil, J. Am. Oil Chem. Soc, **1990**, 67, 883-886.

28. Can, E.; Küsefoğlu, S.; Wool, R.P., Rigid thermosetting liquid molding resins from renewable resources – I. Synthesis and polymerization of soy oil monoglyceride maleates, J. Appl. Polym. Sci. **2001**, 81, 69-77.

29. Can, E.; Küsefoğlu, S.; Wool, R.P., Rigid thermosetting liquid molding resins from renewable resources – I. Copolymers of soybean oil monoglyceride maleates with neopentyl glycol and bisphenol A maleates, J. Appl. Polym. Sci. **2002**, 83, 972-980.

30. Mosiewicki, M.; Aranguren, M.I.; Borrajo, J., Mechanical Properties of Linseed Oil Monoglyceride Maleate/Styrene Copolymers, J. Appl. Polym. Sci. **2005**, 97, 825-836.

31. Fersht, A.R.; Jencks, W.P, Acetylpyridinium ion intermediate in pyridinecatalyzed hydrolysis and acyl transfer reactions of acetic anhydride. Observation, kinetics, structure-reactivity correlations, and effects of concentrated salt solutions, J. Am. Chem. Soc., **1970**, 92, 5432-5442.

32. Mansur, H.S.; Sadahira, C.M.; Souza, A.N.; Mansur, A.A.P., FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde, Mater. Sci. Eng. C, **2008**, 28, 539-548.

33. Lie Ken Jie, M.S.F.; Mustafa, J., High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy – Applications to Fatty Acids and Triacylglycerols, Lipids, **1997**, 32, 1019-1034.

34. Guillén, M.D.; Ruiz, A., Rapid simultaneous determination by proton NMR of unsaturation and composition of acyl groups in vegetable oil, Eur. J. Lipid Sci. Technol. **2003**, 105, 688–696.

35. Compton, D.L.; Vermillion, K.E.; Laszlo, J.A., Acyl migration kinetics of 2monoacylglycerols from soybean oil via ¹H NMR, J. Amer. Oil Chem. Soc., **2007**, 84, 343–348.

36. Larez, C.J.; Perdomo-Mendoza, G.A., Unsaturated Polyesters. III. Polyesters from Maleic Anhydride and 1,4-Butylene Glycol, J. Appl. Polym. Sci., **1991**, 43, 1605-1607.

37. Fryhle, C.B.; Rybak, C.M.; Puley, K.E., Isomerization os dimethyl maleate to dimethyl fumarate, J. Chem. Educ., **1991**, 68, 1050-1053.

38. Gunstone, F.D., ¹³C-NMR studies of mono-, di- and tri-acylglycerols leading to qualitative and semiquantitative information about mixtures of these glycerols esters, Chem. Phys. Lipids, **1991**, 58, 219-224.

39. Wollenberg, K.F., Quantitative high resolution ¹³C nuclear magnetic resonance of the olefinic and carbonyl of edible vegetable oils, J. Am. Oil Chem. Soc., **1990**, 67, 487-494.

40. Vlahov, G., Regiospecific analysis of natural mixtures of triglycerides using quantitative ¹³C nuclear magnetic resonance of acyl chain carbonyl carbons, **1998**, 36, 359-362.

41. Ng, S., High Field ¹³C nuclear magnetic resonance spectrum of the olefinic carbons of the triglycerides of palm oil, Lipids, **1984**, 19, 56-59.

42. Alemany, L.B., Using simple ¹³C NMR linewidth and relaxation measurements to make detailed chemical shift assignments in triacylglycerols and related compounds, Chem. Phys. Lipids, **2002**, 120, 33-44.

43. Vlahov, G.; Chepkwony, P.K.; Ndalut, P.K, ¹³C NMR characterization of triacylglycerols of moringa oleifera seed oil: an "oleic-vaccenic acid" oil, J. Agric. Food Chem., **2002**, 50, 970–975.

44. Nair, K.C.M.; Thomas, S.; Groeninckx, G., Thermal and dynamic mechanical analysis of polystyrene composites reinforced with short sisal fibres, Compos. Sci. Tech., **2001**, 61, 2519-2529.

45. Nair, P.S.; Radhakrishnan, T.; Revaprasadu, N.; van Sittert, C.G.C.E.; Djokovic, V.; Luyt, A.S., Characterization of polystyrene filled with HgS nanoparticles, Mater. Lett., **2004**, 58, 361-364.

46. Sheng, J.; Li, F.-K.; Hu, J., Study on the relaxation of polystyrene, ethylene-propylene diene monomer and the blends of polystyrene with ethylene-propylene diene monomer by thermally stimulated current., J. Appl. Polym. Sci, **1998**, 67, 1199-1204.

47. Dziczkowski, J.; Soucek, M.D., A new class of acrylated alkyds, J. Coat. Technol. Res., **2010**, 7, 587-602.