

ADEMIR FRANCISCO DOS SANTOS

**POLIÓIS DE SUBSTRATOS VEGETAIS QUIMICAMENTE
MODIFICADOS COM TRIMETILOLPROPANO**

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Younès Messaddeq
Co-orientador: Prof. Dr. Wagner Luiz Polito

ARARAQUARA
2008

ADEMIR FRANCISCO DOS SANTOS

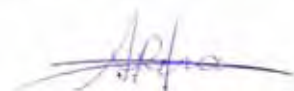
Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Araraquara, 30 de setembro de 2008.

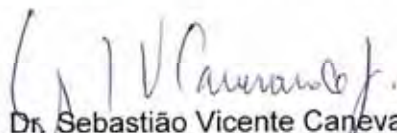
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Younes Messaddeq (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



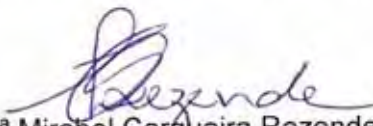
Profª Drª Angela Regina Araujo
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Sebastião Vicente Canevarolo Junior
Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, São Carlos



Profª Drª Elisabete Frollini
Instituto de Química – USP, São Carlos



Drª Mirabel Cerqueira Rezende
Centro Tecnológico Aeroespacial – CTA, São José dos Campos

DADOS CURRICULARES

DADOS PESSOAIS

Nome: **ADEMIR FRANCISCO DOS SANTOS**

Sexo: masculino

Endereço Acadêmico:

Instituto de Química – UNESP - R: Prof. Francisco Degni, s/n Bairro Quitandinha, Dep. Inorgânica

14800-900 Araraquara, SP - Brasil

Telefone: (16) 3301-6600 Ramais: 6765 ou 6755

E-mail: santosaf@iq.unesp.br

Endereço Profissional:

Chemson Ltda.

Av. Brasil, 4633, Distrito Industrial

13500-970 Rio Claro, SP - Brasil

Telefone: (19) 3522-2200 Ramal: 205

E-mail: ademir.santos@chemson.com.br

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

2005 – Atual => Pós Graduação em Química, nível **Doutorado**. Instituto de Química de Araraquara. Universidade Estadual Paulista, UNESP, São Paulo. Título do Projeto: **Formulação de polióis com substratos vegetais quimicamente modificados com trimetilolpropano**.

2004 – 2005 => Pós Graduação em Química, nível **Mestrado**. Instituto de Química de Araraquara. Universidade Estadual Paulista, UNESP, São Paulo. Título do Projeto: **Caracterização, modificação e estudo cinético não isotérmico de poli(3-hidroxibutirato) (PHB)**;

1999 – 2003 = > **Graduação** em Licenciatura em Química, Universidade Estadual Paulista, UNESP, São Paulo;

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigos completos publicados em periódicos

1 SOUZA, J. L.; SANTOS, A. F.; POLESE, L.; CRESPI, M. S.; RIBEIRO, C. A. Thermal behavior of the maleic anhydride modified poly(3-hydroxybutyrate). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 87, p. 673-677, 2007.

2 SANTOS, A. F.; POLESE, L.; RIBEIRO, C. A.; ERNANDES, J. R.; DAMETTO, A. C.; NANGILI, L. S.; KESSERLINGH, S. M.; NONATO, R. V. Validação de métodos para determinação do teor de 3-hidroxibutirato e 3-hidroxivalerato em polímero biodegradável. **Química Nova**, v. 8, p. 1951-1955, 2007.

3 SANTOS, A. F.; RIBEIRO, C. A.; POLESE, L.; ERNANDES, J. R.; KESSERLINGH, S. M.; NONATO, R. V. Determinação de parâmetros de validação de métodos cromatográficos para análise de 5-hidroximetilfurfural e açúcares em amostras de processo de produção de polímero biodegradável. **Eclética Química**, v. 31, p. 13-19, 2006.

4 SOUZA, J. L.; SANTOS, A. F.; POLESE, L.; CRESPI, M. S.; RIBEIRO, C. A. Otimização e validação de metodologia cromatográfica para determinação

simultânea de composição monomérica em polímero biodegradável. **Eclética Química**, v. 31, p. 49, 2006.

5 GUINESI, L. S.; RIBEIRO, C. A.; CRESPI, M. S.; SANTOS, A. F.; CAPELA, M. V. Titanium (IV) EDTA complex. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 85, p. 301-307, 2006. (Citado 2 vezes no SCOPUS)

6 AMARAL, G. C. A.; CRESPI, M. S.; RIBEIRO, C. A.; HIKOSAKA, M. Y.; GUINESI, L. S.; SANTOS, A. F. Non-isothermal kinetic applied to thermal decomposition of commercial alkyd varnish. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 79, p. 375-377, 2005.

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

2008 – 2008 => Requisitos da Norma NBR ISO/IEC 17025/2005 e Avaliação de Incerteza em Química Analítica, REMESP – Rede Metrológica de São Paulo, São Paulo, Brasil.

2006 – 2006 => Formulação de Tintas e Vernizes. ABRAFATI – Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas. São Paulo, Brasil.

2002 – 2002 => Español Para Etranjeros de Nivel Elemental. Universitat Jaume I, UJI, Espanha.

2002 – 2002 => Métodos Termoanalíticos. Universitat Jaume I, UJI, Espanha.

ATUAÇÃO PROFISSIONAL

2/2007 – Atual => Assistente de Laboratório e Pesquisa, Chemson Ltda. Atividades: Pesquisa e desenvolvimento de novos produtos e de metodologias analíticas.

9/2003 – 4/2004 => Estagiário **5/2004 – 8/2005** Químico, FACTE – Fundação de Apoio à Pesquisa, Tecnologia e Educação, Instituto de Química de Araraquara-UNESP, Laboratório de Análises Especiais. Atividades: Controle de qualidade, desenvolvimento técnico e científico de poli(3-hidroxibutirato) (PHB).

2/2003 - 3/2003 => Estágio, Facultad de Farmacia, Departamento de Química Inorgánica na Universidad de Salamanca, Salamanca (Espanha). Atividades: Síntese e Caracterização de Catalisadores Aniônicos.

2/2002 - 4/2002 => Estágio, Facultad de Ciencias Experimentales, Departamento de Química Inorgánica y Orgánica na Universitat Jaume I de Castellón de la Plana (Espanha). Atividades: Trabalho com catalisador organometálico.

IDIOMAS

Espanhol – Fluente (Proficiência do Instituto Miguel de Cervantes, Espanha)

Inglês – Intermediário

Francês – Básico

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao Prof. W. L. Polito pelo entusiasmo contagiante em recomençar e expandir o conhecimento como forma de “*aperfeiçoar a natureza*”...

AGRADECIMENTOS

Expresso meus agradecimentos aos orientadores Prof. Younès Messaddeq e Prof. Wagner Luiz Polito pela oportunidade de realizar um trabalho de elevado interesse tecnológico.

Ao Instituto de Química como um todo pelas condições oferecidas para minha formação. Docentes e funcionários sou imensamente grato pela dedicação de todos na construção do conhecimento.

Aos Fotônicos agradeço o acolhimento e colaboração recebida.

À Chemson Ltda. por acreditar que a Pesquisa & Desenvolvimento na Indústria pode ser uma ferramenta de melhoria e demonstração de valorização profissional com a qualificação.

À Josiane, minha noiva e futura esposa, sua companhia me conforta, sua fé me estimula e seu apoio auxilia atingirmos nossos objetivos.

Aos meus pais, Sr. Antonio e D. Rita, pela perseverança em nos fazer reconhecer os valores da vida. Aos meus “muitos irmãos e famílias” por compartilhar desta conquista.

Às minhas outras famílias: de Lima Souza, Sousa Góes, Godoy, Markun, IAMA – Instituto de Assistência ao Menor de Adamantina.

RESUMO

A síntese de polióis preparados a partir de substâncias químicas de origem renovável, especialmente óleo de mamona e breu têm crescente interesse na indústria de revestimentos e adesivos, entre outros. A versatilidade destes compostos está diretamente relacionada com o tipo e o potencial da modificação estrutural das matérias-primas. Formular, sintetizar e caracterizar polióis alquídico e rosínico a partir de óleo de mamona e breu modificados quimicamente com trimetilolpropano foram as propostas desta tese. Formulou-se o poliálcool alquídico com excesso de hidroxilas empregando-se óleo de mamona modificado com trimetilolpropano e polimerizado com anidrido ftálico. Formulou-se o poliálcool rosínico a partir da reação de Diels-Alder do ácido abiético. Principal componente do breu, com o anidrido maleico, seguida da esterificação com trimetilolpropano para obtenção do aduto. O aduto foi submetido à reação de poliesterificação com óleo de mamona modificado com trimetilolpropano para formar o poliálcool rosínico. A otimização das condições de polimerização, caracterizações das propriedades inerentes destes polióis foram feitas determinando-se os índices analíticos de acidez e de hidroxilas de acordo com os métodos de teste padronizados. A presença de resíduos de matérias-primas nos intermediários e nos polióis foram avaliadas por Cromatografia Gasosa com detecção por ionização em chama (GC-FID). O comportamento térmico foi avaliado por Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial (TG-DTA). Avaliação estrutural por Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e Ressonância Magnética Nuclear de Carbono e Hidrogênio (^{13}C -NMR e ^1H -NMR). Determinação da curva de Distribuição de massa molar por Cromatografia de Exclusão por tamanho com detecção por índice de refração (SEC-RI). Os resultados obtidos indicam que as formulações dos polióis alquídico e rosínico podem ser preparadas por processos de sínteses a partir de reações de condensação e tipo Diels-Alder.

Palavras chave: formulação de polióis, óleo de mamona, breu

ABSTRACT

The polyols prepared from renewable sources, especially from castor oil and rosin have been attracted a significant effort to develop new materials to the paint and adhesive industries. These raw materials have versatile chemical structures and depending on the application it is possible to formulate specific products. The main purpose of this study is to formulate, synthesize and characterize alkyd and rosin polyols from chemically modified castor oil and rosin with trimethylolpropane. The alkydic polyol with an excess of hydroxyl groups has been formulated from modified castor oil with trimethylolpropane and carried out a transesterification reaction with phthalic anhydride. During the first step of the rosin polyol formulation was obtained the adduct from an abietic acid isomer-maleic anhydride Diels-Alder reaction and an esterification with trimethylolpropane. The adduct transesterification with castor oil and additional proportions of abietic acid and trimethylolpropane allow it to obtain the rosin polyol. Hydroxyl and acid values have been obtained according to standard test methods. Residual raw materials present in the polyols have been analyzed by GC-FID and the thermal behavior has been carried out by TG-DTA. The structural characterization has been obtained by SEC-RI and from spectroscopy FTIR, ^{13}C -NMR and ^1H -NMR studies were presented the polyol chemical structures.

Keywords: polyol formulation, castor oil, rosin

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação das unidades de repetição (β -glicose) na celulose, em que n indica o grau de polimerização.....	22
Figura 2: Representação da estrutura do PET.....	23
Figura 3: Reação de condensação na síntese de uma cadeia de poliéster, em que R pode ser uma cadeia carbônica alifática.....	24
Figura 4: Representação de reação de condensação que leva a um poliuretano.	25
Figura 5: Ilustração de estrutura de resina alquídica obtida a partir de glicerol, ácido graxo derivado de óleo vegetal e anidrido ftálico.....	28
Figura 6: Representação de reação de transesterificação de triglicerídeos com glicerol.....	30
Figura 7: Ilustração da estrutura química do trimetilolpropano.....	32
Figura 8: Estrutura química de um triglicerídeo e do ácido 12-hidróxi ricinoleico principal componente do óleo de mamona.....	33
Figura 9: Estrutura química do ácido abiético.....	34
Figura 10: Ilustração da modificação do ácido abiético com anidrido maleico e uma provável estrutura para o aduto éster do ácido abiético com glicerol (43).	40
Figura 11: Mecanismos de decomposição de ésteres de glicerol, que pode ser catalisada por um meio ácido.....	42
Figura 12: Fluxograma experimental da síntese do poliol alquídico.....	48
Figura 13: Fluxograma experimental para a síntese do poliol rosínico.....	51
Figura 14: Representação esquemática do sistema reacional com descrições dos componentes apresentadas nos itens 5.2.1 e 5.2.2.....	55
Figura 15: Mecanismo de acetilação dos grupamentos hidroxila.....	56
Figura 16: Mecanismo de hidrólise do anidrido acético.....	56
Figura 17: Curvas TG-DTA do anidrido ftálico obtidas sob as condições descritas no item 5.3.4.....	68
Figura 18: Curvas TG-DTA do óleo de mamona obtidas sob as condições descritas no item 5.3.4.....	68
Figura 19: Curvas TG-DTA do trimetilolpropano obtidas sob as condições descritas no item 5.3.4.....	69

Figura 20: Curvas TG-DTA do POH1-F1 obtidas sob as condições descritas no item 5.3.4.....	69
Figura 21: Curvas TG-DTA do OM/TMP obtidas sob as condições descritas no item 5.3.4.....	71
Figura 22: Curvas TG-DTA do POH1-F2 obtidas sob as condições descritas no item 5.3.4.....	72
Figura 23: Estruturas dos reagentes silanos e do padrão interno (ácido benzóico).....	73
Figura 24: Cromatograma da análise em branco.	73
Figura 25: Cromatograma da análise do OM.	74
Figura 26: Cromatograma da análise do AF.....	75
Figura 27: Cromatograma da análise do TMP.....	75
Figura 28: Cromatograma da análise do glicerol.....	75
Figura 29: Cromatograma da análise do OM/TMP.....	76
Figura 30: Cromatograma da análise do POH1-F2.....	77
Figura 31: Espectros FTIR para as matérias-primas, intermediários de síntese (OM/TMP) e polióis alquídicobtidos na primeira e na segunda formulação.	79
Figura 32: Curva de resposta universal de terceira ordem dos padrões de poli(estireno).....	81
Figura 33: Cromatograma de SEC-RI para o OM/TMP.....	81
Figura 34: Cromatograma de SEC-RI para o POH1-F2.	81
Figura 35: Estrutura química do AF com átomos numerados.	83
Figura 36: Espectro de ¹³ C-NMR para o AF.....	84
Figura 37: Espectro de ¹ H-NMR para o AF.	85
Figura 38: Estrutura do trimetilolpropano com átomos numerados.....	85
Figura 39: Espectro de ¹³ C-NMR para o TMP.....	86
Figura 40: Espectro de ¹ H-NMR para o TMP.	87
Figura 41: Estrutura do OM com átomos numerados.....	88
Figura 42: Espectro de ¹³ C-NMR para o OM.....	88
Figura 43: Espectro de ¹ H-NMR para o OM.	89
Figura 44: Espectro de ¹³ C-NMR para o POH1-F1.	90
Figura 45: Espectro de ¹ H-NMR para o POH1-F1.....	90
Figura 46: Espectro de ¹³ C-NMR para o POH1-F2.	92
Figura 47: Espectro de ¹ H-NMR para o POH1-F2.....	92

Figura 48: Ilustração da reação de transesterificação do OM com TMP.	93
Figura 49: Estrutura proposta para uma possível parte do poliol alquídic.	95
Figura 50: Curvas TG-DTA do AM obtidas sob as condições descritas no item 5.3.4.	101
Figura 51: Curvas TG-DTA do AB obtidas sob as condições descritas no item 5.3.4.	101
Figura 52: Curvas TG-DTA do POH2-F1 obtidas sob as condições descritas no item 5.3.4.	102
Figura 53: Curvas TG-DTA do ADUTO-F2 obtidas sob as condições descritas no item 5.3.4.	103
Figura 54: Curvas TG-DTA do POH2-F2 obtidas sob as condições descritas no item 5.3.4.	104
Figura 55: Derivadas das curvas TG apresentadas na Figura 53 e Figura 54.	104
Figura 56: Cromatograma de GC-FID do AB.	105
Figura 57: Cromatograma de GC-FID do AM.	105
Figura 58: Cromatograma de GC-FID do ADUTO-F2.	106
Figura 59: Cromatograma de GC-FID do POH2-F2.	107
Figura 60: Espectros FTIR para as matérias-primas, ADUTO-F2 e polióis rosínicos.	108
Figura 61: Cromatograma de SEC-RI do ADUTO-F2.	110
Figura 62: Cromatograma de SEC-RI do POH2-F2.	110
Figura 63: Estrutura do AM com átomos numerados.	111
Figura 64: Espectro de ^{13}C -NMR para o AM.	111
Figura 65: Espectro de ^1H -NMR para o AM.	112
Figura 66: Estrutura de isômeros do AB com átomos numerados.	112
Figura 67: Espectro de ^{13}C -NMR para o AB.	113
Figura 68: Espectro de ^1H -NMR para o AB.	114
Figura 69: Espectro de ^{13}C -NMR para o POH2-F1.	115
Figura 70: Espectro de ^1H -NMR para POH2-F1.	116
Figura 71: Mecanismo tipo Diels-Alder da modificação do AB com AM.	117
Figura 72: Obtenção do aduto a partir do AB modificado com AM e esterificado com TMP.	118

Figura 73: Estrutura proposta para possíveis partes da estrutura do poliolsínico.....	119
---	-----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Matérias-primas e parâmetros da formulação do POH1-F1	46
Tabela 2: Matérias-primas e parâmetros para preparação do ADUTO-F1	50
Tabela 3: Matérias-primas e parâmetros para a síntese do POH2-F1	50
Tabela 4: Parâmetros calculados para a formulação do POH2-F1	50
Tabela 5: Matérias-primas e parâmetros para preparação do ADUTO-F2.....	52
Tabela 6: Matérias-primas e parâmetros para a síntese do POH2-F2	52
Tabela 7: Parâmetros calculados para a formulação do POH2-F2	53
Tabela 8: Faixa de separação de massas molares das respectivas colunas de SEC-RI	59
Tabela 9: Condições da programação do forno de coluna do GC-FID.....	60
Tabela 10: Parâmetros calculados e determinados experimentalmente para o POH1	62
Tabela 11: IA no monitoramento da reação de obtenção do POH1-F1.....	63
Tabela 12: IA no monitoramento da reação de obtenção do POH1-F2.....	64
Tabela 13: Índices analíticos das matérias-primas e do POH1-F1.....	65
Tabela 14: Índices analíticos OM (repetição) e do POH1-F2	66
Tabela 15: Massas molares e volumes de eluição dos padrões empregados na construção da curva de resposta	80
Tabela 16: Massas Molares médias e polidispersão.....	82
Tabela 17: Identificação dos átomos de carbono e deslocamento químico para o AF.....	84
Tabela 18: Identificação dos átomos de hidrogênio e deslocamento químico para o anidrido ftálico	85
Tabela 19: Identificação dos átomos de carbono e deslocamento químico para o trimetilolpropano.....	86
Tabela 20: Identificação dos átomos de hidrogênio e δ para o TMP.....	87
Tabela 21: Identificação dos átomos de carbono e δ para o OM	87
Tabela 22: Identificação dos átomos de hidrogênio e δ para o OM.....	89
Tabela 23: Identificação dos átomos de carbono e δ para o POH1-F1	91
Tabela 24: Identificação dos átomos de hidrogênio e δ para o POH1-F1	91
Tabela 25: Índices analíticos para o AB, ADUTO-F2 e POH2-F2	99
Tabela 26: Resultados de distribuição de massas molares e polidispersão ..	109

Tabela 27: Identificação dos átomos de carbono e deslocamento químico para o AM.....	111
Tabela 28: Identificação dos átomos de carbono e deslocamento químico para o AB	113
Tabela 29: Classificação de risco de acordo com a NFPA.....	122
Tabela 30: Numeração informativa da NFPA dos materiais a serem utilizados	122

GLOSSÁRIO DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E TERMOS MENOS USUAIS

1. Abreviaturas

^{13}C -NMR – do inglês “ *^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy*”
AB – ácido abiético
AF – anidrido ftálico
AM – anidrido maleico
BHT – butil hidroxi tolueno
DTG – derivada da curva termogravimétrica
f – funcionalidade de molécula
F – funcionalidade média da cadeia do poliol
FTIR – do inglês “*Fourier transform infrared spectroscopy*”
GC-FID – do inglês “*gas chromatography*” com “*flame ionization detector*”
SEC-RI – do inglês “*size exclusion chromatography*” com “*refractive index detector*”
 ^1H -NMR – do inglês “ *^1H nuclear magnetic resonance spectroscopy*”
IA – índice de acidez
IOH – índice de hidroxilas
L – comprimento em óleo
m – massa
M – massa molecular
min – minutos
n – número de mols
ND – não detectado
NFTA – do inglês “*National Fire Protection Association*”
PET – poli(etileno tereftalato)
 P_g – ponto de gelificação
rpm – rotações por minuto
TG-DTA – do inglês “*Termogravimetric Analysis-Differential Thermal Analysis*”
TMP – trimetilolpropano
v/v – volume/volume

2. Símbolos

δ - deslocamento químico
 ϕ e α - constantes viscosimétricas de Mark-Houwink

ν – deformação axial

1. Termos menos usuais

1G – classe de polímeros de origem exclusivamente natural

2G – classe de polímeros de origem petroquímica

3G – classe de polímeros obtidos a partir de substratos naturais modificados quimicamente

ADUTO-F1 – aduto produzido na síntese da primeira formulação do poliol rosínico

ADUTO-F2 – aduto produzido na síntese da segunda formulação do poliol rosínico

eqHO – equivalente em hidroxilas

eqHO_T – total de equivalente em hidroxilas

eqCO₂H – equivalente em carboxilas

eqCO₂H_T – total de equivalente em carboxilas

HO_{ex} – excesso de hidroxilas

IA_o – índice de acidez previsto teoricamente

IOH_o – índice de hidroxilas previsto teoricamente

m/m – massa/massa

$\overline{M}$ – massa molar teórica média

$\overline{M}_n$ - massa molar numérica média

m_T – massa total

$\overline{M}_w$ – massa molar média baseada no peso médio das cadeias poliméricas obtida por distribuição de massa molar por SEC

N_T – número total de mols

OM – óleo de mamona

OM/TMP – intermediário da síntese do poliol alquídico

POH1 – poliol alquídico

POH1-F1 – poliol alquídico sintetizado na primeira formulação

POH1-F2 – poliol alquídico sintetizado na segunda formulação

POH2 – poliol rosínico

POH2-F1 – poliol rosínico sintetizado na primeira formulação

POH2-F2 – poliol rosínico sintetizado na segunda formulação

R_m – massa total menos a massa de água residual

R_n – cadeia carbônica como substituinte

R_t – rendimento teórico

SPI – solução de padrão interno

SS – solução de silanização

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
1.1	CONTEXTO HISTÓRICO	21
1.2	POLÍMEROS.....	21
1.3	CONCEITOS FUNDAMENTAIS.....	23
1.4	REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO POR CONDENSAÇÃO	24
1.4.1	<i>Resinas Alquílicas</i>	28
1.4.1.1	Processos de Formulações de Resinas Alquílicas	29
1.4.1.1.1	Processo dos Ácidos Graxos	29
1.4.1.1.2	Processo da Fusão (Sem Solvente).....	29
1.4.1.1.3	Processo em Solução	30
1.4.1.1.4	Processo da Transesterificação	30
1.5	MATÉRIAS PRIMAS: PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS	31
1.5.1	<i>Glicerol</i>	31
1.5.2	<i>Trimetilolpropano</i>	31
1.5.3	<i>Anidrido Ftálico</i>	32
1.5.4	<i>Óleos Vegetais</i>	32
1.5.5	<i>Ácido Abiético</i>	33
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	34
2.1	RESINAS ALQUÍDICAS: ÓLEOS VEGETAIS	34
2.1.1	<i>Resina de óleos secantes</i>	34
2.1.2	<i>Resina de óleos semi-secantes</i>	35
2.1.3	<i>Resina de óleos não secantes</i>	35
2.2	RESINAS TERPÊNICAS: ÁCIDO ABIÉTICO	39
3	POLIÓIS DE SUBSTRATOS VEGETAIS QUIMICAMENTE MODIFICADOS COM TRIMETILOLPROPANO	42
4	OBJETIVOS	44
5	FORMULAÇÕES, MATERIAIS, INSTRUMENTOS, PROCEDIMENTOS E CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS	45
5.1	FORMULAÇÃO E PROCESSO DE SÍNTESE DOS POLIÓIS	45
5.1.1	<i>Síntese: poliol alquílico</i>	45
5.1.1.1	Formulação 1 do Poliol Alquílico.....	45
5.1.1.2	Formulação 2 do Poliol Alquílico.....	47
5.1.1.3	Primeira e Segunda Síntese do Poliol Alquílico	47
5.1.1.3.1	Fluxograma Experimental para a Síntese do Poliol Alquílico	47
5.1.1.3.2	Descrição da Primeira Etapa: Transesterificação	48
5.1.1.3.3	Descrição da Segunda Etapa: Poliesterificação em Solução.....	49
5.1.2	<i>Síntese: Poliol Rosínico</i>	49
5.1.2.1	Primeira Formulação do Poliol Rosínico	49

5.1.2.2	Síntese do POH2-F1	50
5.1.2.2.1	Fluxograma Experimental para a Síntese do Poliol Rosínico	50
5.1.2.2.2	Descrição da Preparação do ADUTO-F1	51
5.1.2.2.3	Descrição da Preparação do POH2-F1	51
5.1.2.3	Segunda Formulação do Poliol Rosínico	52
5.1.2.4	Síntese do POH2-F2	53
5.1.2.4.1	Descrição da Preparação do ADUTO-F2	53
5.1.2.4.2	Descrição da Preparação do POH2-F2	53
5.2	PROJETO DO EQUIPAMENTO.....	54
5.2.1	<i>Reator</i>	54
5.2.2	<i>Sistema de Aquecimento e Arrefecimento</i>	54
5.3	PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS E CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS	56
5.3.1	<i>Índice de Hidroxilas</i>	56
5.3.2	<i>Índice de Acidez</i>	57
5.3.3	<i>Viscosidade Copo Ford</i>	57
5.3.4	<i>Análise de Comportamento Térmico</i>	57
5.3.5	<i>Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ¹³C e de H</i>	58
5.3.6	<i>Espectroscopia na Região do Infravermelho</i>	58
5.3.7	<i>Cromatografia de Exclusão por Tamanho</i>	58
5.3.8	<i>Cromatografia Gasosa com Detecção por Ionização em Chama</i>	59
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	61
6.1	POLIOL ALQUÍDICO	61
6.1.1	<i>Formulação</i>	61
6.1.2	<i>Síntese do Poliol Alquídic</i> o	62
6.1.3	<i>Índices Analíticos e Viscosidade</i>	65
6.1.3.1	Índices Analíticos do POH1-F1	65
6.1.3.2	Índices Analíticos do POH1-F2.....	66
6.1.4	<i>Estudo de Comportamento Térmico das Matérias-Primas e do Poliol Alquídic</i> <i>por TG-DTA</i>	67
6.1.4.1	Comportamento Térmico das Matérias-Primas e do POH1-F1	67
6.1.4.2	Comportamento Térmico do Intermediário da Reação e do POH1-F2	70
6.1.5	<i>Análises Cromatográficas das Matérias-Primas e do Poliol Alquídic</i> o por GC- <i>FID</i>	72
6.1.6	<i>Avaliação Estrutural das Matérias-Primas e do Poliol Alquídic</i> o por FTIR.....	77
6.1.7	<i>Curva de Distribuição de Massa Molar</i>	80
6.1.8	<i>Análise Estrutural das Matérias-Primas e do Poliol Alquídic</i> o por Ressonância <i>Magnética Nuclear de ¹³C e H</i>	83
6.1.8.1	Análise das Matérias-Primas	83
6.1.8.2	Análise Estrutural dos Polióis Alquídicos	89
6.1.9	<i>Proposta de Estrutura do Poliol Alquídic</i> o	93
6.2	POLIOL ROSÍNICO	95

6.2.1	<i>Primeira Formulação</i>	95
6.2.2	<i>Segunda Formulação</i>	96
6.2.3	<i>Primeira Síntese</i>	97
6.2.4	<i>Segunda Síntese</i>	98
6.2.5	<i>Índices Analíticos Para o Poliol Rosínico</i>	99
6.2.6	<i>Estudo de Comportamento Térmico por TG-DTA</i>	100
6.2.6.1	Matérias-Primas e POH2-F1.....	100
6.2.6.2	Intermediário de Síntese e POH2-F2	102
6.2.7	<i>Análises Cromatográficas das Matérias-Primas e do Poliol Rosínico por GC-FID</i>	104
6.2.8	<i>Avaliação Estrutural das Matérias-Primas e do Poliol Rosínico por FTIR</i>	107
6.2.9	<i>Curva de Distribuição de Massa Molar</i>	109
6.2.10	<i>Avaliação Estrutural das Matérias-primas e do Poliol Rosínico por ¹³C-NMR e H</i>	111
6.2.10.1	Matérias-Primas e POH2-F1.....	111
6.2.10.2	Intermediário de síntese da segunda formulação e POH2-F2	116
6.2.11	<i>Proposta de Mecanismos de Estrutura para o Poliol Rosínico</i>	116
7	CONCLUSÕES	120
8	TRATAMENTO DE RESÍDUOS	121

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTO HISTÓRICO

Polímeros possuem registros de utilização que datam de milhares de anos atrás, em que os egípcios empregavam misturas com goma arábica, proteínas de ovos e cera de abelha como veículos (ligantes em tintas), além de piches e bálsamos naturais para proteger suas embarcações. No entanto somente durante a primeira metade do século XX surgiram os conceitos fundamentais sobre polímeros a serem aceitos (1 - 2).

Nesse período ocorreu o avanço científico, principalmente em centros de pesquisa e desenvolvimento das indústrias, por cientistas como Staudinger, Flory, Ziegler, Natta, Carothers e outros (2 - 5).

1.2 POLÍMEROS

Polímeros, designação dada à molécula obtida da união de muitas (poli) moléculas (meros) unidas de acordo com a natureza química dos grupos funcionais presentes em sua estrutura (1).

Usualmente, nos polímeros orgânicos os meros estão ligados covalentemente conferindo propriedades termomecânicas, estabilidade físico-química e principalmente versatilidade em aplicações tecnológicas.

Os polímeros podem ser divididos em três grandes classes, de acordo com a sua origem natural, sintética ou natural quimicamente modificada:

1. Polímeros de primeira geração (1G): são os materiais de origem natural (biopolímeros) originados de plantas e animais. Por exemplo, a celulose vegetal;
2. Polímeros de segunda geração (2G): são os materiais sintéticos, derivados da Petroquímica;
3. Polímeros de terceira geração (3G): podem ser divididos em dois subgrupos:
 - a. Aqueles que são obtidos a partir de materiais naturais, porém sem o uso da agricultura (intensiva ou extensiva). Como exemplo a celulose (Figura 1) originada da biosíntese em microorganismos (6);

- b. São obtidos a partir da biomassa, mas de resíduos ou substratos naturais com modificações químicas e estruturais significativas. Por exemplo, resinas à base de óleos, uralquídica, entre outras.

A principal característica dos biopolímeros deve-se à origem a partir de fontes renováveis podendo ser biodegradável, o que permite o emprego deste tipo de polímero em materiais descartáveis, embalagens e aplicação nobre em biomedicina, caso seja biocompatível pode ser empregado como suporte para crescimento ósseo, cápsulas para medicamentos com liberação controlada do princípio ativo, entre outras aplicações (6).

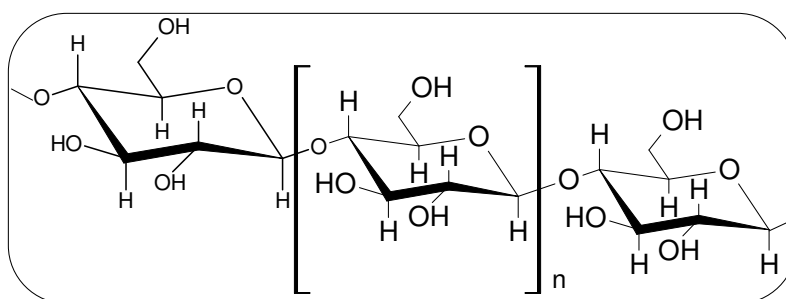


Figura 1: Representação das unidades de repetição (β -glicose) na celulose, em que n indica o grau de polimerização.

No entanto, os biopolímeros não atendem completamente as demandas de busca de propriedades específicas para o mercado dos polímeros e possui custo relativamente elevado, quando comparado aos polímeros sintéticos.

Desta forma, houve, e ainda há, a necessidade de preparar macromoléculas com desempenho e propriedades previamente estabelecidas. Dentro deste contexto, a química dos polímeros teve um desenvolvimento extraordinário na preparação de materiais poliméricos para complementar o universo de aplicação dos polímeros.

Então, verifica-se que partindo de moléculas com funcionalidade ≥ 2 , com características e combinações estruturais variadas pode-se obter uma ampla quantidade de polímeros sintéticos com elevado desempenho para diversas aplicações, como o exemplo apresentado na Figura 2 para a unidade de repetição na estrutura química do poli(tereftalato de etileno) (PET).

Porém, não necessariamente pode-se empregar materiais exclusivamente preparados por biossíntese ou por síntese química. Esta observação oferece a possibilidade de empregar matéria-prima de origem biológica e, promovendo

modificações ou reações químicas com produtos sintéticos, pode-se alcançar um equacionamento desejável para custo/benefício dos materiais poliméricos.

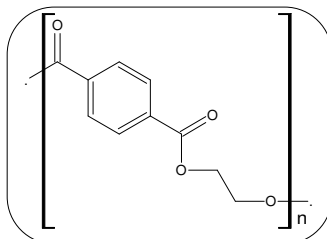


Figura 2: Representação da estrutura do PET.

Dentro deste contexto dos polímeros, a proposta de síntese de polióis empregando ácidos graxos presentes no óleo da mamona e ácido abiético do breu modificados com trimetilolpropano e esterificados com anidridos são potenciais matérias-primas para produção de revestimentos, adesivos e plásticos de engenharia, o que se enquadra nos polímeros de terceira geração do tipo 3G.b.

1.3 CONCEITOS FUNDAMENTAIS

Em polímeros orgânicos as unidades de repetição possuem caráter covalente entre suas ligações, podendo organizar-se estruturalmente para formar cadeias lineares, ramificadas ou redes tridimensionais (1, 7 - 8).

As características estruturais dos polímeros dependem das propriedades das moléculas presentes na cadeia polimérica. Moléculas bifuncionais podem formar cadeias lineares estabelecendo no máximo duas ligações entre si, por outro lado, moléculas com funcionalidade três ou mais podem produzir polímeros, ramificados ou reticulados.

Os polímeros que apresentam redes tridimensionais são formados a partir de moléculas que têm cadeias com elevada proporção de sítios reativos para posteriormente e, de maneira controlada poderem fazer ligações cruzadas entre as cadeias. Este tipo de reação também se denomina reação de cura ou de reticulação.

As propriedades mecânicas, morfológicas, reológicas, solubilidade e físico-químicas estão relacionadas com a extensão da cadeia do polímero, portanto as aplicações de materiais poliméricos podem ser direcionadas com base nesta informação estrutural (9 - 11).

O grau de polimerização, ou seja, o número de unidades de repetição da cadeia polimérica depende da extensão da reação de polimerização e constitui-se em um parâmetro importante na formulação de polímeros, pois as propriedades

mecânicas, e conseqüentemente as possíveis aplicações, são definidas em função da massa molar média obtida.

A polimerização por etapas ou condensação e a polimerização por adição ou em cadeia são grandes grupos que englobam a maioria dos processos de polimerização, segundo uma classificação de acordo com o tipo de reação que ocorre entre os monômeros (3, 5, 12).

Em linhas gerais, a polimerização por adição ocorre por mecanismos radicalares, iônicos, abertura de anéis ou com emprego de compostos de coordenação. Por exemplo, quando a iniciação ocorre por ação de um radical tem-se a reação com insaturações presentes nos monômeros vinílicos, rapidamente se propagam formando as cadeias poliméricas e a polimerização pode ser terminada pela desestabilização dos radicais e/ou adição de moléculas monofuncionais (3, 13). Os outros mecanismos envolvem os citados promotores da polimerização por adição, no entanto reação radicalares não faz parte do escopo deste estudo.

1.4 REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO POR CONDENSAÇÃO

Na polimerização por meio da condensação de moléculas polifuncionais ocorre ou não a liberação de moléculas de baixa massa molar (3, 14 - 15). A Figura 3 ilustra uma reação de esterificação entre um diácido carboxílico e um diol para formação de um poliéster e água, em que R pode ser uma cadeia carbônica. Outro exemplo de reação por condensação ocorre entre poliisocianatos e polióis formando poliuretanos, porém não se forma moléculas de baixa massa molar Figura 4.

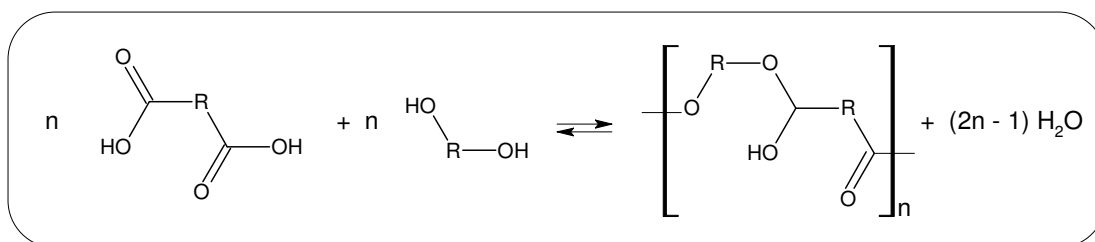


Figura 3: Reação de condensação na síntese de uma cadeia de poliéster, em que R pode ser uma cadeia carbônica alifática.

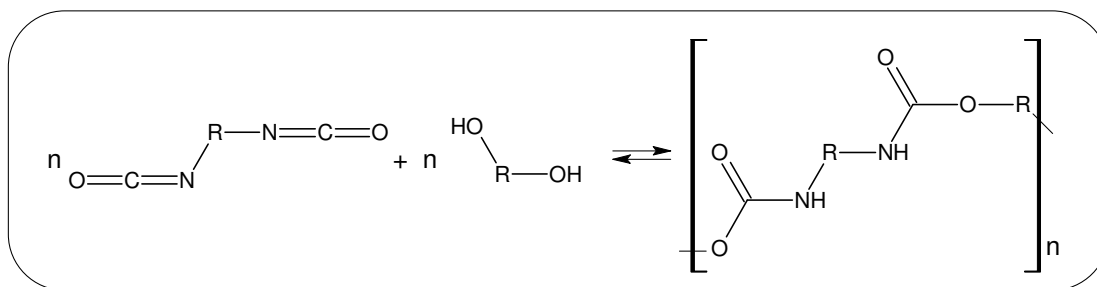


Figura 4: Representação de reação de condensação que leva a um poliuretano.

Em reações de polimerização por condensação se estabelece um equilíbrio. Assim, um controle efetivo da temperatura juntamente com a retirada das moléculas de baixa massa molar que são formadas, comumente água, pode-se favorecer cineticamente o processo com deslocamento para formação do polímero.

Os exemplos apresentados na Figura 3 e Figura 4 mostram estruturas genéricas de copolímeros considerando R diferente de R₁, pois cada molécula possui um único tipo de funcionalidade.

As principais características deste tipo de polimerização são (3,16):

- A. Os polímeros são formados por somente um tipo de reação;
- B. Apresentam uma distribuição de massa molecular com polidispersividade calculada de 2;
- C. A formação das cadeias ocorre lentamente, sendo necessário horas ou mesmo dias;
- D. A conversão dos monômeros em dímeros, trímeros, oligômeros ocorre rapidamente. A qualquer momento da polimerização encontram-se presentes cadeias em crescimento;
- E. Usualmente a polimerização por condensação deve ser conduzida em elevadas temperaturas, pois a reação de esterificação possui altos valores de energia de ativação;
- F. As massas molares das cadeias que se obtêm com este tipo de polimerização são moderadas, geralmente da ordem de 10³ a no máximo 10⁵ Daltons;
- G. A ramificação e/ou reticulação pode ser controlada pela funcionalidade da composição monomérica da formulação.

Uma polimerização por condensação, necessariamente não tem que ser promovida tendo como precursor exclusivamente um diácido e um diol que leva a

formação de um poliéster, por vezes torna-se interessante a adição de moléculas mono ou multifuncionais (funcionalidade acima de 2), de modo que a síntese seja direcionada para atender à certas propriedades do polímero final.

Comumente as formulações podem ser preparadas com um controlado excesso estequiométrico de hidroxilas, dependendo do tipo de aplicação a que se destina o polímero sintetizado. Por exemplo, visando a obtenção de um revestimento que tenha estruturas que possam fazer ligações cruzadas e formar uma rede tridimensional após aplicação, pode-se preparar polímeros a partir de monômeros trifuncionais.

A densidade de entrecruzamento de um polímero está diretamente relacionada com a resistência do material e, por outro lado, formulações contendo ácidos monofuncionais permitem ajustar o grau de reticulação produzido durante a cura.

A reatividade de cada grupamento funcional dos monômeros permanece a mesma durante o tempo reacional, porém a polimerização apresenta uma dependência cinética da mobilidade das cadeias em crescimento, pois com o tempo tem-se um aumento substancial da viscosidade do meio reacional implicando em uma diminuição da mobilidade e com isso torna-se menor a velocidade de polimerização. Outros fatores que certamente influenciam de maneira significativa na cinética de polimerização podem ser atribuídos ao emprego de catalisadores, impedimento estérico, homogeneidade, entre outros.

Na produção industrial, a catálise homogênea com hidróxidos alcalinos tem sido amplamente empregada em reações de transesterificação, nas quais ésteres podem ser submetidos a reações de substituição de parte de sua estrutura incorporando outras moléculas (17 - 18).

Alguns parâmetros devem ser avaliados em reação de polimerização como forma de controle da extensão de polimerização, grau de polimerização e, conseqüentemente, a massa molar numérica média ($\overline{M}_n$) da cadeia polimérica. Assim, durante a polimerização podem ser retiradas amostras representativas e analisadas por meio de titulação ácido/base direta para determinação do índice de acidez (IA) e por titulação ácido/base por diferença tem-se o índice de hidroxilas (IOH) (19 - 20).

O valor obtido na determinação do IA indica quantitativamente a presença de grupamentos carboxílicos que se encontram disponíveis no meio reacional e se

expressa em miligramas de hidróxido de potássio (KOH) por grama de polímero (mgKOH g^{-1}), considerando o teor de sólidos.

Por outro lado o IOH pode ser determinado após uma reação de acetilação, usualmente feita com uma quantidade conhecida em excesso de anidrido acético, para posteriormente ser titulada com KOH e por diferença determinar o IOH em mgKOH g^{-1} do teor de sólidos do polímero. Frequentemente solubiliza-se o KOH em meio alcoólico e pode-se utilizar fenolftaleína como indicador.

Aparentemente são determinações simples e clássicas, justamente por estas potencialidades se emprega este tipo de método teste, pois tanto o IA quanto IOH dos precursores podem ser conhecidos, calculados ou mesmo determinados e com isso controlar o curso da polimerização relacionando os resultados obtidos com o crescimento das cadeias.

Como mencionado, a utilização de monômeros com funcionalidade acima de dois pode levar à formação de cadeias ramificadas ou podem ocorrer ligações cruzadas entre as cadeias aumentando substancialmente a massa molecular do polímero. As reações de reticulação são importantes, porém devem ocorrer de forma controlada e durante o processo de síntese pode não ser o momento adequado. Na síntese, o início da reticulação pode ser indicado pelo ponto de gelificação (P_g) serve como indicativo das ramificações, ou seja, o início da formação das estruturas tridimensionais insolúveis no meio.

A reticulação em polímeros do tipo alquídico ou uretano pode ocorrer por diversos mecanismos e agentes, tais como o oxigênio e a água da atmosfera, mesmo à temperatura ambiente, porém para outros sistemas ao qual necessariamente deve ser fornecida energia na forma de calor ou radiação para acontecer a reticulação.

Os polímeros reticulados são importantes como materiais de engenharia por apresentarem propriedades térmicas superiores, pois não fundem e são insolúveis, portanto, podem ser empregados sob condições de elevadas temperaturas e por possuírem excelente estabilidade química, podem ser usados em recobrimentos de materiais que são expostos a agentes químicos, e às mais variadas condições de intempéries.

1.4.1 RESINAS ALQUÍDICAS

Resinas alquídicas são convencionalmente poliésteres em função do tipo de ligação presentes nas cadeias. Entretanto, podem ser diferenciadas pela utilização de óleos vegetais como matéria-prima em sua formulação, além de poliálcoois e anidrido ftálico (8,21).

Outras substâncias naturais também podem ser empregadas como modificadores em formulações de resinas alquídicas, como o ácido abiético, produto obtido por exsudação de coníferas e constituinte principal da composição da resina rosina, importante veículo de revestimentos metálicos de embarcações marítimas (8, 22).

Assim os poliésteres preparados a partir de substratos vegetais modificados são empregados como revestimento, pois a presença de ácido graxo insaturado permite a obtenção de polímeros solúveis em solventes alifáticos e com potencialidade de fazer reações de reticulação por meio da ação oxidante da atmosfera formando filmes flexíveis e duráveis.

Uma composição típica de resina alquídica preparada a partir de óleo natural, glicerol e anidrido ftálico está representada na Figura 5.

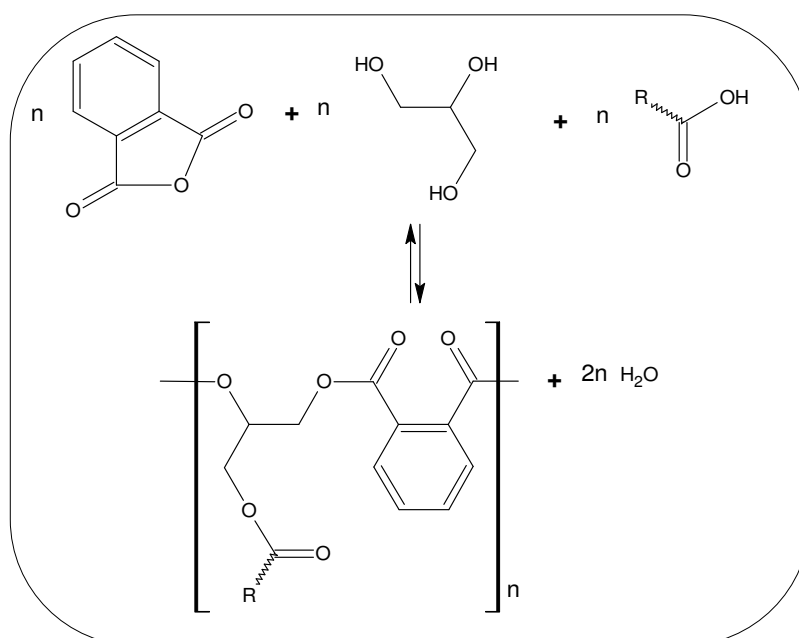


Figura 5: Ilustração de estrutura de resina alquídica obtida a partir de glicerol, ácido graxo derivado de óleo vegetal e anidrido ftálico.

1.4.1.1 PROCESSOS DE FORMULAÇÕES DE RESINAS ALQUÍDICAS

A formulação de resinas alquídicas, óleo modificado com anidrido ftálico, com significativa importância industrial tem sido conduzido a partir de hidrólise de óleo vegetal com poliálcoois e esterificação com ácidos carboxílicos em temperaturas em torno de 200°C. No entanto, um polímero preparado por meio do simples aquecimento dos constituintes, preferencialmente seria formado por meio das reações entre o poliálcool e o anidrido e não seriam incorporados os ácidos graxos do óleo. Comercialmente um polímero desta natureza teria aplicações limitadas, pois seria frágil e quebradiço.

Em vista disto, usualmente as resinas alquídicas são formuladas por meio de polimerização por condensação em etapas, modificando-se o óleo previamente e promovendo a esterificação simultânea para que as moléculas provenientes do óleo possam reagir e fazer parte da estrutura do polímero.

Rotineiramente, na primeira etapa da síntese promove-se a modificação do óleo vegetal produzindo monoglicerídeos, por hidrólise seguida de transesterificação com um poliálcool, enquanto que a segunda etapa pode ser conduzida na ausência de solvente ou em solução (15).

1.4.1.1.1 Processo dos Ácidos Graxos

A primeira etapa da preparação das resinas alquídicas por este tipo de processo consiste na hidrólise dos triglicerídeos que compõem o óleo obtendo-se os ácidos graxos correspondentes.

A segunda etapa consiste da adição de anidrido ftálico ao meio reacional, e pode ser conduzida na presença ou ausência de solvente.

1.4.1.1.2 Processo da Fusão (Sem Solvente)

No processo da fusão das matérias-primas não se adiciona solvente ao meio, assim a reação ocorre no estado fundido mantendo-se o sistema aquecido em um intervalo de temperatura compreendido entre 200 e 240°C.

O sistema reacional deve ser mantido em atmosfera inerte durante o tempo necessário para síntese e, em seguida, passa-se uma corrente de atmosfera inerte para remoção do meio de moléculas de água residual, e outras substâncias voláteis não reagidas.

1.4.1.1.3 Processo em Solução

No processo em solução, também conduzido em atmosfera inerte, geralmente adiciona-se uma pequena proporção de solvente aromático, aproximadamente 5% de xileno, por exemplo.

O sistema reacional deve ser acoplado a um condensador, de tal modo que os componentes voláteis possam ser separados e condensados fazendo-se retornar ao reator o solvente e eliminando a água residual continuamente do meio. Ou seja, a água residual liberada nas reações de condensação pode ser retirada do meio reacional, porém o solvente deve retornar para manter estável a solução das cadeias poliméricas que podem ser formadas durante o processo de síntese.

1.4.1.1.4 Processo da Transesterificação

Neste processo primeiramente aquece-se o óleo juntamente com o poliálcool a uma temperatura de aproximadamente 240°C na presença de um catalisador básico, usualmente hidróxidos de metais alcalinos/alcalinos terrosos e tem-se a formação de monoglicerídeos, desde que empregadas proporções estequiométricas.

A Figura 6 apresenta um exemplo de uma transesterificação de triglicerídeos realizada com glicerol na proporção molar de 1:2.

Para a próxima etapa adiciona-se o anidrido ftálico ao reator e procede-se da mesma maneira como apresentado no item 1.4.1.1.2 e 1.4.1.1.3.

Na primeira etapa, por vezes, o processo de transesterificação não fornece resultados reproduzíveis, porém tem sido empregado por ter custo relativamente baixo.

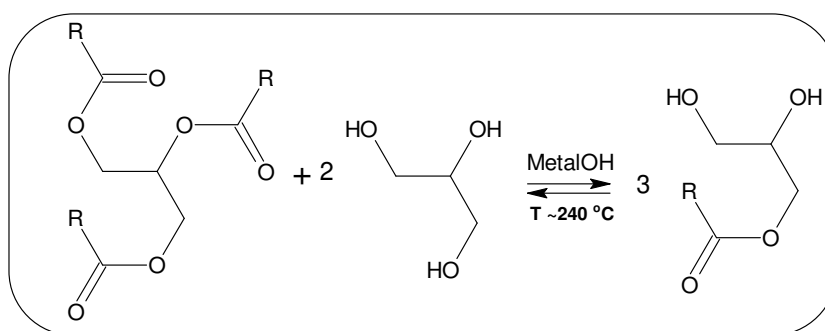


Figura 6: Representação de reação de transesterificação de triglicerídeos com glicerol.

Os métodos em solução, apesar de possuírem custo mais elevado, apresentam certas vantagens qualitativas na preparação das resinas alquídicas.

A utilização de solvente favorece a reação, facilitando a remoção de água residual e permite um melhor controle da temperatura do sistema, devido ao refluxo que pode se estabelecer durante o processo de síntese. Além disso, com a redução da viscosidade do sistema, e a remoção de água, tem-se um deslocamento favorável da cinética da reação para formação do produto de interesse na reação.

O solvente remove por solubilização de maneira contínua as substâncias aderidas nas bordas do reator e condiciona uma massa polimérica homogênea. Entretanto, para a utilização de solventes são necessários instrumentos mais sofisticados, o que aumenta o custo do método.

1.5 MATÉRIAS PRIMAS: PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS

As três matérias-primas básicas comumente utilizadas em formulações de resinas alquídicas, como anteriormente citadas são os poliálcoois, ácidos carboxílicos polifuncionais (ou anidridos carboxílicos) e óleos vegetais modificados. Em função do interesse deste estudo, a seguir estão listadas as principais características do glicerol, trimetilolpropano, ácido abiético (principal componente do breu), anidrido ftálico e óleo de mamona (*Ricinus communis*).

1.5.1 GLICEROL

Glicerol (Figura 6) a temperatura ambiente apresenta-se como um líquido viscoso, incolor, higroscópico com ponto de ebulição de 290°C (23). Amplamente empregado em formulações de resinas alquídicas, devido ao baixo custo e por apresentar alto ponto de ebulição, permitindo que a polimerização possa ser conduzida em temperaturas elevadas.

Porém, quando se deseja propriedades especiais das resinas alquídicas se utilizam dióis para reduzir a densidade de sítios capaz de fazer ligações cruzadas.

1.5.2 TRIMETILOLPROPANO

Trimetilolpropano (TMP) como ilustrado na Figura 7, com temperatura de fusão de 58°C e de ebulição de 289°C, possui funcionalidade igual a três, porém sua estrutura confere características de resistência química às resinas alquídicas quando utilizado para modificar óleos vegetais (3, 8).

A estrutura do TMP assemelha-se à do glicerol, porém as hidroxilas primárias conferem maior homogeneidade em termos de reatividade à molécula de TMP em

comparação com o glicerol que possui uma hidroxila secundária e duas primárias. Outro fator importante deve-se à presença de átomo de carbono totalmente substituído por um grupo etila, gerando resinas alquídicas com cadeias levemente ramificadas com elevada estabilidade.

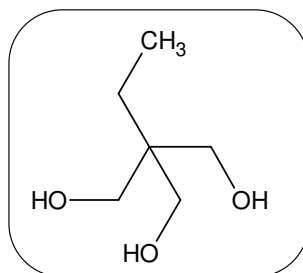


Figura 7: Ilustração da estrutura química do trimetilolpropano.

1.5.3 ANIDRIDO FTÁLICO

Sólido cristalino branco com ponto de fusão em 131 °C (24). Matéria-prima de relativamente baixo custo que proporciona melhores propriedades ao polímero, tal como estabilidade química.

1.5.4 ÓLEOS VEGETAIS

Os óleos vegetais são compostos de ésteres de glicerol e ácidos graxos e possuem estrutura genérica como a apresentada na Figura 8 para o óleo de mamona.

O óleo extraído da semente da mamona possui em sua composição 87% de ácido ricinoleico, 7% de ácido linoleico (ácido ricinoleico desidratado), 3% de ácido palmítico, 2% de ácido esteárico e 1% de ácido dihidroxiesteárico (25). A estrutura do triglicerídeo do principal componente do óleo de mamona está mostrada na Figura 8. O substituinte R representa a estrutura química da cadeia carbônica do ácido graxo ricinoleico, o qual possui duas importantes funções a serem consideradas, a hidroxila e a insaturação.

Sabe-se que, os óleos são classificados em secantes, semi-secantes e não secantes de acordo com quantidade de dias necessários para obtenção de filmes totalmente secos pela ação do oxigênio do ar. Assim, óleos secantes são aqueles que secam entre 2 e 6 dias, não secantes são aqueles que permanecem fluídos após 20 dias e semi-secantes são aqueles óleos que secam entre 7 e 20 dias (3).

Classifica-se o ácido ricinoleico como não secante, porém após desidratação tem-se o ácido graxo linoleico que se classifica como semi-secante.

A mudança de caráter não-secante para semi-secante se relaciona com a formação de uma outra insaturação não conjugada, com a desidratação do ácido ricinoleico, nos sítios reacionais aptos a reagirem com o oxigênio atmosférico.

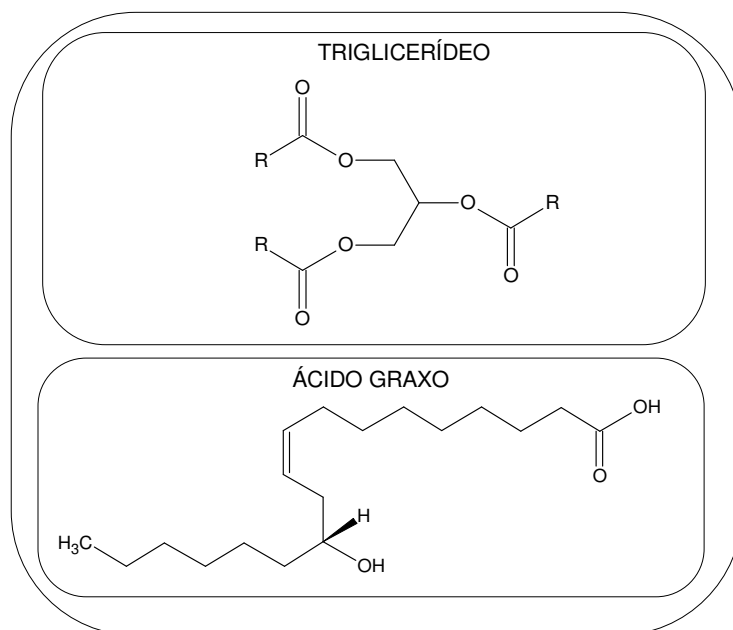


Figura 8: Estrutura química de um triglicerídeo e do ácido 12-hidróxi ricinoleico principal componente do óleo de mamona.

O óleo de mamona caracteriza-se por ser um líquido viscoso de coloração amarelada, ponto de fulgor em 230 °C, índice de acidez entre 144 e 150 mgKOH g⁻¹, índice de hidroxilas no intervalo compreendido entre 161 e 169 mgKOH g⁻¹. Dissolve 95% em álcool e na proporção de 1:1 com éter de petróleo, além de ser solúvel com éter, clorofórmio, ácido acético glacial, metanol e etanol absoluto.

1.5.5 ÁCIDO ABIÉTICO

O ácido abiético (Figura 9), produto natural extraído por exsudação de coníferas, apresenta-se como principal componente do breu e pode ser empregado como modificadores em resinas do tipo alquídica, na qual são empregados adutos isoméricos do ácido abiético em sua composição (26).

O ponto de ebulição do ácido abiético está no intervalo de temperatura compreendido entre 172 e 175 °C, massa molar de 302,44 g mol⁻¹, sendo solúvel em álcool etílico, éter, acetona, benzeno, clorofórmio, CS₂ e NaOH diluído.

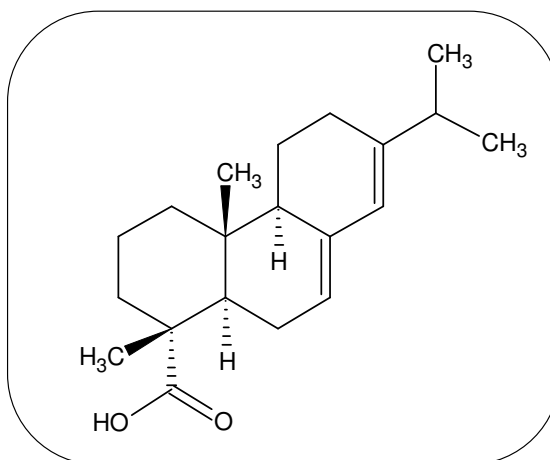


Figura 9: Estrutura química do ácido abiético.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 RESINAS ALQUÍDICAS: ÓLEOS VEGETAIS

As resinas alquídicas são poliésteres preparados com óleos vegetais modificados com poliálcoois e poliácidos carboxílicos.

As resinas alquídicas são empregadas, principalmente na indústria de revestimentos automotivos, instrumentos, móveis entre outras. Os polióis podem ser empregados como matérias-primas em adesivos poliuretanos para madeira na indústria moveleira, de calçados e para outros fins.

A proporção e natureza dos óleos vegetais incorporados nos polímeros são responsáveis pelas propriedades das resinas alquídicas. Assim, classificam-se as resinas alquídicas em função da quantidade em óleo como resinas curtas, médias e longas em óleos, além da consideração da capacidade de secagem do óleo, sendo secante, não secante ou semi-secante, conforme já mencionado.

As resinas curtas em óleo possuem em suas composições no máximo 50% de incorporação de óleo, quando a proporção em óleo está no intervalo de 50 a 70% tem as chamadas resinas médias e acima de 70% são denominadas longas em óleo (3).

As principais características das resinas alquídicas estão descritas a seguir:

2.1.1 RESINA DE ÓLEOS SECANTES

Curta: solúvel somente em solventes aromáticos (benzeno, xileno), geralmente pode ser curada em elevadas temperaturas, fornece acabamento rígido

e brilhante, podendo ser aplicada em instrumentos, molduras de quadros e brinquedos;

Média: Solúvel em solventes alifáticos e aromáticos e misturas de ambos, pode ser curada ao ar ou em estufas. Fornece acabamento durável e com brilho, pode ser aplicada em implementos agrícolas, ferragem e móveis metálicos;

Longa: Solúvel em solventes alifáticos (nafta – solvente obtido da destilação de petróleo) possui boas características de escovação e seca rapidamente ao ar, possui durabilidade razoável, os filmes são brilhantes e podem ser aplicadas em pintura de eletrodomésticos.

2.1.2 RESINA DE ÓLEOS SEMI-SECANTES

Curta, média e longa, possuem as mesmas propriedades que as respectivas resinas contendo óleos secantes. Porém, obtém-se melhor resistência ao amarelecimento e, sendo aplicável para acabamento branco de alto brilho.

2.1.3 RESINA DE ÓLEOS NÃO SECANTES

Resinas alquídicas obtidas a partir de óleo de mamona podem ser consideradas não secantes.

Quando se tem uma resina curta em óleo com composição em óleo menor que 50% apresenta solubilidade somente em solventes aromáticos e, sendo usada principalmente em conjugação com resinas amínicas para melhorar adesão e flexibilidade para revestimentos de utensílios e outros instrumentos.

Na preparação de resinas alquídicas por poliesterificação por condensação pode-se projetar o comprimento em óleo de acordo com a finalidade de utilização da resina. Este procedimento tem sido extensivamente empregado, convertendo-se moléculas no mínimo bifuncionais em polímeros com uma cadeia homóloga aos monômeros utilizados e ao glicerídeo do óleo vegetal utilizado (3, 8, 27).

A síntese de uma resina alquídica demanda tempo relativamente alto, da ordem de horas ou mesmo dias. Este fator permite estudo cinético da reação de polimerização, que pode ser acompanhada analisando em determinados intervalos de tempo medindo-se o volume de água liberado do meio reacional e por titulação determinando-se o índice de acidez. Desta forma, a ligação éster pode ser avaliada a partir do acompanhamento da redução das funções carboxílicas livres no meio reacional.

Na literatura encontram-se trabalhos com resina poliéster-uretana sintetizada para atender propriedades específicas de biodegradação (28). No trabalho foram preparados poliésteres com excesso de hidroxilas e caracterizados por determinação da massa molecular por SEC (do inglês "*Size Exclusion Chromatography*"), por FTIR (do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) e por avaliação da viscosidade intrínseca. A polimerização foi realizada em solução e em massa, com o uso de p-tolueno sulfônico como catalisador. A síntese foi preparada estequiometricamente, de modo que fosse obtido excesso de hidroxilas para posterior reação com isocianatos alifáticos, pois poliésteres de cadeia carbônica alifática têm sido mais susceptíveis a biodegradação (28).

Em estudo de biodegradação dos materiais em solo de jardim foi observado que no período estudado houve degradação superficial (29). Os materiais com menor fração cristalina apresentaram degradação mais acentuada, sabendo que a cristalinidade tem uma relação inversa com a velocidade de biodegradação, ou seja menor proporção cristalina maior a velocidade de biodegradação (29).

Poliésteres insaturados com excesso de hidroxilas foram sintetizados (30). A cura destes poliésteres com isocianatos foi conduzida para obtenção de poliuretanos com propriedades elastoméricas ou termoplásticas. A relação hidroxilas isocianato foi apresentada como um fator importante empregado no estudo, pois a obtenção de materiais com distintas características pode ser alcançada em função do grau de reticulação que pode ser conseguido entre os grupamentos hidroxila e isocianatos. No trabalho realizado foi observado que, dependendo das proporções adicionadas de poliálcool insaturado têm-se menores tempos de cura do material, devido ao aumento de duplas ligações na estrutura química do revestimento (30).

Polióis derivados de amido de batata e óleo de mamona foram usados para obtenção de adesivos poliuretanos a partir de reações dos polióis com tolueno 2,4-diisocianato (31). A resistência química e desempenho do adesivo foram avaliados em função da relação de isocianato/hidroxila. O tempo de cura e a força de adesão foram determinados e foi verificado que os adesivos preparados apresentaram melhor desempenho que os produtos comerciais disponíveis no mercado. O emprego de polióis com elevados índices de hidroxilas tende a melhorar a força de adesão aos substratos metálicos e permite que a reação de cura ocorra em menor tempo (31).

Foi realizado estudo do efeito da estrutura do anidrido na viscosidade, e propriedades finais de filmes (32). Para isso foram preparadas resinas alquílicas com diferentes moléculas e proporções de anidrido. Para efeito de comparação foram preparadas resinas por métodos distintos, empregando o chamado clássico e um outro proposto com modificação no procedimento com a finalidade de obter resinas de baixa viscosidade. O método modificado consta de transesterificação em tempo menor, seguida de resfriamento e extração com solvente do excesso de glicerol não reagido, secagem e esterificação segundo as mesmas condições do método clássico. De modo geral as resinas preparadas pelo método modificado apresentaram menores valores de viscosidade do que àquelas preparadas pelo método clássico, com exceção àquelas contendo anidrido maleico que por reações de Diels-Alder apresentaram viscosidade elevada. As propriedades finais dos filmes que foram obtidos apresentaram-se equivalentes, porém o método clássico permite a obtenção de resinas empregando um procedimento com menos etapas de processo, o que implica em menor gasto energético, de matéria-prima e, principalmente, tem-se um menor número de variáveis de processo para serem controladas (32).

Alguns desenvolvimentos de revestimentos poliuretanos base água foram feitos com polióis compostos de grupamentos hidrofílicos, tais como poliálcoois insaturados e grupamentos carboxílicos ou isocianatos remanescentes neutralizados com aminas terciárias e deste modo foram obtidos os materiais com potencial para formação de emulsões (33). Os polímeros foram preparados por dois diferentes métodos, em que, um deles consiste na modificação estrutural direta do óleo de girassol pela incorporação de moléculas de anidrido maleico na cadeia carbônica do triglicerídeo. No outro método na primeira etapa foi preparada uma mistura de glicerol com metil-etil cetona, para em seguida se obter os monoglicerídeos reagindo com os respectivos ácidos graxos do óleo de girassol. A primeira etapa consiste de uma proteção de grupo, de tal forma que tenha maior probabilidade de formar monoglicerídeos. Os polióis preparados foram submetidos à reações com isocianatos, em seguida o meio foi neutralizado com amina terciária obtendo-se emulsões de poliuretanos em 50% de água. Os polímeros obtidos foram caracterizados por técnicas espectrométricas de FTIR e NMR (do inglês "*Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*") e os estudos de propriedades mecânicas dos

filmes indicaram que a proporção de anidrido maleico apresentou influência na dureza, coloração e adesão do material (33).

Em estudo de comportamento térmico de poliuretanos preparados a partir de polióis à base de óleo de soja os resultados mostraram que o aumento do índice de hidroxilas está diretamente relacionado com a elevação da estabilidade térmica do material (34).

Também são descritos que poliuretanos preparados a partir de óleo de soja apresentam boas propriedades térmicas, estabilidade oxidativa e resistência às intempéries, além de servirem como matriz polimérica em materiais compósitos, especialmente com o reforço de fibra de vidro. Foram preparadas séries de poliuretanos à base de óleo vegetal e a base de polioliol de origem petroquímica, os quais foram reforçados com fibra de vidro. As propriedades mecânicas dos compósitos foram avaliadas e observaram a equivalência no desempenho de resistência à tração e deformação. Entretanto, as matrizes poliuretanas a base de óleos vegetais apresentam melhor desempenho com relação à resistência térmica, estabilidade oxidativa e hidrolítica (35). As aplicações de polímeros dependem da distribuição de massa molar que tem sido amplamente estudada por SEC-RI (do inglês "*Size Exclusion Chromatography*" com "*Refractive index Detector*"). Neste tipo de análise o volume hidrodinâmico das cadeias de um dado polímero equivale ao volume de padrões monodispersos (35).

Desde que se conheçam as constantes de Mark-Houwink (Φ e α), por medida da viscosidade intrínseca do poliestireno e do polímero de interesse tem-se a possibilidade de estabelecer a curva de resposta. Em outras palavras, pode-se empregar padrões de poliestireno monodisperso para a construção da curva de resposta, de modo que, independentemente da estrutura polimérica da cadeia, desde que se conheça Φ e α , pode-se determinar a distribuição completa das médias de massas molares de um dado polímero (36 - 41). Por outro lado, se empregada a técnica de SEC com detector de espalhamento de luz tem-se a possibilidade de determinação dos valores mais confiáveis de distribuição de massa molares, pois neste caso determina-se diretamente o raio de giração da molécula, ou seja, o volume hidrodinâmico ocupado por uma cadeia polimérica em um dado solvente em certa temperatura. Assim, variações devido às possíveis ramificações presentes na cadeia não apresentam influência significativa na distribuição determinada por meio por SEC (42). No estudo, foram avaliadas amostras de

resinas alquílicas especialmente preparadas com cadeia ramificadas para comparação dos resultados obtidos pelas diferentes técnicas de detecção. Observou-se que se obtêm valores menores por SEC-RI, devido à limitação do detector de quantificar a intensidade de ramificações das cadeias poliméricas (42).

Por outro lado, para efeitos de avaliação comparativa a técnica de SEC-RI tem sido muito útil, apesar de não fornecer valores absolutos e sim valores médios de distribuição de massa moleculares.

2.2 RESINAS TERPÊNICAS: ÁCIDO ABIÉTICO

O ácido abiético corresponde ao componente majoritário da composição da rosina ou breu, sendo que, este pode ser obtido a partir da purificação do produto de exsudação de árvores da família de coníferas. Estes materiais proporcionam características especiais em formulações de revestimentos para casco de embarcações marítimas, podem ser usados como matéria-prima em adesivos, além de possuir potencial de aplicação na indústria farmacêutica e biomédica.

Na indústria farmacêutica a rosina e seus derivados possuem potencial de aplicação como cápsulas de medicamentos para liberação controlada do princípio ativo, como aglutinantes de comprimidos, devido às propriedades de biodegradabilidade e de biocompatibilidade (43).

A Figura 9 apresenta a estrutura do ácido abiético com grupamento carboxílico ligado ao carbono terciário e duplas ligações conjugadas em anéis distintos. Porém, com aquecimento pode-se formar o isômero ácido levopimárico com as duplas ligações conjugadas no mesmo anel. Quando se aquece o ácido levopimárico na presença de anidrido maleico, tem-se uma reação de Diels-Alder, que na presença de glicerol forma o aduto éster do ácido abiético. Este aduto apresenta potencial de aplicações práticas em formulações de materiais poliméricos empregados em adesivos do tipo *“hot melt”* (Figura 10) (3, 8, 43).

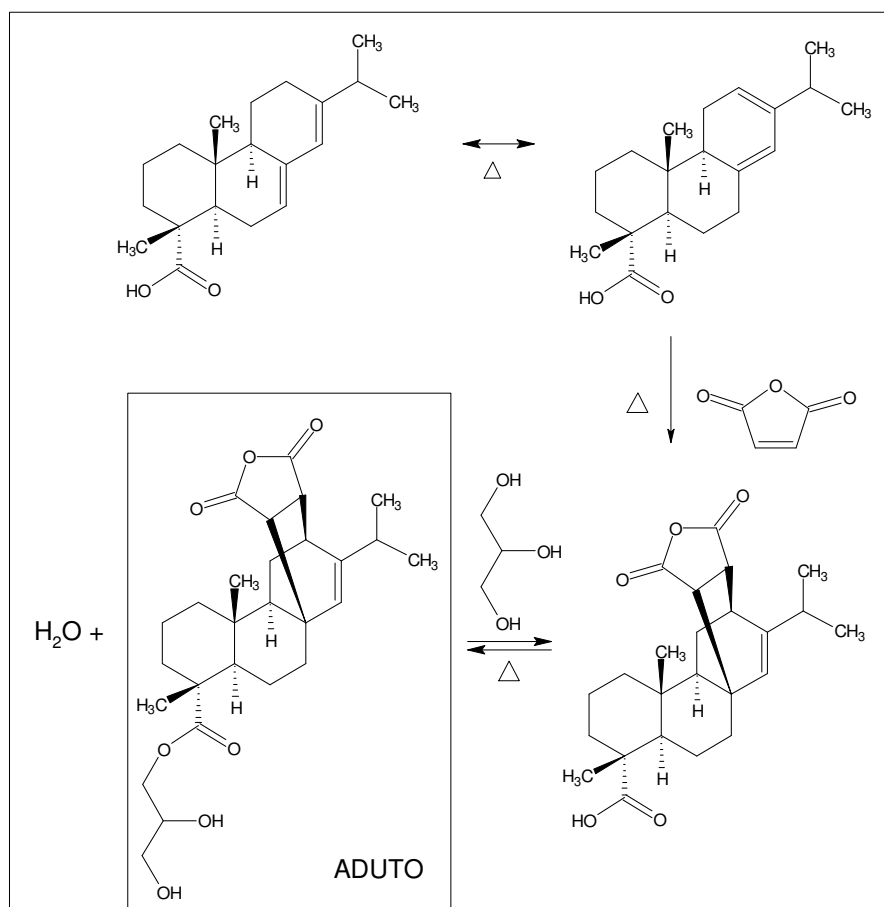


Figura 10: Ilustração da modificação do ácido abiético com anidrido maleico e uma provável estrutura para o aduto éster do ácido abiético com glicerol (43).

Outros desenvolvimentos que empregam rosina são aplicações direcionadas ao combate de agregados biológicos dos cascos de embarcações. Na superfície da parte submersa dos cascos das embarcações podem ser formadas encrustações microbiológicas, que provocam diminuição da velocidade, dificultam as manobras e demandam maior tempo de transporte marítimo, devido ao aumento da massa e atrito das embarcações.

Sistemas poliméricos com aplicação em revestimentos baseados em rosina são denominados “*antifouling*”. Estes revestimentos são tintas especiais para pintura de cascos de embarcações marítimas. Estes revestimentos são empregados por serem parcialmente solúveis no meio em que são expostos, porém possuindo estabilidade ao ataque de agentes de degradação presentes na água, tais como sais, microrganismos e temperatura.

Aproveitando esta característica diferenciada deste tipo de revestimento são incorporados agentes biocidas (comumente à base de estanho), de modo que,

durante o deslocamento das embarcações o atrito com a água renova continuamente a camada superficial expondo camada inferior ativa que evita a formação de agregados biológicos no casco das embarcações (44).

São descritos trabalhos que apresentam esforços para reduzir ou limitar a utilização de metais pesados neste tipo aplicação. Extensivos estudos realizados por técnicas gravimétricas e quantificações metálicas por espectrometria de absorção atômica em chama permitiram a estimativa de liberação de biocida a base de Cu_2O . O trabalho apresenta uma importante contribuição para o desenvolvimento de novos materiais que atendam as expectativas de custo/benefício na indústria de revestimentos com aplicações especiais, minimizando a agressividade ao ambiente marítimo e estabelecendo as propriedades poliméricas desejáveis em polióis rosínicos (44).

O aduto do ácido abiético pode ser modificado com ácidos graxos para obtenção de resinas terpênicas o que torna mais abrangente o potencial de aplicação deste tipo de revestimento (8).

3 POLIÓIS DE SUBSTRATOS VEGETAIS QUIMICAMENTE MODIFICADOS COM TRIMETILOLPROPANO

A proposta de modificação dos substratos vegetais com TMP se baseia na possibilidade de obtenção de polióis com melhores propriedades de resistência a degradação.

Na Figura 11, apresenta-se o mecanismo do rearranjo que pode ocorrer e provocar a cisão das cadeias poliméricas, regenerando o ácido graxo correspondente. Eventualmente, isto comprometeria o desempenho de um revestimento.

Por outro lado, em uma estrutura com substituição do glicerol por TMP não deve ocorrer este tipo de decomposição, pois o TMP possui um carbono quaternário na posição β ao ester impedindo a formação de um estado de transição e possível cisão da cadeia.

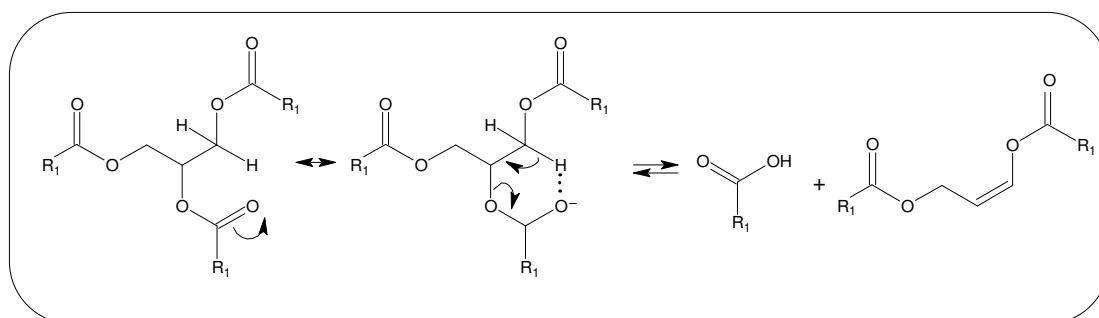


Figura 11: Mecanismos de decomposição de ésteres de glicerol, que pode ser catalisada por um meio ácido.

A síntese de polióis alquínicos e rosínicos, respectivamente a partir de óleo de mamona e ácido abiético modificados com trimetilolpropano como matéria-prima permitem a obtenção de novos materiais poliméricos com estrutura e propriedades químicas específicas.

Estes polímeros podem ser empregados como matriz polimérica reforçada com fibra de vidro em compósitos, como precursores polióis para reações com isocianatos em síntese de poliuretanos, adesivos mistos de poliuretanos e celulose bacteriana modificada e como resina base utilizada na indústria de revestimento de embarcações marítimas.

Substâncias renováveis são produzidas naturalmente por vegetais cultiváveis, por exemplo, o ácido abiético e o óleo de mamona, e sendo quimicamente modificadas podem possuir estruturas versáteis de elevado valor agregado.

Adicionalmente, os estudos em síntese de materiais poliméricos podem contribuir de forma substancial para o desenvolvimento científico desta área de química sintética de polímeros pouco difundida neste Instituto (IQ – UNESP, Araraquara).

4 OBJETIVOS

Produzir polióis alquídico e rosínico a partir de substratos vegetais quimicamente modificados com trimetilolpropano. Para tanto seria necessário:

- A. Formular um poliál alquídico a partir da modificação química do óleo de mamona com trimetilolpropano por meio de reação de transesterificação e a seguir sua esterificação com anidrido ftálico;
- B. Formular um intermediário de síntese do poliál rosínico a partir da modificação química do ácido abiético com anidrido maleico por meio de reação de Diels-Alder e esterificação deste com trimetilolpropano;
- C. Formular o poliál rosínico a partir do intermediário sintetizado e esterificá-lo com o óleo de mamona e trimetilolpropano;
- D. Planejar, instalar e otimizar um sistema reacional para reações de condensação do tipo Diels-Alder;
- E. Elaborar rotas sintéticas para produzir os polióis alquídicos;
- F. Avaliar e caracterizar as matérias-primas e os polióis alquídico e rosínico por meio de técnicas analíticas;
- G. Otimizar metodologias analíticas para monitorar os processos de síntese e caracterizar os polióis alquídico e rosínico;
- H. Apresentar uma proposta de estrutura química para os polióis alquídico e rosínico.

5 FORMULAÇÕES, MATERIAIS, INSTRUMENTOS, PROCEDIMENTOS E CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

5.1 FORMULAÇÃO E PROCESSO DE SÍNTESE DOS POLIÓIS

5.1.1 SÍNTESE: POLIOL ALQUÍDICO

5.1.1.1 FORMULAÇÃO 1 DO POLIOL ALQUÍDICO

A primeira formulação do polioli alquídico (POH1-F1) foi feita considerando inicialmente a modificação do óleo de mamona (OM) com trimetilolpropano (TMP) e em seguida a incorporação do anidrido ftálico (AF).

O cálculo da fórmula e todos os parâmetros apresentados têm como referência a formulação de resinas alquídicas (3).

A fórmula foi calculada com base em uma funcionalidade média (F) do POH1-F1 de valor superior a 2,0 e excesso de hidroxilas livres da ordem de 20% para uma massa total de 750 g. Os parâmetros utilizados e calculados para a formulação do POH1-F1 estão apresentados na Tabela 1.

O número de mol expresso em $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (n) pode ser calculado a partir da relação de massa (m) e massa molar (M) como apresentada na equação 1.

$$n = \frac{m}{M} = \text{mol} \quad (1)$$

A funcionalidade (f) representa o número de funções hidroxilas ou carboxilas presentes nas moléculas.

O equivalente em hidroxilas (eqHO) e o equivalente em carboxilas (eqCO₂H) são calculados a partir da relação apresentada na equação 2.

$$eq = n \cdot f \quad (2)$$

O valor da funcionalidade média (F) do POH1-F1 representa a média da função por cadeia do polioli e pode ser calculada usando a equação 3, em que eqCO₂H_T representa o número total de equivalentes em carboxilas e N_T o número total de mol.

$$F = \frac{2eqCO_2H_T}{N_T} = 2,8 \quad (3)$$

Tabela 1: Matérias-primas e parâmetros da formulação do POH1-F1

Parâmetros	Unidades	Matéria-prima			
		OM	TMP	AF	Total
m	g	466,7	134,2	149,1	750,0
M	g mol ⁻¹	933,4	134,2	149,1	-
n	mol	0,5	1,0	1,0	2,5
f	-	2,6 + 3,0	3,0	2,0	-
eqHO	-	1,3	3,0	-	4,3
eqCO ₂ H	-	1,5	-	2,0	3,5
m H ₂ O	g	-	-	17,0	17,0
m	%	62,2	17,9	19,9	100,0

O valor de eqCO₂H_T pode ser calculado a partir da equação 4. Da mesma maneira pode-se aplicar a equação 4 para calcular o valor de eqHO_T.

$$eqCO_2H_T = \sum eqCO_2H \quad (4)$$

O excesso de hidroxila (HO_{ex}) expressa a proporção adicional da função hidroxila em relação a função carboxila presentes na formula do POH1-F1. O HO_{ex} foi calculado empregando a equação 5, em que eqHO_T representa o número total de equivalente em hidroxila.

$$HO_{ex} = \frac{eqOH_T}{eqCO_2H_T} = 1,22 \quad \text{ou} \quad 22\% \quad (5)$$

O ponto de gelificação (P_g), proporção de conversão na qual inicia a formação de cadeias longas insolúveis no meio reacional foi calculado utilizando a equação 6.

$$P_g = \frac{2}{F} 100 = 71,4\% \quad (6)$$

O rendimento teórico da reação (R_t) foi determinado por meio da equação 7. Em que R_m representa a diferença entre a massa total da formulação (m_T) e a massa de água (mH₂O) que pode ser produzida durante a reação (17 g).

$$R_t = \frac{(R_m)}{m_T} 100 = 97,7\% \quad (7)$$

O valor do comprimento em óleo (L) do POH1-F1 foi calculado a partir da relação da massa (m) do óleo de mamona com o R_m , como apresentado na equação 8.

$$L = \frac{m}{R_m} 100 = 63,7\% \quad (8)$$

A massa molar teórica média ($\overline{M}_n$) do POH1-F1 pode ser calculada como apresentado na equação 9 a partir do valor de IA, R_m e do N_T , conforme proposta de cálculo para determinação de $\overline{M}_n$ para resina alquídica (3).

$$\overline{M}_n = \frac{R_m}{(N_T - N_T \cdot R) + R_m \cdot \left(\frac{IA}{56100} \right)} \quad (9)$$

5.1.1.2 FORMULAÇÃO 2 DO POLIOL ALQUÍDICO

A segunda formulação do polioli alquídico (POH1-F2) foi feita da mesma maneira como apresentada no item 5.1.1.1, porém o cálculo foi feito para uma massa total de 500 g seguindo as mesmas proporções do POH1-F1.

5.1.1.3 PRIMEIRA E SEGUNDA SÍNTESE DO POLIOL ALQUÍDICO

5.1.1.3.1 Fluxograma Experimental para a Síntese do Polioli Alquídico

A Figura 12 apresenta o fluxograma experimental com as condições gerais do processo de síntese do POH1-F1 e POH1-F2.

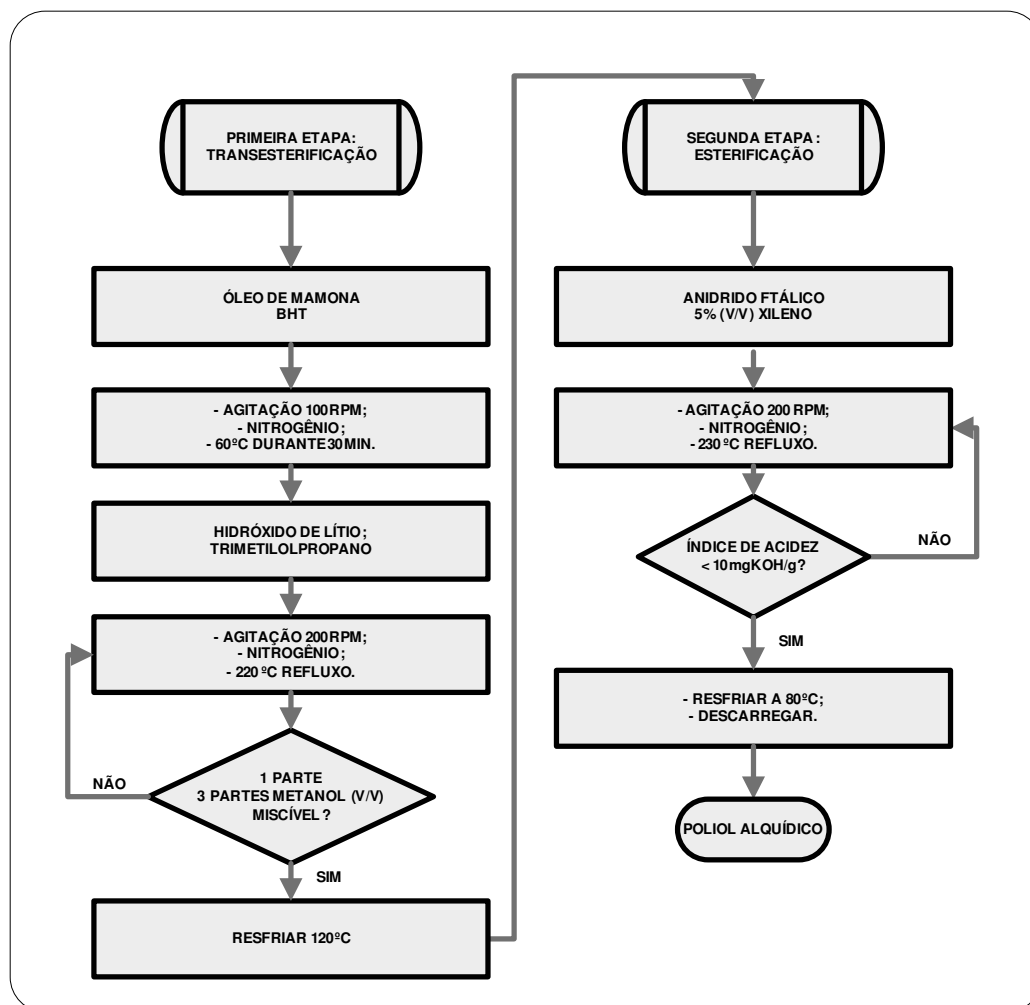


Figura 12: Fluxograma experimental da síntese do poliálcool alquídeo.

5.1.1.3.2 Descrição da Primeira Etapa: Transesterificação

O POH1-F1 e POH1-F2 foram sintetizados em duas etapas. Inicialmente adicionou-se a devida massa de óleo de mamona e 0,05% de antioxidante (BHT) ao reator mantendo-se sob agitação mecânica de 100 rotações por min (rpm) e borbulhando-se nitrogênio à temperatura de 60°C durante 30 min.

Em seguida, adicionou-se hidróxido de lítio e trimetilolpropano. A temperatura foi elevada a $225 \pm 5^\circ\text{C}$. A massa reacional foi mantida sob agitação mecânica, 200 rpm, e refluxo durante 1 h, tempo necessário para que uma parte da massa reacional fosse solúvel em 3 partes por volume de metanol. Após esta verificação, resfriou-se o sistema a 120°C e iniciou-se a segunda etapa da síntese.

5.1.1.3.3 Descrição da Segunda Etapa: Poliestерificação em Solução

Encerrada a etapa da transesterificação, adicionou-se o anidrido ftálico e 5% (v/v) de xileno. Aqueceu-se novamente o sistema a 220°C, mantendo-se o fluxo de nitrogênio, a agitação mecânica e com constante remoção de água por destilação coletando o volume de água liberado em um frasco dosador tipo Dean-Stark, de modo que o solvente orgânico retornasse ao reator. A reação foi mantida durante 2 hs sob as condições citadas. Então, foi feito monitoramento do IA periodicamente.

Foram determinados os valores de IA a cada hora, sendo que ao final das 8 hs de reação obteve-se o valor esperado de IA em torno de 10 mgKOH g⁻¹. Então, resfriou-se o sistema a 80°C e descarregou-se o POH1-F1 e POH1-F2 em embalagem metálica de 1 L.

5.1.2 SÍNTESE: POLIOL ROSÍNICO

5.1.2.1 PRIMEIRA FORMULAÇÃO DO POLIOL ROSÍNICO

A primeira formulação do polioli rosínico (POH2-F1) contendo ácido abiético foi planejada em duas etapas, que constam inicialmente da síntese do aduto éster do ácido abiético (ADUTO-F1) e em seguida utiliza-se o aduto previamente produzido para obtenção do POH2-F1.

Os dados para preparação do ADUTO-F1 estão apresentados na Tabela 2. Os dados para formulação do polioli rosínico (POH2-F1) a partir do ADUTO-F1 estão apresentados na Tabela 3. A massa molar do ADUTO-F1 foi calculada aplicando-se a equação 9 e f foi determinada empregando-se a equação 3. Neste caso a funcionalidade média do polioli (F) foi considerada como a funcionalidade da molécula a ser empregada como matéria-prima na formulação.

Para a formulação do POH2-F1 foram consideradas as proporções com excesso do breu em relação ao anidrido maleico com base em um sistema com funcionalidade média (F) em torno de 2,5 e excesso de hidroxilas de aproximadamente 10%.

Tabela 2: Matérias-primas e parâmetros para preparação do ADUTO-F1

Parâmetros	Unidades	Matéria-prima			
		AB	AM	TMP	Total
m	g	151,2	29,4	20,1	200,7
M	g mol ⁻¹	302,4	98,0	134,2	489,5
n	mol	0,5	0,3	0,2	1,0
f	-	1	2	3	-
eqHO	-	-	-	0,6	0,6
eqCO ₂ H	-	0,5	0,6	-	1,1
mH ₂ O	g	9,0	6,0	-	15,0
m	%	75,4	14,6	10,0	100

Tabela 3: Matérias-primas e parâmetros para a síntese do POH2-F1

Parâmetros	Unidades	Matéria-prima				
		AB	ADUTO-F1	OM	TMP	Total
m	g	338,4	200,7	165,0	79,0	783,8
M	g mol ⁻¹	302,4	489,5	933,4	134,2	-
n	mol	1,1	0,4	0,2	0,6	2,3
f	-	1	2,3 + 3	2,6 + 3,00	3	-
eqHO	-	-	0,9	0,5	1,8	3,2
eqCO ₂ H	-	1,1	1,2	0,6	-	2,9
mH ₂ O	g	20,1	27,0	9,6	-	56,8
m	%	43,2	25,6	21,1	10,1	100

Os parâmetros apresentados na Tabela 4 foram calculados aplicando-se as equações descritas no item 5.1.1.1.

Tabela 4: Parâmetros calculados para a formulação do POH2-F1

Parâmetros	F	HO _{ex} /%	P _g /%	R _t /%
Valores	2,5	9,4	80,0	92,8

5.1.2.2 SÍNTESE DO POH2-F1

5.1.2.2.1 Fluxograma Experimental para a Síntese do Poliol Rosínico

A Figura 13 apresenta o fluxograma experimental com as condições gerais do processo de síntese do poliol rosínico.

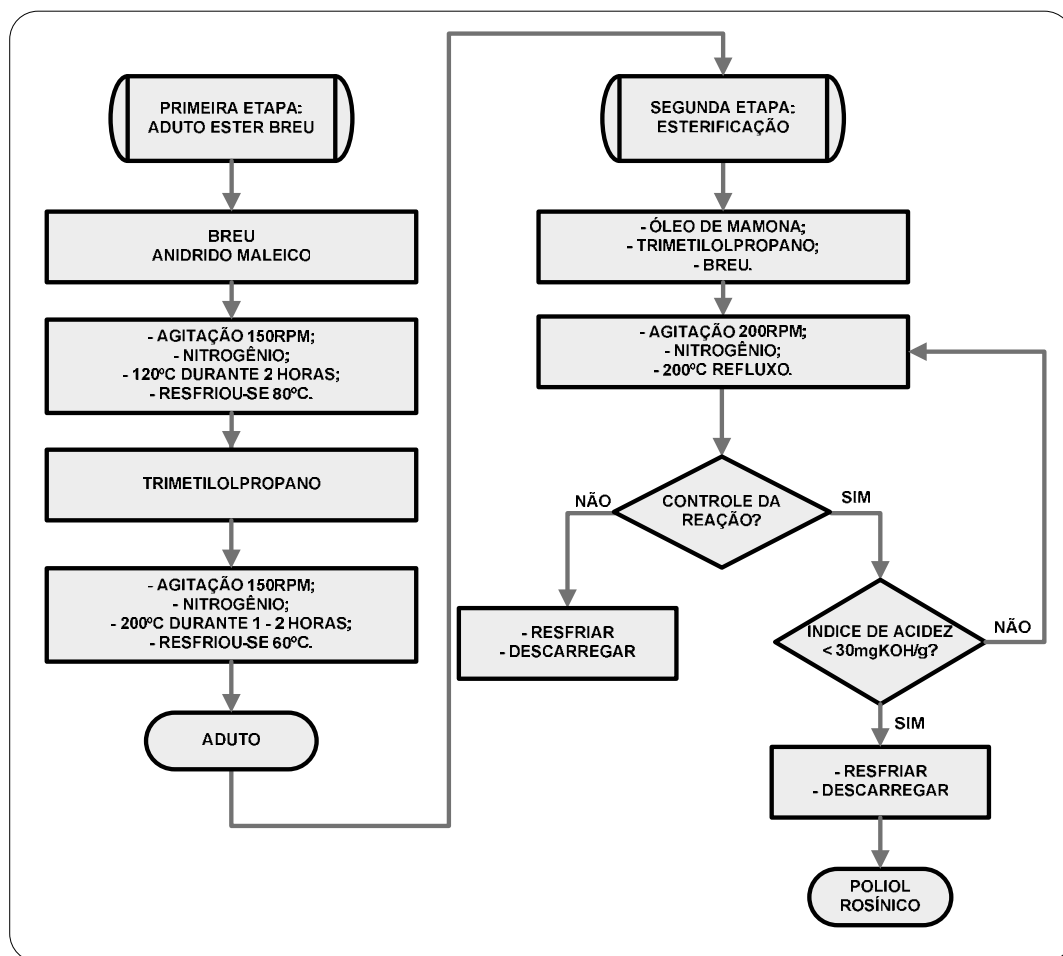


Figura 13: Fluxograma experimental para a síntese do poliál rosínico.

5.1.2.2.2 Descrição da Preparação do ADUTO-F1

O ADUTO-F1 foi preparado aquecendo-se o breu, com interesse em reagir o ácido abiético (AB) com anidrido maleico (AM) à temperatura de 120°C durante 2 hs sob atmosfera de nitrogênio e agitação mecânica de 150 rpm. Resfriou-se o sistema a 80°C e adicionou-se o TMP, aquecendo-se a 200°C durante 2 hs. Em seguida, resfriou-se a 60°C para prosseguir na etapa seguinte.

5.1.2.2.3 Descrição da Preparação do POH2-F1

As massas calculadas de óleo de mamona (OM) e 5% (v/v) de xileno foram adicionadas ao sistema e iniciou-se o aquecimento de 60 a 200°C com agitação de 150 rpm.

Durante o aquecimento de 60 para 200°C, ocorreu a perda de controle da reação. Parte da massa reacional foi expelida pelo orifício de carga.

O controle da polimerização deveria ser feito por meio da determinação periódica do IA a cada 60 min até obtenção de IA próximo de 30 mgKOH g⁻¹. No entanto, com o ocorrido interrompeu-se a reação com arrefecimento do sistema e descarga do material restante no vaso do reator em embalagem metálica de 1 L.

5.1.2.3 SEGUNDA FORMULAÇÃO DO POLIOL ROSÍNICO

Para a segunda formulação do polirol rosínico (POH2-F2) fez-se uma avaliação da causa que implicou na interrupção da síntese do POH2-F1.

Uma nova formulação foi proposta mantendo-se o planejamento de produção do POH2-F2 em dois processos, que constam inicialmente da síntese do ADUTO-F2 e em seguida utiliza-se este para produção do POH2-F2.

Os dados para preparação do ADUTO-F2 estão apresentados na Tabela 5. A massa molar do ADUTO-F2 foi calculado a partir do valor de IA determinado (IA = 132,1mgKOH g⁻¹).

Tabela 5: Matérias-primas e parâmetros para preparação do ADUTO-F2

Parâmetros	Unidades	Matéria-prima			
		AB	AM	TMP	Total
m	g	302,4	64,5	123,3	489,8
M	g mol ⁻¹	302,4	98,0	134,2	400
n	mol	1,0	0,8	0,9	2,7
f	-	1	2	3	-
eqHO	-	-	-	2,8	2,8
eqCO2H	-	1,0	1,6	-	2,6
mH ₂ O	g	18,0	13,5	-	31,5
m	%	61,7	13,2	25,1	100

Para a formulação do POH2-F2 (Tabela 6) foram consideradas as proporções com excesso do breu em relação ao anidrido maleico com base em um sistema com funcionalidade média (F) em torno de 2,5 e excesso de hidroxilas de aproximadamente 5%.

Tabela 6: Matérias-primas e parâmetros para a síntese do POH2-F2

Parâmetros	Unidades	Matéria-prima				
		AB	ADUTO-F2	OM	TMP	Total
m	g	75,5	412,5	233,4	123,3	844,7
M	g mol ⁻¹	302,4	489,5	933,4	134,2	-
n	mol	0,3	1,0	0,2	0,9	2,5
f	-	1	2,2	2,6 + 3,0	3	-
eqHO	-	-	-	0,5	2,8	3,3
eqCO2H	-	0,3	2,2	0,6	-	3,1
mH ₂ O	g	4,5	18,0	13,5	-	36,0
m	%	8,9	48,8	27,6	14,7	100

Os parâmetros apresentados na Tabela 6 foram calculados aplicando-se as equações descritas no item 5.1.1.1.

Tabela 7: Parâmetros calculados para a formulação do POH2-F2

Parâmetros	F	HO _{ex} /%	P _q /%	R _t /%
Valores	2,7	4,9	74,1	95,7

5.1.2.4 SÍNTESE DO POH2-F2

5.1.2.4.1 Descrição da Preparação do ADUTO-F2

O fluxograma experimental para a síntese do ADUTO-F2 e do POH2-F2 está apresentado na Figura 13.

O ADUTO-F2 foi preparado aquecendo-se o AB e AM com antioxidante (BHT) sob atmosfera de nitrogênio e agitação mecânica de 150 rpm a uma temperatura de 120 °C. O sistema foi mantido nestas condições durante 1 h.

Resfriou-se o sistema a 80 °C, adicionou-se lentamente o TMP em um tempo de 1 h, fez-se o aquecimento até 200 °C e nestas condições o sistema foi mantido durante 2 hs. Fez-se um monitoramento de IA a cada 30 min. Em seguida, resfriou-se a 60 °C e descarregou-se o ADUTO-F2.

5.1.2.4.2 Descrição da Preparação do POH2-F2

As massas calculadas (Tabela 6) de ADUTO-F2, OM, AB e BHT foram adicionadas ao sistema e fez-se o aquecimento até 80 °C sob atmosfera de nitrogênio e agitação de 150 rpm.

Foi preparada uma mistura do catalisador (LiOH) com TMP e esta mistura foi adicionada lentamente em tempo total de adição de 30 minutos. Em seguida foi feito o aquecimento até 220 °C.

Foi feito um controle da polimerização determinando-se periodicamente o IA até obtenção de IA próximo a 30 mgKOH g⁻¹. Fez-se o resfriamento do sistema e a descarga do POH2-F2 em embalagem metálica de 1 L.

Coletou-se o volume de água liberada na reação.

5.2 PROJETO DO EQUIPAMENTO

5.2.1 REATOR

Para promoção da reação de obtenção dos polióis, foi projetado um sistema reacional de modo que atendesse as necessidades do processo por bateladas (45).

O reator projetado e construído tem as seguintes características:

1. Saída inferior com válvula de esfera com vazão de $\frac{3}{4}$ de polegada para coleta de amostra durante o processo e descarga da massa reacional;
2. Vaso em aço inox 316 polido com volume interno de 1,5L e camisa externa para circulação de fluido de aquecimento;
3. Haste de aeração instalada na base inferior interna do reator em forma de círculo e conectada a rede de nitrogênio;
4. Sistema de agitação com velocidade controlada por meio de inversor de frequência. Instaladas no eixo rotacional com duas pás de alturas ajustáveis e rosca sem fim invertida no terminal inferior. Sistema “quebra-ondas” fixado na tampa;
5. Poço contendo fluido térmico com termopar do tipo K imerso para monitoramento da temperatura da massa reacional;
6. A tampa removível em aço inox 316 foi confeccionada com orifícios de diâmetros variados, de modo que pudessem ser instalados vários dispositivos;
7. Orifício para introdução de reagentes sólidos;
8. Vidraria aérea suportada por garras metálicas: frasco dosador (graduado) instalado em um dos orifícios para adição de líquidos; tubulação com condensador refrigerado com água corrente e frasco graduado tipo “Dean-Stark” para coleta de água residual condensada durante o processo.

A Figura 14 apresenta uma ilustração esquemática do sistema reacional confeccionado.

5.2.2 SISTEMA DE AQUECIMENTO E ARREFECIMENTO

O sistema de aquecimento e arrefecimento foi elaborado da seguinte maneira:

1. Válvula de descarga;

2. Vaso em inox 316 selado com capacidade para 10 L de fluído térmico;
3. Sistema de arrefecimento interno por meio de serpentina resfriada com água corrente;
4. Resistência elétrica;
5. Sistema de bombeamento do fluído através da camisa do reator;
6. Tampa removível;
7. Controlador de temperatura com termopar do tipo K integrado a uma eletro-válvula para controle de aquecimento/arrefecimento;
8. Válvula de segurança para alívio de sob pressão;
9. Sistema de agitação.

A Figura 14 ilustra esquematicamente os itens acima.

Sob o reator e o sistema de aquecimento e arrefecimento foi instalada uma coifa em aço inox 430 com sistema de exaustão.

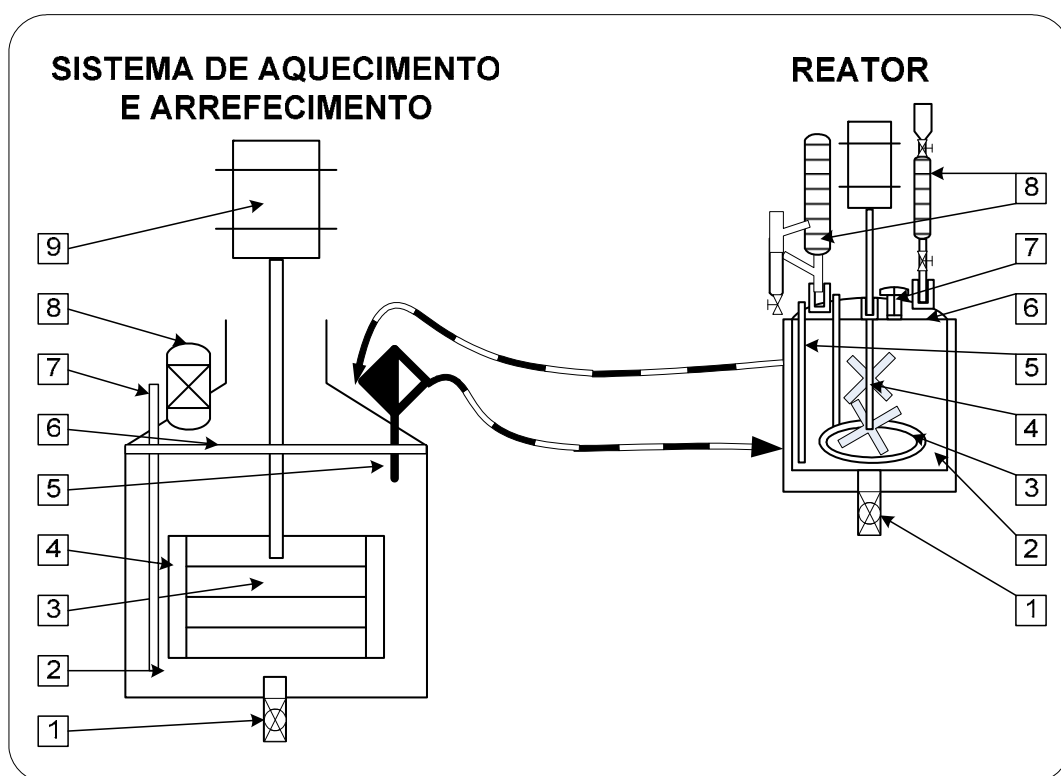


Figura 14: Representação esquemática do sistema reacional com descrições dos componentes apresentadas nos itens 5.2.1 e 5.2.2.

5.3 PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS E CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

5.3.1 ÍNDICE DE HIDROXILAS

Determinou-se o índice de hidroxilas (IOH) das matérias-primas e polióis de acordo a norma ASTM D-1957 (46) tendo o seguinte procedimento:

Preparou-se soluções contendo entre 9 e 11 g de amostra para determinar o volume de KOH consumido na neutralização dos ácidos carboxílicos livres presentes nas amostras dos substratos vegetais e dos polióis.

Preparou-se soluções de amostras com massa entre 1 e 2 g. Foi feita análise em branco.

Adicionou-se 5 mL de uma mistura de piridina/anidrido acético na proporção 3/1 volume/volume (v/v) em cada uma das soluções de IOH para acetilação dos grupos hidroxilas eventualmente presentes nas amostras (Figura 15). As soluções para determinação de IOH foram refluxadas em banho-maria com temperatura em torno de 80 °C durante 1 h.

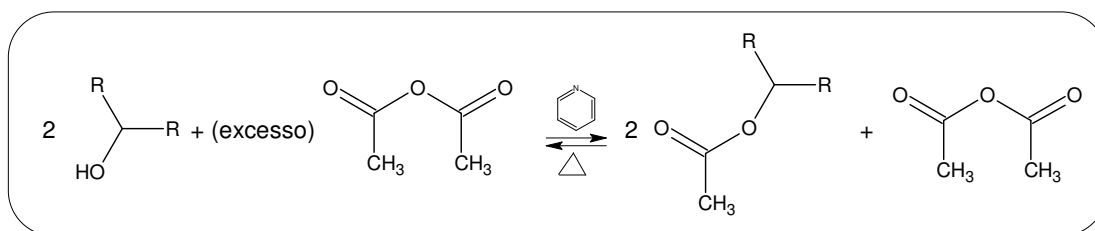


Figura 15: Mecanismo de acetilação dos grupamentos hidroxila.

Adicionou-se 10 mL de água deionizada mantendo-se nas mesmas condições durante mais 10 min adicionais para hidrolisar o excesso de anidrido acético e obtenção do correspondente ácido carboxílico (Figura 16).

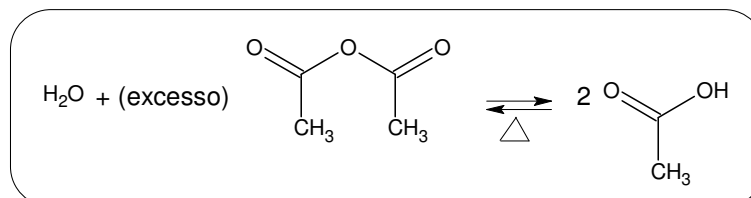


Figura 16: Mecanismo de hidrólise do anidrido acético.

A seguir resfriou-se as soluções a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) quando então foi adicionado 25 mL de butanol neutralizado.

As soluções foram tituladas com solução etanólica padronizada de KOH $0,5\text{mol L}^{-1}$, utilizando fenolftaleína como indicador do ponto final de titulação.

5.3.2 ÍNDICE DE ACIDEZ

O índice de acidez (IA) das matérias-primas e dos polióis foi determinado aplicando-se o procedimento descrito pela norma ASTM D-1980 (47).

Assim foram preparadas soluções das amostras que a seguir foram tituladas com KOH $0,1\text{mol L}^{-1}$ até a viragem do indicador de fenolftaleína.

5.3.3 VISCOSIDADE COPO FORD

A viscosidade cinemática foi determinada baseada na norma ASTM D-1200 (48). O viscosímetro de escoamento do tipo copo Ford (QUIMIS) foi utilizado para determinar a viscosidade cinemática dos fluídos com distintos orifícios. Estes são escolhidos em função da faixa de viscosidade do material. Assim, os orifícios de número 1 a 5 (diâmetros entre 1,20 e 5,20 mm) foram utilizados nas determinações analíticas.

As tomadas de tempo de escoamento foram feitas a $26\text{ }^{\circ}\text{C}$. O cálculo da viscosidade cinemática foi feito aplicando-se as equações propostas pela norma, de acordo com o número do orifício empregado na determinação.

5.3.4 ANÁLISE DE COMPORTAMENTO TÉRMICO

O comportamento térmico das matérias-primas e dos polióis alquídico e rosínico foi avaliado empregando-se um equipamento da TA-Instruments modelo SDT-Q600 para Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA) obtidas simultaneamente.

A massa de amostra de aproximadamente 10 mg, atmosfera inerte (N_2) com fluxo de 50 mL min^{-1} , aquecimento desde 40 a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ e razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Foram previamente verificadas as calibrações do equipamento para linha de base do DTA, temperatura com padrão de índio e balança do TG sob as mesmas condições analíticas. Foram utilizados cadinhos de alumina abertos e como material de referência α -alumina em pó.

5.3.5 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^{13}C E DE H

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C e de H (^{13}C -NMR e ^1H -NMR) das matérias-primas e polióis foram obtidos em equipamento VARIAN – INNOVA 500 empregando acetona deuterada da ACROS ORGANICS ou clorofórmio deuterado da SIGMA-ALDRICH, dependendo da solubilidade das amostras.

Utilizou aproximadamente 50 mg de amostra das estruturas de elevada massa molar (triglicerídeos, breu e os polióis) e demais matérias-primas as massas foram em torno de 30 mg para 1,0 mL do solvente deuterado.

5.3.6 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os espectros de absorbância na região do infravermelho (FTIR) foram obtidos empregando-se um espectrofotômetro da marca NICOLET modelo Impact 400 entre 400 e 4000 cm^{-1} .

As amostras sólidas foram preparadas em pastilhas de KBr. As amostras líquidas/pastosas foram pinceladas sob pastilhas de KBr previamente preparadas.

5.3.7 CROMATOGRAFIA DE EXCLUSÃO POR TAMANHO

A distribuição de massas molares de intermediários de processo e dos polióis foi feita em Cromatógrafo de Exclusão por Tamanho com detecção por índice de refração (SEC-RI) da Waters equipado com:

- A. Bomba modelo 510 da Waters;
- B. Injetor Rheodyne com alça de amostra de 100 μL ;
- C. Três colunas de aço inox STYRAGEL HR-3, HR-4 e HR-5E da Waters preenchidas com partículas de tamanho de 5 μm de copolímero poli(estireno-divinilbenzeno), 7,8 mm de diâmetro interno e 300 mm de comprimento;
- D. Detector de índice de refração modelo 410;
- E. Forno de colunas da Waters ajustado em 40 $^{\circ}\text{C}$;
- F. Software para aquisição e processamento de dados Millenium da Waters;
- G. Tempo de corrida 45 min;
- H. O solvente da fase móvel foi tetrahidrofurano (THF – grau cromatográfico).

As faixas de separação das massas molares para as colunas Styragel estão expostas na Tabela 8.

Tabela 8: Faixa de separação de massas molares das respectivas colunas de SEC-RI

Coluna	Faixa de massa molar (Daltons)	
	Menor	Maior
HR-3	$5 \cdot 10^2$	$3 \cdot 10^4$
HR-4	$5 \cdot 10^3$	$6 \cdot 10^5$
HR-5E	$2 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^6$

As amostras foram solubilizadas em THF. Após uma hora as amostras foram filtradas em filtro de 0,45 μm e em seguida foram injetadas.

5.3.8 CROMATOGRAFIA GASOSA COM DETECÇÃO POR IONIZAÇÃO EM CHAMA

Nas análises de determinação residual de matérias-primas e avaliação dos polióis foi empregado cromatógrafo gasoso com detector de ionização em chama (GC-FID) modelo GC-2010 da SHIMADZU equipado com injetor (“*split-splitless*”), coluna ZB-1 (100% poli(dimetilsiloxano) medindo 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura do filme, software para aquisição e tratamento dos dados.

O procedimento para determinação de ácidos carboxílicos e polióis foi feito por meio de derivatização empregando-se reações de silanização (49).

Preparou-se uma *solução de padrão interno* (SPI) adicionando 0,0182 g de ácido benzóico em 50 mL de dimetilsulfóxido (DMSO). Foi preparada uma *solução de silanização* (SS) adicionando-se 2 partes (v/v) de hexadimetildisilazana para 1 parte de triclorometilsilano. Em seguida as soluções foram transferidas para frasco âmbar e mantida sob refrigeração entre 0 e 4 °C. Em frascos de vidro borosilicato (1,8 mL) com tampa septo pesou-se entre 10 e 20 mg das amostras, adicionou-se 0,5 mL da SPI e 0,5 mL da SS.

As amostras foram mantidas aquecidas a 75 °C em banho de areia durante 30 minutos. Em seguida as amostras foram mantidas em repouso a temperatura ambiente.

Alíquotas (1,0 μL) da fase superior foram diretamente injetadas no GC-FID para separação na coluna ZB-1 e detecção por ionização em chama. Utilizou o injetor no modo *split* com divisão de amostra de 1:20. Ajustou-se a temperatura do injetor em 270 °C e do detector em 360 °C.

A programação empregada no forno da coluna esta apresentada na Tabela 9, sendo que totaliza um tempo de 40 minutos.

Tabela 9: Condições da programação do forno de coluna do GC-FID

Razão de Aquecimento /°C min ⁻¹	Temperatura /°C	Tempo isoterma /min
-	80,0	5,0
15,0	195,0	0,0
10,0	250,0	0,0
15,0	350,0	15,0

Os gases empregados nas análises em GC-FID foi hélio como gás de arraste (1,5 mL min⁻¹) e no detector foram utilizados hélio (auxiliar) (30 mL min⁻¹), hidrogênio (40 mL min⁻¹) e ar sintético (400 mL min⁻¹) para a chama do FID.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 POLIOL ALQUÍDICO

6.1.1 FORMULAÇÃO

Os parâmetros calculados para a formulação do polioli alquídico (POH1) indicam um teor de hidroxilas livres da ordem de 20% e uma funcionalidade média da ordem de 2,8, a partir da qual pode-se obter um polioli alquídico com ramificações.

Importante salientar que o teor de hidroxilas considera a contribuição das hidroxilas presentes na estrutura do ácido ricinoleico, principal componente do óleo de mamona, como sítio passível de ser esterificado durante o processo.

A partir do momento que ocorre aproximadamente 70% de conversão da reação pode-se obter reticulações de cadeia devido à presença de hidroxila na estrutura do ácido ricinoleico. Além disso, o TMP e glicerol proveniente do OM são moléculas com três funções hidroxilas e também podem contribuir para a formação das reticulações entre as cadeias, desde que haja funções carboxilas disponíveis.

No entanto, devido à característica do óleo de mamona de não secante, a massa reacional provavelmente não deve ficar propriamente rígida, porém as ligações entrecruzadas levariam à formação de estruturas insolúveis no meio elevando a viscosidade.

O rendimento determinado experimentalmente foi de 96,3% e de 97,2%, respectivamente para o POH1-F1 e o POH1-F2, portanto 1,4% e 0,5% menor do que o rendimento previsto teoricamente. Assim, considera-se que a principal perda durante a reação refere-se à liberação de água da reação de esterificação.

Por outro lado, estes valores poderiam indicar que houve uma conversão em ésteres menor do que a proposta na formulação. Porém, ao menos dois fatores podem ser os responsáveis pela obtenção deste menor volume de água coletado.

Um deles pode ser a ineficácia do sistema de condensação e o outro o elevado teor de hidroxila do polioli alquídico, que torna a massa reacional parcialmente hidrofílica. Mesmo a temperatura elevada, e uma corrente dinâmica de nitrogênio não são capazes de arrastar completamente os vapores de umidade da massa reacional nas sínteses do POH1-F1 e POH1-F2.

A proporção de OM no poliol alquídic (63,7%) está na faixa de comprimento em óleo que compreende o intervalo de 50 a 70% em óleo. Assim, o POH1 formulado com o óleo de mamona apresenta características de matéria-prima para a indústria de revestimentos de implementos agrícolas e móveis. De modo que, podem contribuir para melhorar as propriedades de adesão e flexibilidade dos revestimentos.

Utilizando-se a equação 9 foi calculada a massa molar teórica média $\bar{M}$ a partir do IA determinado experimentalmente. Na Tabela 10 estão apresentados os valores de IA e $\bar{M}$ para o POH1-F1 e POH1-F2.

Tabela 10: Parâmetros calculados e determinados experimentalmente para o POH1

POH1	PARÂMETROS	
	IA / mg KOH g ⁻¹	$\bar{M}$ / g mol ⁻¹
POH1-F1	9,8	4646
POH1-F2	7,9	5518

De acordo com os valores apresentados na Tabela 10 tem-se um indicativo de que na formulação do poliol alquídic (POH1-F2) houve uma maior conversão da reação e, conseqüentemente, menor IA, o que implica em uma relação inversamente proporcional à massa molar média do poliol (equação 9).

6.1.2 SÍNTESE DO POLIOL ALQUÍDICO

Como descrito no item 5.1.1, para as duas formulações e processos de sínteses dos poliols alquídicos foram mantidas as mesmas fórmulas e condições de síntese.

Inicialmente, o óleo de mamona foi aquecido e mantido a um fluxo de nitrogênio constante para melhorar os aspectos cor e odor. Assim, eventuais moléculas de oxigênio que estivessem dispersas no OM poderiam ser deslocadas do meio reacional, evitando a oxidação das duplas ligações do ácido ricinoleico.

O tempo de 30 minutos foi suficiente para obter um resultado qualitativamente satisfatório. Além disso, a adição do antioxidante foi feita de modo que pudesse diminuir o efeito de oxidação das matérias-primas em elevadas temperaturas.

Fez-se a adição de trimetilolpropano e do hidróxido de lítio (catalisador), de acordo com a formulação proposta. Ocorrendo a reação, o produto a ser obtido deve ser uma mistura de monoésteres de trimetilolpropano, glicerol, uma fração de diglicerídeos e proporção residual de triglicerídeos na massa reacional.

Estudos de transesterificação têm demonstrado que se pode obter entre 35 e 60% de conversão em monoéster neste tipo de reação por meio de catálise básica, como exemplo a reação mostrada na Figura 6 (17 - 18). Provavelmente, os principais subprodutos deste tipo de material são os di e triglicerídeos, ácidos graxos livres em baixa concentração, devido ao meio básico e eventualmente produtos da saponificação (45).

Empregando-se catálise básica devido ao favorecimento da reação de formação do monoésteres, até o momento em que se estabeleça um equilíbrio.

Amostras foram coletadas e o ponto final desta primeira etapa foi considerado quando fosse miscível uma parte para três de metanol (v/v). Pois, a conversão do triglicerídeo em monoésteres facilita a miscibilidade em metanol. Assim, foram coletadas amostras, respectivamente com 20, 40 e 60 minutos após o início da transesterificação, sendo que a amostra de 60 minutos apresentou-se miscível em metanol na proporção 1:3.

Assim, a adição de anidrido ftálico foi feita em 120 °C para não ocorrer volatilização da matéria-prima e a pequena proporção de solvente aromático (xileno) adicionada foi empregada para solubilizar as cadeias de poliol alquídic formado durante o processo. A partir de então, a massa reacional foi mantida a 220°C e fez-se um acompanhamento do IA igual ou menor que 30 mgKOH g⁻¹.

Na síntese do POH1-F1 foram coletadas massas em torno de 5 g após 5, 6, 7 e 8 hs, consideradas a partir do início da reação para determinação do IA como forma de monitorar o andamento da poliesterificação. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: IA no monitoramento da reação de obtenção do POH1-F1

Tempo / hs	Massa amostra /g	IA / mgKOH g ⁻¹
5	4,90	23,7
6	5,35	20,4
7	4,40	15,6
8	5,25	9,8

Na síntese do POH1-F2 foram coletadas amostras de processo após 4, 5, 6 e 7 hs, consideradas a partir do início da reação. As massas coletadas e os valores de IA determinados estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12: IA no monitoramento da reação de obtenção do POH1-F2

Tempo / hs	Massa amostra /g	IA / mgKOH g ⁻¹
4	1,7	52,5
5	2,2	17,0
6	4,0	11,0
7	6,3	7,9

A massa de amostra coletada para a determinação de IA depende do valor esperado, ou seja, no início da reação de esterificação provavelmente não foram esterificados os grupamentos carboxílicos. Com o andamento da reação são consumidos estes grupos. Assim, nas primeiras determinações necessita-se uma massa menor de amostra para consumir em torno de 25 mL da base empregada nas titulações.

Na poliesterificação o índice da acidez inicial (IA₀) foi calculado por meio da equação 10 (3).

$$IA_0 = \frac{56100 \text{ eq}2_T}{m_T} = 261,8 \text{ mgKOH g}^{-1} \quad (10)$$

Independente das formulações serem com massas diferentes pode-se considerar o mesmo valor de IA₀, pois a relação equivalente em carboxila depende das respectivas massas das matérias-primas, de modo que, nas duas formulações pode ser considerado o mesmo valor inicial de IA para as duas formulações do poliol alquídic.

Pode-se verificar que com o tempo ocorre uma sensível diminuição do IA principalmente no início da reação. Esta característica ilustra o curso da reação de poliesterificação que tende a formar dímeros, trímeros, tetrâmeros e assim por diante até atingir um tamanho de cadeia a partir do qual se estabelece um equilíbrio.

Conseqüentemente, os grupamentos carboxílicos disponíveis inicialmente são consumidos no curso da reação, principalmente no início, e para atender a proposta das formulações interrompeu-se a reação quando foi determinado IA em torno de 10 mgKOH g⁻¹ como apresentados na Tabela 11 e Tabela 12.

O valor de IA em torno de 10 mgKOH g⁻¹ foi considerado em função do tipo de aplicação que pode ser empregado o poliol alquídic. Neste caso, o poliol alquídic pode ser empregado em revestimento alquídic ou uralquídic e, considerando-se que as funções carboxílicas remanescentes podem reagir, tem-se a possibilidade de

obtenção propriamente de uma resina. A presença de valores de IA elevados prejudica o tempo de cura dos revestimentos e, além disso, comprometem a resistência química da resina, pois podem permanecer grupamentos livres susceptíveis a reações prejudicando a resistência do revestimento.

Igualmente, a remoção de água residual do meio reacional deve ser feita para facilitar a formação dos ésteres dos polióis alquídicis.

6.1.3 ÍNDICES ANALÍTICOS E VISCOSIDADE

6.1.3.1 ÍNDICES ANALÍTICOS DO POH1-F1

O índice de acidez, índice de hidroxilas e viscosidade cinemática de fluídos foram parâmetros utilizados na caracterização das matérias-primas e do poliol alquídicis. Especialmente o índice de acidez que foi empregado no monitoramento da reação de obtenção do poliol alquídicis serviu como indicativo do final de etapas da reação. Os valores dos índices determinados ou calculados para as matérias-primas e no POH1-F1 estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13: Índices analíticos das matérias-primas e do POH1-F1

Amostra	IOH /mgKOH g ⁻¹	IA /mgKOH g ⁻¹	Viscosidade /mm s ²
Óleo de mamona	$2,4 \cdot 10^2$	3,4	$1,4 \cdot 10^2$
Trimetilolpropano	$1,2 \cdot 10^{3*}$	-	-
Anidrido ftálico	-	$7,5 \cdot 10^{2*}$	-
POH1-F1	$2,1 \cdot 10^2$	9,8	ND**

*Valores calculados

** ND = não determinado.

Os valores para o anidrido ftálico e o trimetilolpropano foram calculados aplicando-se a equação 10 para IA e IOH, de acordo com os dados apresentados na Tabela 1. Observa-se que, quanto menor a massa molar maior os valores dos índices calculados. Isto está relacionado com o número de equivalentes molares da função na molécula. Portanto, conhecendo-se estes valores pode-se fazer uma estimativa geral para a massa reacional no início da esterificação. Além disso, pode-se basear nestes valores iniciais para definir qual massa de amostra deve ser coletada no início para a determinação de índices analíticos.

Como esperado, obteve-se um valor baixo de IA no OM indicando a presença de uma pequena fração de ácido graxo livre na amostra.

Na temperatura de trabalho o POH1-F1 apresenta viscosidade cinemática acima da faixa de medição dos orifícios do viscosímetro tipo copo de escoamento, o que impossibilitou a determinação deste parâmetro.

Foi determinado um valor menor de IOH do POH1-F1 em relação ao OM e o inverso acontece com os valores de IA.

Considerando-se que houve transesterificação e posterior reação de poliesterificação pode-se atribuir esta diminuição de IOH do POH1-F1 a incorporação do anidrido ftálico na estrutura e ao eventual aumento significativo da massa molar do POH1-F1.

Por outro lado, espera-se um aumento de IA, pois na reação de transesterificação o triglicerídeo pode ser hidrolisado e apenas uma fração poderia reagir novamente para formar uma estrutura distinta daquela dos materiais de partida. Associado a isso, a introdução de anidrido ftálico também pode contribuir para o aumento de IA do POH1-F1.

6.1.3.2 ÍNDICES ANALÍTICOS DO POH1-F2

No processo de síntese de obtenção do POH1-F2 empregou-se IA no monitoramento do avanço da reação e na caracterização do POH1-F2. Os valores determinados da repetição da análise do óleo de mamona, das amostras de processo a cada hora de reação e o POH1-F2 estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14: Índices analíticos OM (repetição) e do POH1-F2

Amostra	IOH /mgKOH g ⁻¹	IA /mgKOH g ⁻¹	
		Tempo /hs	Valor
Óleo de mamona	277,0	-	2,3
POH1-F2	-	1	52,5
	-	2	17,0
	-	3	11,5
	227,0	(4) Final	7,9

Na proposta inicial apresentada na formulação do POH1 (5.1.1) consta que a partir do momento em que se obtém um valor de IOH de aproximadamente 10 mgKOH g⁻¹ a reação pode ser interrompida. Foi observado que com três horas de poliesterificação foi suficiente para alcançar o valor de IA proposto.

Os resultados de IOH do OM e POH1-F2 são ligeiramente maiores que aqueles determinados no item 6.1.3.1. De acordo com as metodologias empregadas (5.3.1 e 5.3.2) espera-se uma maior variação no resultado de IOH, devido às

variáveis do processo de acetilação o que pode ter proporcionado a obtenção do maior valor de IOH do OM na replicata.

Por outro lado, verifica-se que o processo de síntese do POH1 se repete, considerando-se até então os valores de IOH e IA, já que as diferenças de resultados tanto na primeira quanto na segunda formulação são equivalentes.

6.1.4 ESTUDO DE COMPORTAMENTO TÉRMICO DAS MATÉRIAS-PRIMAS E DO POLIOL ALQUÍDICO POR TG-DTA

6.1.4.1 COMPORTAMENTO TÉRMICO DAS MATÉRIAS-PRIMAS E DO POH1-F1

O comportamento térmico das matérias-primas, anidrido ftálico, trimetilolpropano e óleo de mamona foram analisados de modo a atribuir os eventos térmicos às respectivas substâncias presentes no POH1-F1.

A curva DTA da amostra de anidrido ftálico apresentada na Figura 17 indica picos endotérmicos da fusão em 133°C seguida de volatilização em 201°C. Pode-se observar na curva TG (Figura 17) uma etapa principal de perda de massa no intervalo de 95 a 205°C.

A curva TG para o comportamento térmico do óleo de mamona (Figura 18) apresenta etapa simultânea de degradação térmica entre 295 e 495°C, com picos endotérmicos na curva DTA em 395 e 430°C, respectivamente.

Na Figura 19 pode-se observar na curva DTA o pico da fusão do trimetilolpropano em 64°C e pico endotérmico da volatilização em 244°C. A perda de massa observada na curva TG da Figura 19 refere-se à volatilização total da massa de amostra no intervalo compreendido entre 120 e 250°C.

Na curva TG (Figura 20) do comportamento térmico do POH1-F1 nota-se uma leve perda de massa da ordem de 4% da amostra até aproximadamente 265°C. A partir desta temperatura até 525°C tem-se uma etapa acentuada de perda de massa que representa 84% do POH1-F1 analisado. Uma proporção de 12% pode ser observada e atribui-se a resíduo carbonizado formado sob condição de atmosfera de nitrogênio e/ou resíduo de catalisador. Em relação à curva DTA da Figura 20 nota-se variações de linha de base com pouco calor envolvido.

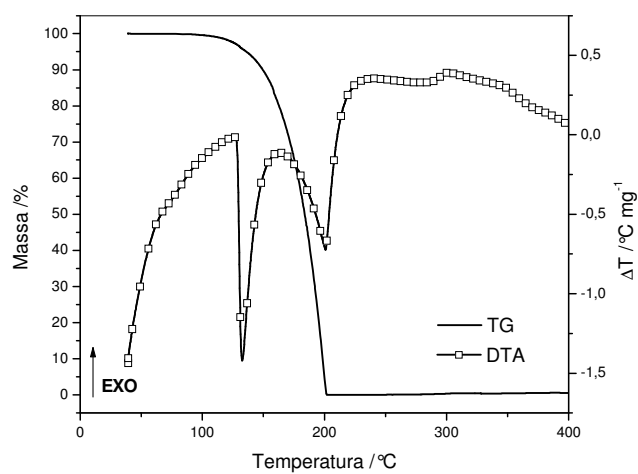


Figura 17: Curvas TG-DTA do anidrido ftálico obtidas sob as condições descritas no item 5.3.4.

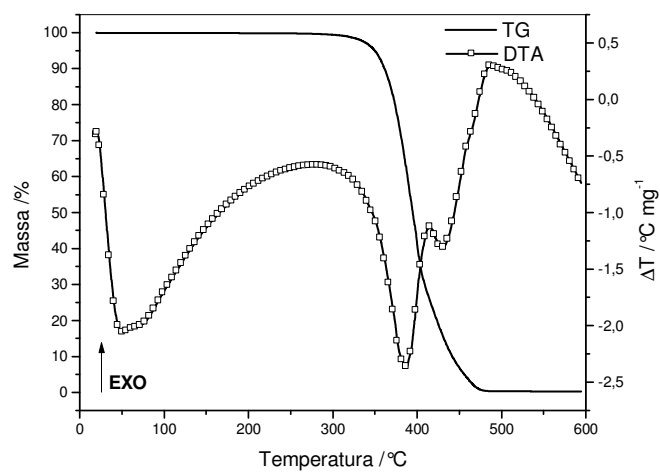


Figura 18: Curvas TG-DTA do óleo de mamona obtidas sob as condições descritas no item 5.3.4.

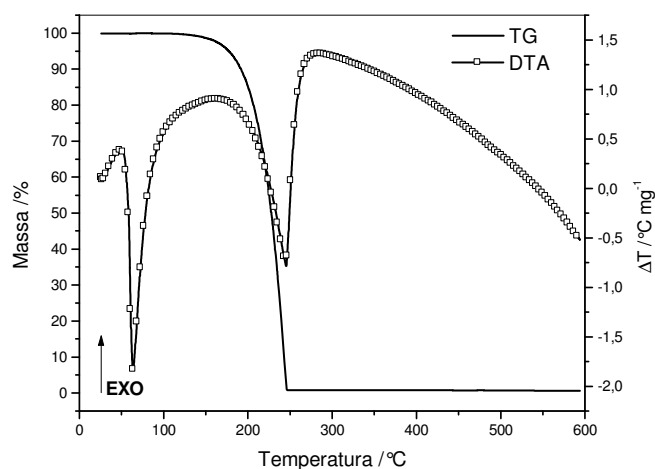


Figura 19: Curvas TG-DTA do trimetilolpropano obtidas sob as condições descritas no item 5.3.4.

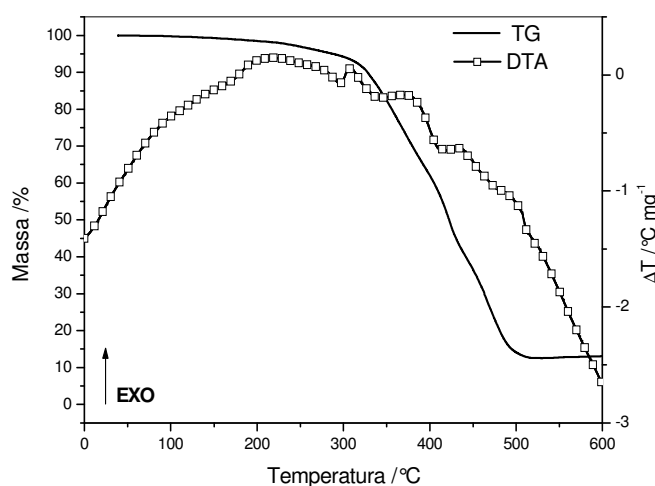


Figura 20: Curvas TG-DTA do POH1-F1 obtidas sob as condições descritas no item 5.3.4.

A partir das curvas TG-DTA apresentadas pode-se considerar que houve reação de modificação do óleo de mamona com trimetilolpropano e anidrido ftálico, pois os picos da fusão das matérias-primas não aparecem na Figura 20. Pois, mesmo que teores residuais destas matérias-primas estejam presentes a solubilidade no meio impede a visualização de picos de fusão.

Outra característica da modificação está nos distintos comportamentos de estabilidade térmica das matérias-primas e do POH1-F1.

Como foi determinado 84% do polioli alquídico representa a principal perda de massa do material obtido. Sabendo-se que 63,1% do produto refere-se ao óleo de

mamona na composição pode-se atribuir que a estrutura do POH1-F1 obtido incorporou trimetilolpropano e anidrido ftálico.

No início da curva TG da Figura 20 tem-se somente perda de voláteis, tais como água residual que pode ter sido aprisionada na massa reacional devido a elevada afinidade pelas hidroxilas do POH1-F1 e/ou xileno adicionado na etapa de polimerização.

Por outro lado, o trimetilolpropano e anidrido ftálico possuem suas respectivas perdas de massa em temperatura inferiores a 250°C e na proporção em que compõem o POH1-F1 certamente seriam identificados seus eventos térmicos tanto na curva TG quanto na DTA, se não tivessem reagido.

O teor de resíduo da Figura 20 pode ser atribuído à presença de catalisador inorgânico carbonizado sob as condições de atmosfera inerte.

6.1.4.2 COMPORTAMENTO TÉRMICO DO INTERMEDIÁRIO DA REAÇÃO E DO POH1-F2

A curva TG-DTA para o comportamento térmico do produto obtido a partir da transesterificação do OM com TMP (Figura 21) indica a presença de TMP residual, pois pode ser observado o pico endotérmico em torno de 55°C na curva DTA.

A curva TG da Figura 21 indica uma perda de massa acima de 70% de aproximadamente de 100 até 250 °C, possivelmente devido ao TMP que não reagiu durante o intervalo de tempo empregado na reação de transesterificação e monoésteres do ácido ricinoleico com glicerol e TMP.

Diferentemente da primeira formulação e síntese do POH1-F1 este intermediário de síntese (monoéster) não foi analisado. Na obtenção do POH1-F2 houve interesse em conhecer de maneira mais concreta o material obtido na primeira etapa do processo.

Fica evidenciado que o teste de solubilidade para identificar o ponto final da reação não se mostra confiável. Pois, provavelmente a partir de uma determinada fração de conversão na reação de transesterificação e também devido à presença residual de TMP pode ter levado a uma interpretação equivocada do tempo necessário para conversão em monoésteres.

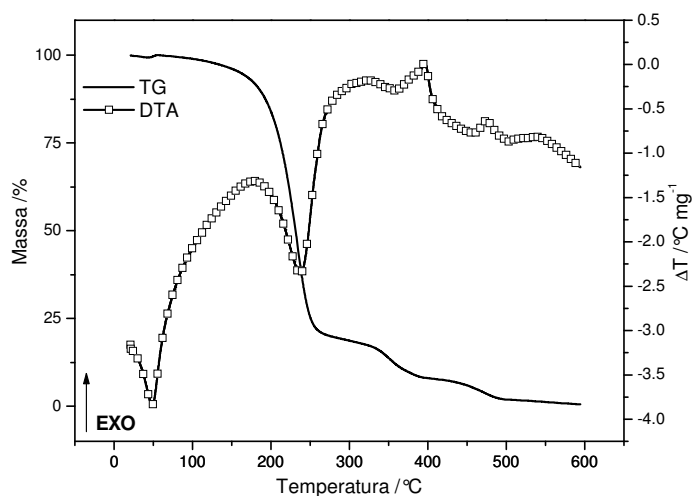


Figura 21: Curvas TG-DTA do OM/TMP obtidas sob as condições descritas no item 5.3.4.

As curvas TG-DTA para o comportamento térmico do POH1-F2 estão apresentadas na Figura 22.

Na curva TG do POH1-F2 pode se observar que ocorre uma perda de massa discreta, da ordem de 1% até aproximadamente 250 °C indicando o baixo teor de voláteis do material POH1-F2. Enquanto que, no POH1-F1 (curva TG da Figura 20) houve perda de massa em torno de 4% no mesmo intervalo de temperatura.

Na síntese do POH1-F2 não foi utilizado xileno e possivelmente este deve ser o fator responsável pela diferença, tanto de comportamento quanto de teor de perda de voláteis em relação ao POH1-F1.

O intervalo de temperatura de degradação térmica da estrutura polimérica do POH1-F2 coincide com aquele apresentado pelo POH1-F1, porém, como pode ser observado na curva TG da Figura 22, houve a decomposição térmica praticamente completa do material, restando apenas 1% de resíduo.

Na curva DTA da Figura 22 pode ser observado os picos endotérmicos da degradação térmica da estrutura orgânica do POH1-F2 indicando etapas simultâneas.

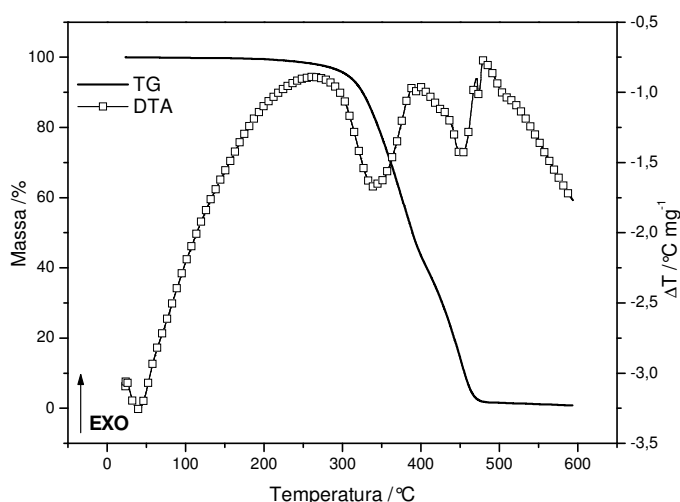


Figura 22: Curvas TG-DTA do POH1-F2 obtidas sob as condições descritas no item 5.3.4.

6.1.5 ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS DAS MATÉRIAS-PRIMAS E DO POLIOL ALQUÍDICO POR GC-FID

As matérias-primas AF, TMP, glicerol (GL), OM, OM/TMP e o POH1-F2 foram analisados por GC-FID após derivatização das estruturas por meio de reação de silanização (49).

Desde que a estrutura da molécula possua átomos de hidrogênio lábeis ou mesmo carboxilas livres torna-se possível a reação de silanização para obtenção de uma resposta nas análises de cromatografia gasosa. Neste trabalho, as matérias-primas empregadas possuem hidroxila, ácidos carboxílicos ou mesmo as duas funções em uma única molécula e por isso a viabilidade de torná-las voláteis e estáveis para analisar por GC-FID pode ser explorada.

Na Figura 5 pode ser visualizada a estrutura do AF. Na Figura 6 está apresentada a estrutura do glicerol e um triglicerídeo. A estrutura do TMP está apresentada na Figura 7. Na Figura 8 pode ser visualizada a estrutura do OM e em detalhe a do ácido ricinoleico, principal componente do OM.

Na Figura 23 estão apresentadas as estruturas dos reagentes silanos e do padrão interno (ácido benzóico.)

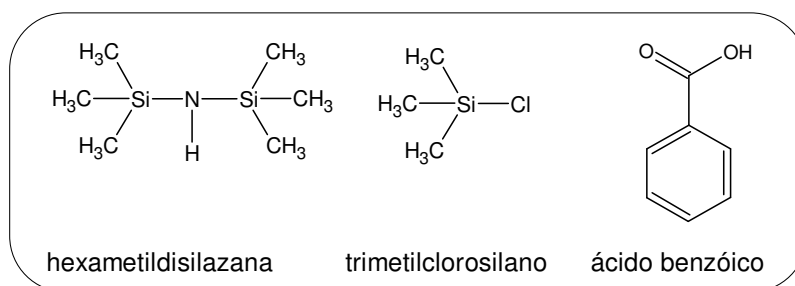


Figura 23: Estruturas dos reagentes silanos e do padrão interno (ácido benzóico).

Conhecendo-se as estruturas das matérias-primas empregadas na síntese do POH1-F2 pode-se considerar que as mesmas funções estarão presentes em sua estrutura e, portanto, o derivado silanizado do POH1-F2 pode ser avaliado por GC-FID. Desde que o tamanho de cadeia não limite a volatilidade do material.

De qualquer forma, uma outra informação importante pode ser retirada desta análise que consta da possibilidade de determinação de resíduos das matérias-primas que não foram convertidas no POH1-F2.

Inicialmente, fez-se uma injeção da análise em branco (Figura 24) com a proposta de avaliar o perfil cromatográfico da resposta do padrão interno empregado e a linha de base do cromatograma.

Como pode ser observado na Figura 24 os picos de solventes e reagentes empregados na silanização apresentam respostas até aproximadamente cinco minutos.

O ácido benzóico empregado na análise como padrão interno (PI) apresenta o pico de resposta em 9,8min.

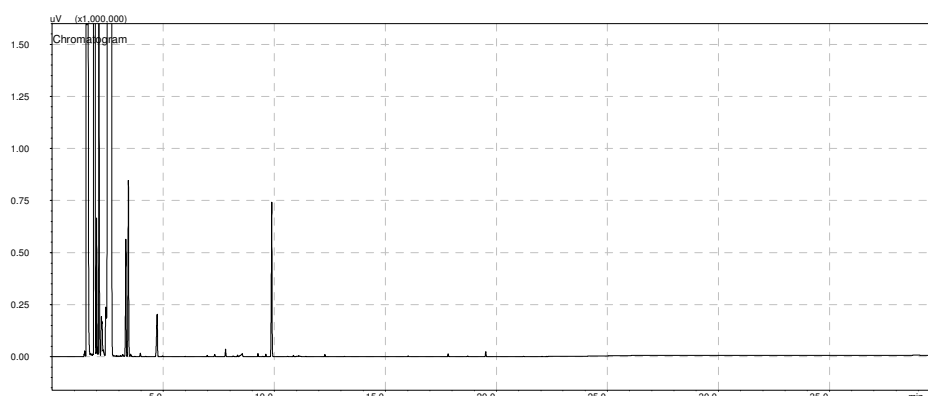


Figura 24: Cromatograma da análise em branco.

Conhecido o perfil cromatográfico da análise em branco pode-se avaliar os cromatogramas das matérias-primas empregadas na formulação do POH1-F2.

Na Figura 25 o cromatograma do OM apresenta apenas os picos pouco intensos em 19,9 e 20,6 min. Provavelmente são referentes aos ácidos graxos livres, como indicado na Tabela 13 pelo valor IA de $3,4 \text{ mgKOH g}^{-1}$, que após silanização tornaram-se voláteis e estáveis o suficiente para serem detectados nas condições de trabalho.

Para as estruturas dos di e triglicerídeos do OM não são obtidas respostas, pois com a elevada massa molar, mesmo que ocorra a silanização das hidroxilas do ácido ricinoleico não o torna volátil para ser detectado nas condições de trabalho.

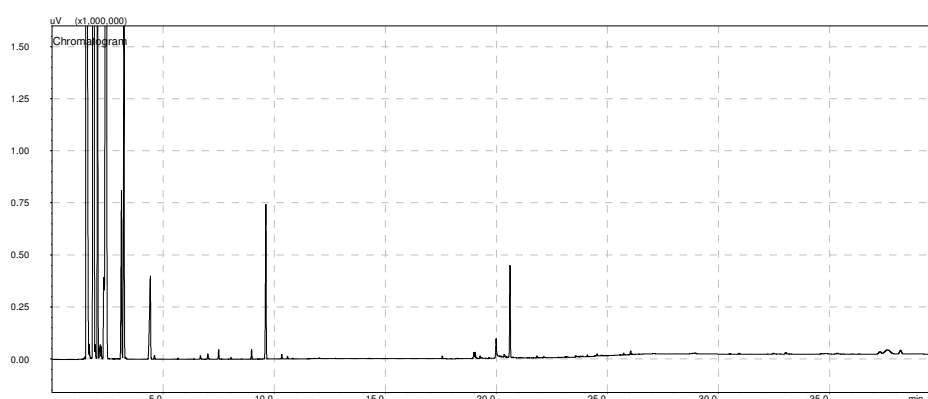


Figura 25: Cromatograma da análise do OM.

Pode-se observar no cromatograma apresentado na Figura 26 que vários derivados silanos podem ser formados durante a reação de silanização do anidrido ftálico e para efeitos de quantificação somente o pico de maior intensidade no tempo de retenção de 13,0 min será considerado nos cálculos.

A identificação dos picos a partir da detecção feita por FID indica a possibilidade de atribuição das estruturas moleculares a partir de padrões. Entretanto, a identificação das estruturas responsáveis pelas respostas dos picos observados não foi feita, devido à limitação do sistema de detecção.

O pico da resposta cromatográfica do TMP notado na Figura 27 no tempo de retenção de 11,9 min indica um elevado fator de resposta para o derivado silanizado da molécula de TMP.

Na Figura 28 nota-se o pico da resposta do GL em 10,4 min e também com um alto fator de resposta.

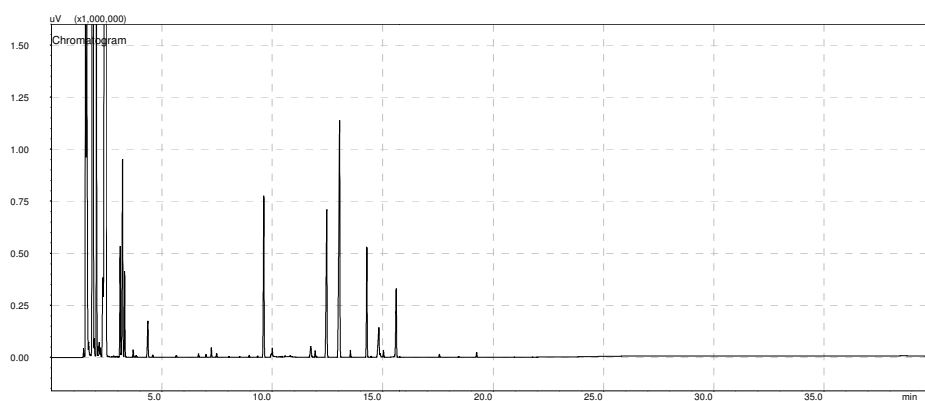


Figura 26: Cromatograma da análise do AF.

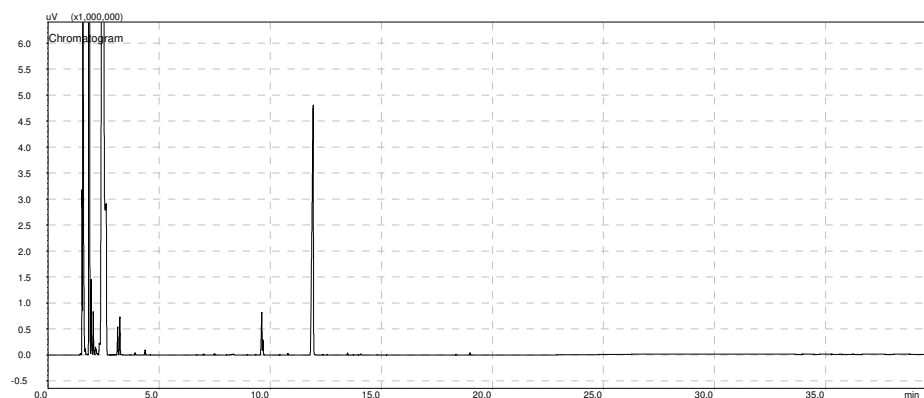


Figura 27: Cromatograma da análise do TMP.

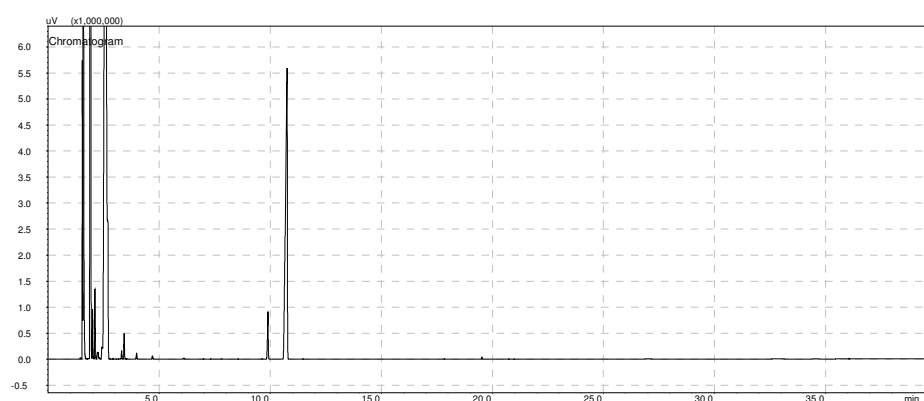


Figura 28: Cromatograma da análise do glicérol.

No cromatograma apresentado na Figura 29 para o intermediário da síntese do POH1-F2 nota-se picos que podem ser atribuídos às matérias-primas empregadas no processo.

São observados picos dos derivados silanizados em 10,4 min que podem ser atribuídos ao GL, em 12,0 min ao TMP e em 20,6 min pode ser atribuído ao ácido ricinoleico livre. Em 23,8 e em 24,5 min. Verificam-se picos distintos daqueles apresentados nos cromatogramas das amostras de matérias-primas. Desta maneira, há evidências da formação dos monoésteres a partir da transesterificação do OM pelo TMP.

Identificados os picos presentes no cromatograma da Figura 29 fez-se uma quantificação dos teores de GL e TMP residual presentes no OM/TMP.

O teor de GL quantificado a partir da resposta relativa, ou seja, valor de área do GL dividido pela área do PI, foi de 3,1%. Evidentemente o GL pode ser proveniente da transesterificação completa do triglicerídeo do OM. Com isso tem-se uma importante informação a respeito da obtenção de monoésteres dos ácidos graxos do OM com TMP.

A respeito do teor residual do TMP no OM/TMP pode considerar que a etapa de transesterificação não foi conduzida sob as condições necessárias de tempo e temperatura para a obtenção de uma conversão maior em monoésteres, pois o teor residual de TMP determinado foi de 6,4%, sendo que a proporção inicial, considerando apenas a reação de transesterificação foi da ordem de 22,3% de TMP utilizado. Portanto aproximadamente 29% do TMP inicialmente adicionado não reagiu quimicamente com o OM para a formação completa de monoésteres.

Com isso, como já foi observado no estudo de comportamento térmico do OM/TMP, fica evidenciado que o teste de solubilidade não se apresenta seguro como parâmetro de identificação final da reação de transesterificação.

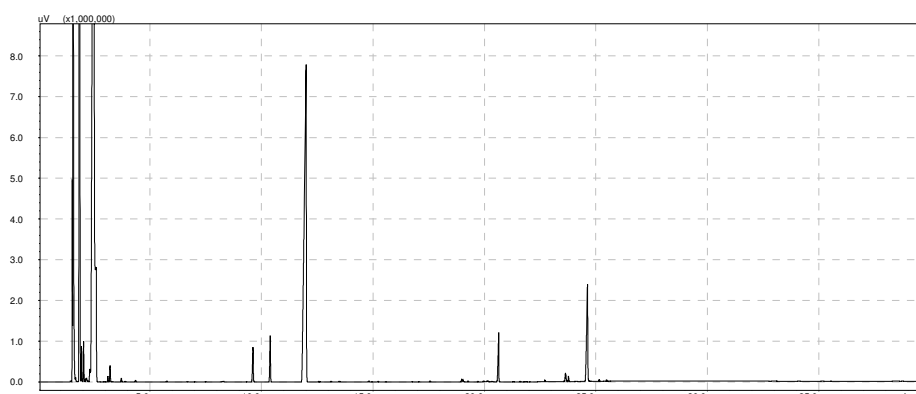


Figura 29: Cromatograma da análise do OM/TMP.

Em relação à análise cromatográfica do POH1-F2 pode se observar na Figura 30 que o POH1-F2 está praticamente isento de resíduos das matérias-primas utilizadas. Isto mostra que, com o tempo adicional o teor residual de TMP determinado anteriormente no intermediário da síntese (OM/TMP) além do GL também detectado foram incorporados na estrutura final do POH1-F2.

Outras observações podem ser feitas a respeito do cromatograma apresentado na Figura 30. Não são detectados picos de AF residual e são observados picos não resolvidos entre 18 e 20 min atribuídos a prováveis ácidos graxos livres. Entre 23 e 25 min os picos podem ser atribuídos aos monoésteres. No final do cromatograma em 37,5 e 38,5 min os picos pouco intensos indicam a possibilidade de diésteres presentes no POH1-F2.

Como esperado em reações de condensação, são comuns monômeros, dímeros e trímeros, no entanto estes últimos apresentam massas molares elevadas e a não volatilização dificulta a análise por GC-FID.

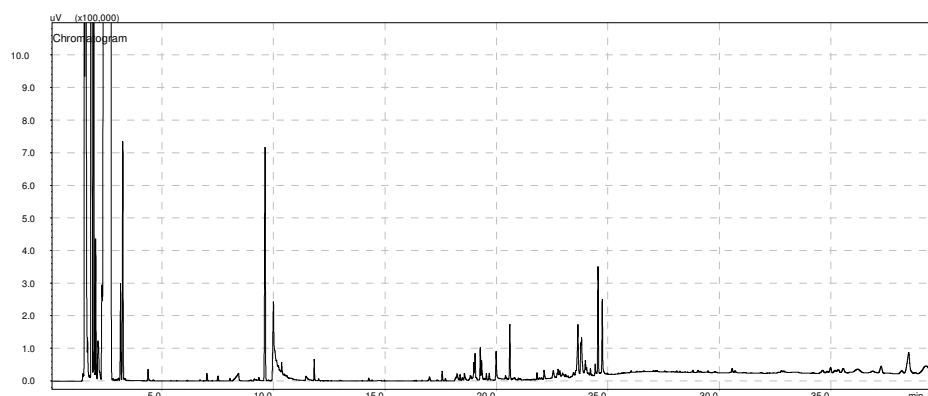


Figura 30: Cromatograma da análise do POH1-F2.

6.1.6 AVALIAÇÃO ESTRUTURAL DAS MATÉRIAS-PRIMAS E DO POLIOL ALQUÍDICO POR FTIR

Os espectros de absorção na região do infravermelho (FTIR) das matérias-primas TMP, OM e AF, o intermediário de processo OM/TMP e os polióis alquídicos obtidos na primeira (POH1-F1) e na segunda (POH1-F2) estão apresentados na Figura 31.

As atribuições e a representação da deformação axial (ν) das ligações foram feitas para as estruturas das matérias-primas e dos polióis alquídicos (50 - 51).

Para a avaliação do espectro da estrutura do trimetilolpropano considera-se principalmente as vibrações de ν da banda alargada entre 3050 e 3650 cm^{-1} da hidroxila e da ligação C-O em 1020 cm^{-1} .

Em relação ao anidrido ftálico, a carbonila C=O absorve em 1760 e 1840 cm^{-1} e as ligações C-H olefínicas do anel aromático absorvem em 1600 cm^{-1} , são enfatizadas na avaliação da estrutura do anidrido. Observa-se banda alargada e pouco intensa de absorção de OH entre 3250 e 3650 cm^{-1} , devido à possível presença de umidade e/ou grupamentos carboxílicos gerados por hidrólise da molécula de anidrido.

Em relação ao OM, POH1-F1 e POH1-F2 os espectros foram obtidos na forma líquida/pastosa, formando um filme na superfície das pastilhas de KBr.

De maneira geral, os resultados de FTIR indicam que os polióis obtidos da primeira e segunda formulação são estruturalmente similares. Porém, estes resultados de FTIR não permitem a identificação de novas ligações formadas, já que as principais funções das matérias-primas são preservadas nos polióis alquídicis.

O espectro do OM apresenta banda de absorção intensa em 1750 cm^{-1} para a ligação C=O presentes na estrutura do triglicerídeo. As absorções entre 2850 e 3030 cm^{-1} são atribuídas as ν das ligações C-H das cadeias dos ácidos graxos. A banda de absorção entre 3100 e 3600 cm^{-1} indica a presença das hidroxilas e em 1500 cm^{-1} a banda de ν da ligação insaturada C=C presente na estrutura do ácido 12-hidroxi ricinoleico.

O intermediário de síntese OM/TMP apresenta bandas de absorção de ν de OH entre 3100 e 3600 cm^{-1} , das ligações C-H entre 2850 e 3030 cm^{-1} , de C=O em 1780 cm^{-1} e das ligações C-O entre 950 e 1200 cm^{-1} . São absorções que indicam a presença das matérias-primas, porém as diferenças são sutis em relação aos espectros de FTIR do OM e TMP analisados separadamente. Podem ser consideradas apenas pequenas variações de formatos mais alargados e intensidades ligeiramente menores.

Os polióis POH1-F1 e POH1-F2 apresentam espectros muito semelhantes com as absorções do OM/TMP, porém com absorções mais intensas e com melhor definição. Importante observar que as duas bandas de pouca intensidade em 1600 cm^{-1} nos espectros dos polióis alquídicis são atribuídas à presença de ligações C-H do anel aromático do anidrido ftálico.

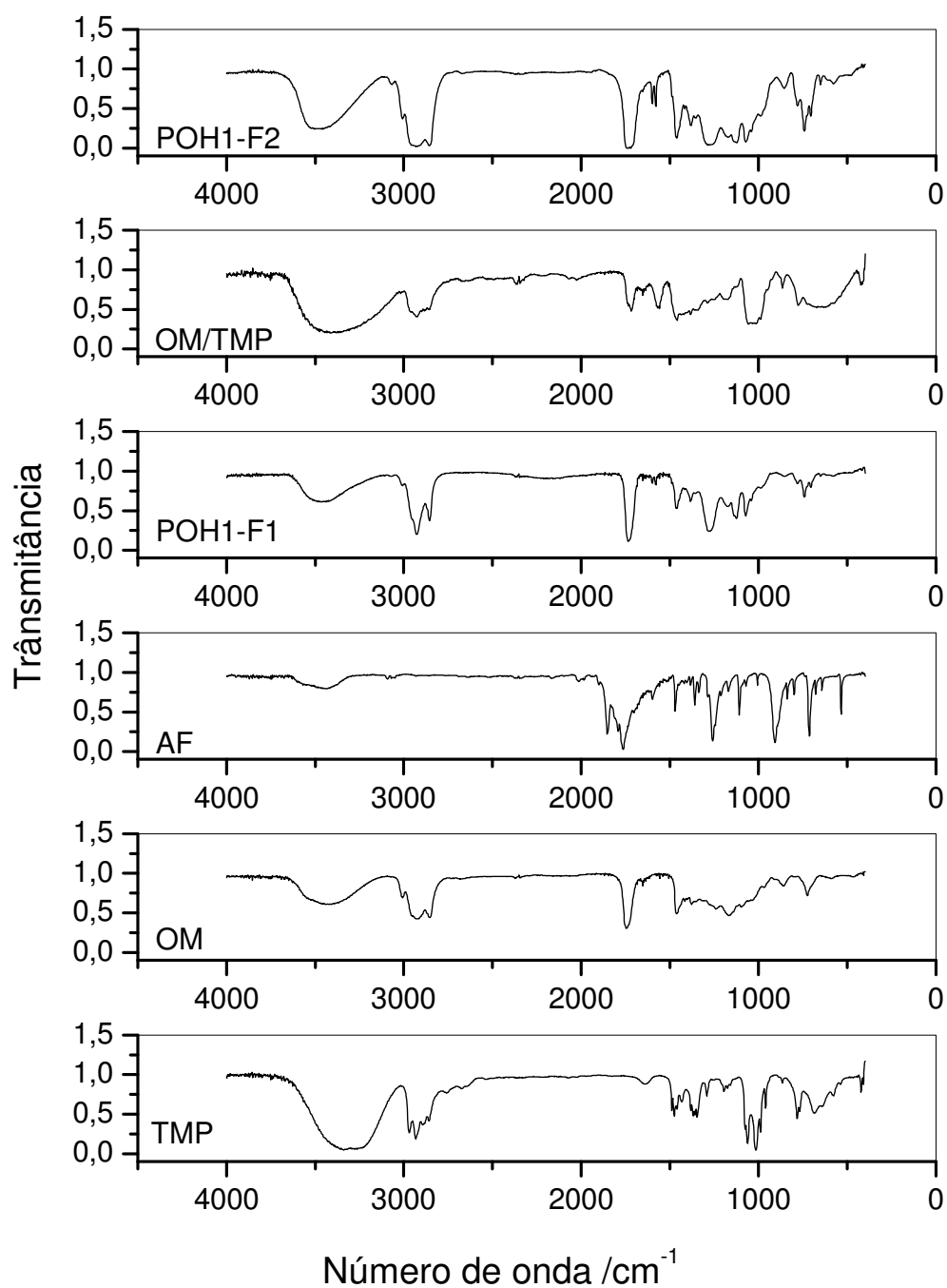


Figura 31: Espectros FTIR para as matérias-primas, intermediários de síntese (OM/TMP) e polióis alquídicos obtidos na primeira e na segunda formulação.

6.1.7 CURVA DE DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR

A cromatografia de permeação em gel com detecção por índice de refração (SEC-RI) foi empregada para analisar a curva distribuição de massas molares do intermediário (OM/TMP) da segunda síntese e do poliol alquídic obtido na segunda formulação (POH1-F2).

No Figura 32 está apresentada a curva universal de resposta de terceira ordem obtida a partir de padrões de poli(estireno). As massas molares dos padrões e os respectivos volumes de eluição estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15: Massas molares e volumes de eluição dos padrões empregados na construção da curva de resposta

Padrão	Massa molares . 10^3 / Daltons	Tempo /min
1	1070,00	16,68
2	460,00	17,85
3	156,00	19,62
4	66,00	21,20
5	28,50	23,02
6	22,00	23,60
7	11,60	24,92
8	7,00	25,82
9	5,05	26,48
10	3,25	27,25
11	1,70	28,30
12	0,58	29,53

O cromatograma ilustrado na Figura 33 para o OM/TMP apresenta uma distribuição bi-modal com dois picos positivos no intervalo de tempo compreendido entre 28 e 32 minutos.

No cromatograma apresentado na Figura 34 para a amostra de POH1-F2 nota-se um pico positivo entre 23,5 e 29,5 minutos.

Os resultados das análises do OM/TMP e do POH1-F2 estão apresentados na Tabela 16. As médias das massas molares calculadas a partir das contribuições das frações foram feitas considerando-se o número de cadeias, representada por $\overline{M}_n$ ou a partir da representação em massa ($\overline{M}_w$) das frações. A polidispersão indica a variação dos tamanhos das cadeias presentes na amostra e foi calculado pela relação ($P = \overline{M}_w / \overline{M}_n$) (12).

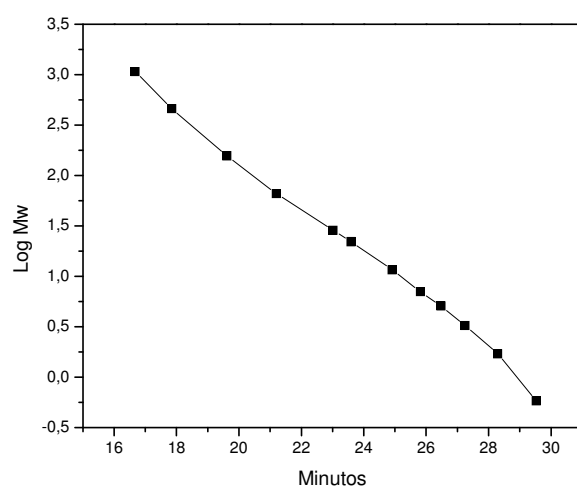


Figura 32: Curva de resposta universal de terceira ordem dos padrões de poli(estireno).

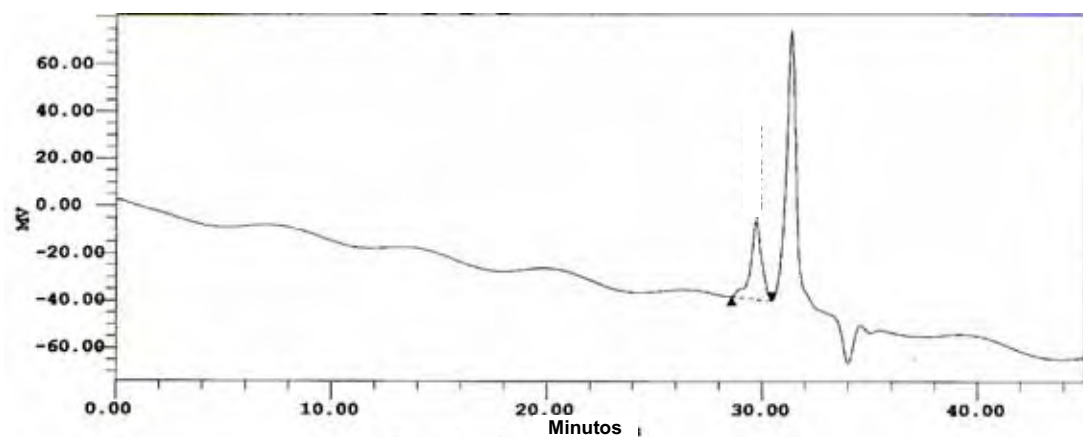


Figura 33: Cromatograma de SEC-RI para o OM/TMP.

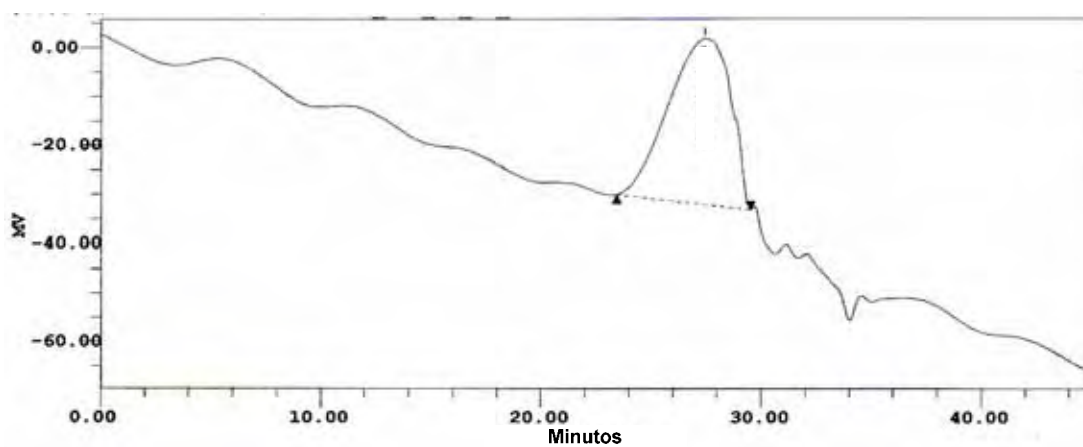


Figura 34: Cromatograma de SEC-RI para o POH1-F2.

Tabela 16: Massas Molares médias e polidispersão

Amostra	$\overline{M}_n$ / Daltons	$\overline{M}_w$ / Daltons	Polidispersão
OM/TMP (pico 1)	507	542	1,1
OM/TMP (pico 2)	103	111	1,1
POH1-F2	2617	4345	1,7

Embora os valores tenham sido calculados para os picos 1 e 2 do OM/TMP devem ser considerados somente como valores de referência. Pois estão no limite inferior (pico 1) ou mesmo abaixo (pico 2) da faixa de permeação do conjunto de colunas empregado como informado na Tabela 8.

O importante indicativo dos resultados apresentados na Tabela 16 para o pico 1 do OM/TMP sugere a ocorrência da transesterificação das estruturas de triglicerídeo do OM. No entanto, o pico 2 indica a presença de TMP residual no intermediário da síntese.

Na obtenção do monoéster do ácido ricinoleico com o TMP espera-se um produto com massa molar da ordem de 400 Daltons. Portanto, há indicativos de transesterificação parcial de moléculas do triglicerídeo do OM responsável pela presença de um “ombro” no pico 1 da Figura 33, provavelmente devido à presença de pequenas frações de di e triésteres (45).

O pico 2 da Figura 33 situado acima de 29,5 minutos esta fora da faixa de permeação seletiva do conjunto de colunas e neste caso os resultados de massas molares não são confiáveis, servindo apenas como um resultado informativo.

Ocorre que, cadeias poliméricas com tamanho abaixo da capacidade de separação das colunas permeiam de maneira não seletiva e com isso co-eluem ao mesmo tempo. Portanto, não se obtém uma distribuição das cadeias em função do tamanho e, desta forma, o valor apresentado na Tabela 16 para o pico 2 do OM/TMP apenas indica a presença de uma fração de moléculas de tamanho em torno de 100 Daltons.

Conhecendo os resultados das análises de GC-FID (6.1.5) para o OM/TMP pode-se atribuir este pico 2 da Figura 33 ao TMP e ao glicerol.

A polidispersão dos picos 1 e 2 são da ordem de 1 indicando que praticamente todas as moléculas do OM/TMP são do mesmo tamanho.

Os resultados de massas molares obtidos para o POH1-F2 indicam que o intermediário da síntese deve apresentar funcionalidade maior que 2,0, de forma que

a reação com o anidrido ftálico levou a formação de estrutura polimérica, provavelmente com três ou quatro unidades de repetição.

Para o POH1-F2, a polidispersão de 1,7 próximo de 2 indica que está ocorrendo reação de policondensação. Além disso, estão presentes dímeros, trímeros e tetrâmeros do POH1-F2.

6.1.8 ANÁLISE ESTRUTURAL DAS MATÉRIAS-PRIMAS E DO POLIOL ALQUÍDICO POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^{13}C E H

6.1.8.1 ANÁLISE DAS MATÉRIAS-PRIMAS

As matérias-primas TMP, AF e OM foram analisadas por Ressonância Magnética Nuclear (NMR) de ^{13}C e H empregando acetona deuterada como solvente. Os deslocamentos químicos foram atribuídos enfatizando-se as funções presentes nas moléculas ou cadeias (50 - 51, 52 - 53).

A Figura 35 apresenta a estrutura do AF com os átomos numerados de forma que seja possível correlacionar os picos dos deslocamentos químicos (δ) de absorção do espectro de ^{13}C -NMR e H com os devidos átomos de carbono da molécula.

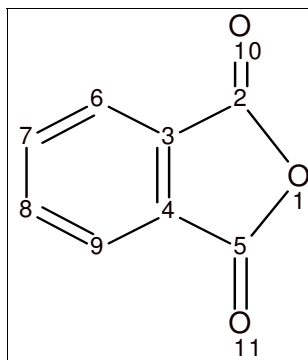


Figura 35: Estrutura química do AF com átomos numerados.

Na Figura 36 está apresentado o espectro de ^{13}C -NMR para o AF e os correspondentes δ para os átomos de carbono da estrutura da Figura 35 estão dispostos na Tabela 17. Pode-se destacar o pico atribuído aos carbonos das carbonilas em 163,9 ppm característico para o AF.

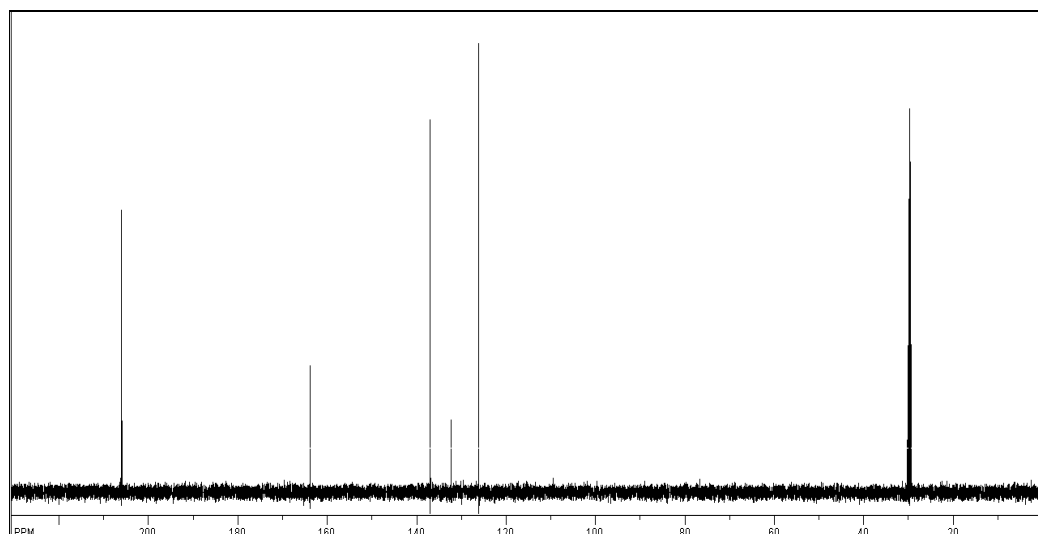


Figura 36: Espectro de ^{13}C -NMR para o AF.

Tabela 17: Identificação dos átomos de carbono e deslocamento químico para o AF

Número do átomo	δ / ppm
6 e 9	126,1
3 e 4	132,4
7 e 8	137,0
2 e 5	163,9

Nas análises de ^{13}C -NMR usando acetona deuterada como solvente pode-se atribuir os picos observados em δ igual a 29,8 ppm aos carbonos da metila e 206 ppm para o carbono da carbonila do solvente.

Para análise de ^1H -NMR do AF (Figura 37) pode-se verificar na Tabela 18 os δ para os átomos numerados na Figura 35, aos quais os átomos de hidrogênio estão ligados. Os picos com δ observados em 8,1 ppm são atribuídos aos átomos de H ligados aos carbonos aromáticos da estrutura do AF.

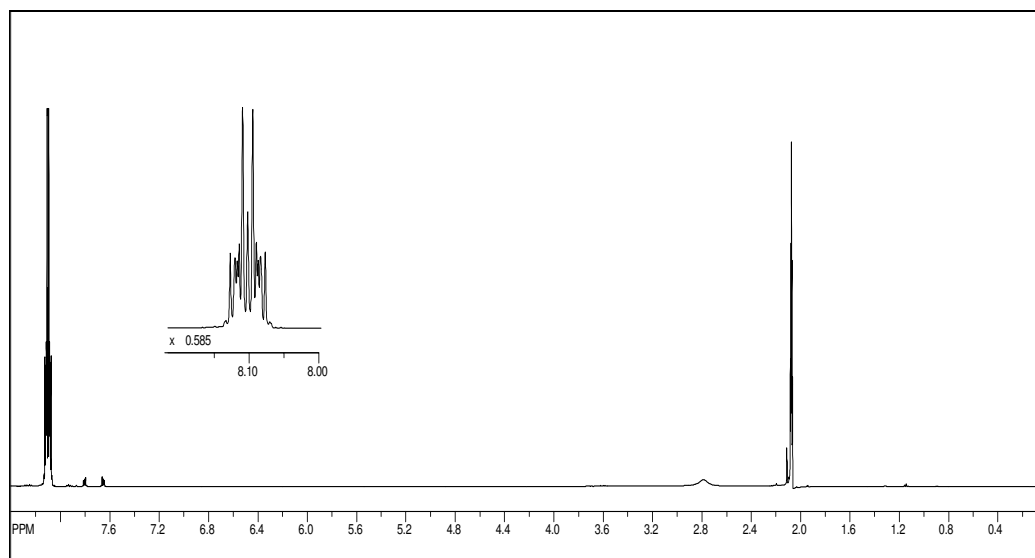


Figura 37: Espectro de ^1H -NMR para o AF.

Tabela 18: Identificação dos átomos de hidrogênio e deslocamento químico para o anidrido ftálico

Número do átomo	δ / ppm	Pico
7 e 8	8,10	Duplo-duplo-dublete
6 e 9	8,11	Duplo-duplo-dublete

O quinteto observado em δ igual a 2,075 ppm em todos os espectros de ^1H -NMR pode ser atribuído à fração de átomos de hidrogênio presentes na estrutura da acetona deuterada.

A estrutura do trimetilolpropano está apresentada na Figura 38 e na Figura 39 está apresentado o espectro de ^{13}C -NMR e na Tabela 19 os δ para os átomos de carbono que compõem a molécula. Na estrutura do TMP, os átomos de carbono ligados às hidroxilas apresentam δ em 65,0 ppm considerando-se que as hidroxilas não estão ligadas.

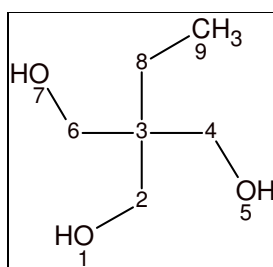


Figura 38: Estrutura do trimetilolpropano com átomos numerados.

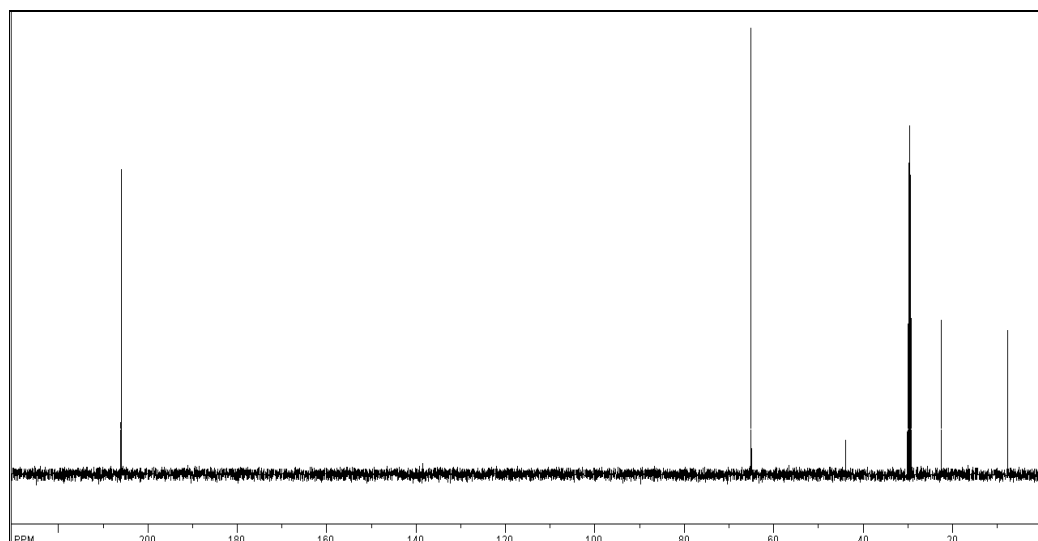


Figura 39: Espectro de ^{13}C -NMR para o TMP.

Tabela 19: Identificação dos átomos de carbono e deslocamento químico para o trimetilolpropano

Número do átomo	δ / ppm
9	7,6
8	22,6
3	44,1
2, 4 e 6	65,0

Na Figura 40 está apresentado espectro de ^1H -NMR para os deslocamentos químicos os átomos de hidrogênio ligados aos correspondentes átomos de carbono numerados na Figura 38. Os respectivos δ estão apresentados na Tabela 20.

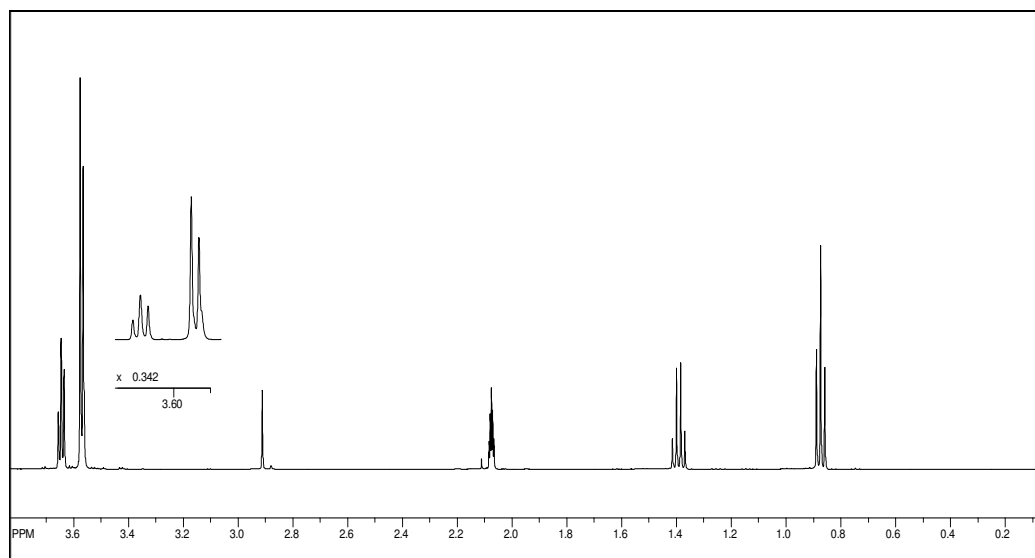


Figura 40: Espectro de ^1H -NMR para o TMP.

Tabela 20: Identificação dos átomos de hidrogênio e δ para o TMP

Número do átomo	δ / ppm	Pico
9	0,92	Tripleto
8	1,46	Quarteto
2, 4 e 6	3,54	Dupleto
1, 5 e 7	3,65	Tripleto

A estrutura do OM está apresentada na Figura 41. A Figura 42 mostra apresentado o espectro de ^{13}C -NMR e na Tabela 21 os δ para os átomos de carbono que compõem a molécula. No OM destaca-se os δ para os átomos de carbono da insaturações em 127,3 ppm, dos carbonos aos quais estão ligadas as hidroxilas em 131,8 ppm e em 173,0 ppm das carbonilas do triglicerídeo.

Tabela 21: Identificação dos átomos de carbono e δ para o OM

Número do átomo	δ / ppm	Ligação
3 e 9	69,9	$\text{CH}_2\text{-O}$
2	71,6	CH-O
23, 35 e 47	127,3	CH-OH
20, 32 e 44	127,3	$=\text{C-C}$
21, 33 e 45	131,9	C-C=
5, 7 e 11	173,0	C=O

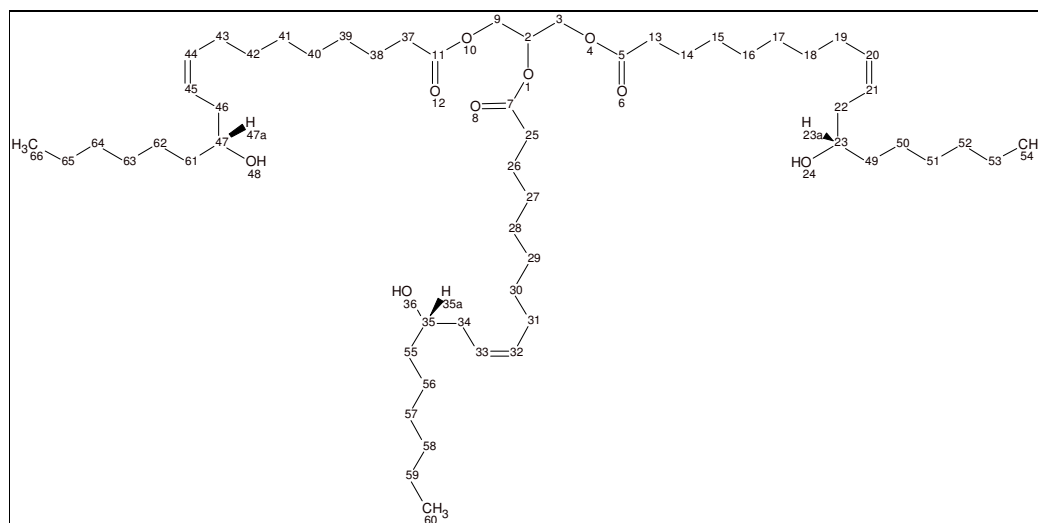


Figura 41: Estrutura do OM com átomos numerados.

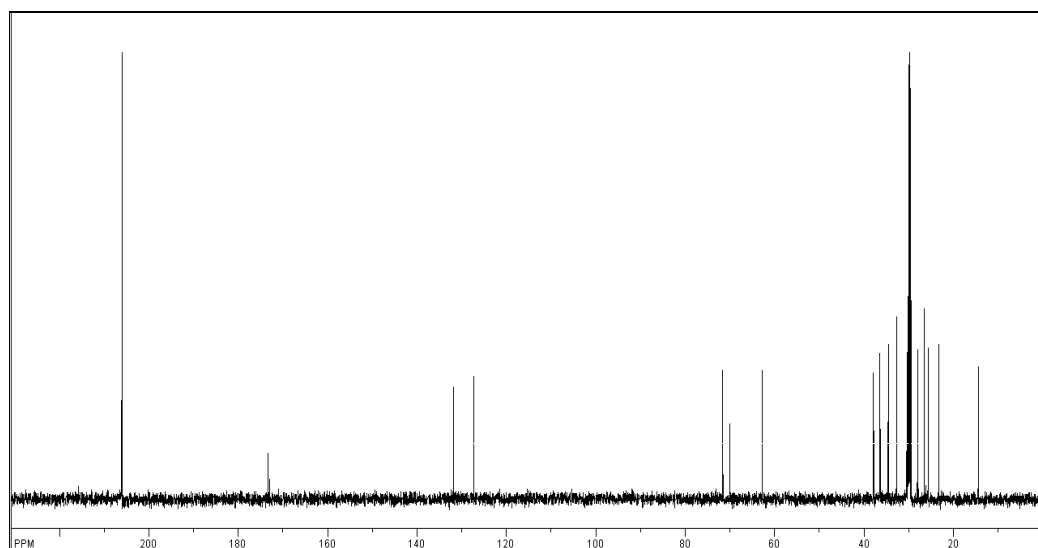


Figura 42: Espectro de ^{13}C -NMR para o OM.

Os átomos de hidrogênio ligados aos correspondentes átomos numerados na Figura 41, o respectivo espectro de ^1H -NMR ilustrado na Figura 43 e os δ estão apresentados na Tabela 22 para o OM.

No espectro de ^1H -NMR para o OM (Figura 43) pode-se destacar os δ para hidrogênio ligados aos carbonos das hidroxilas em 1,6 ppm, carbonos onde estão ligadas as hidroxilas em 3,6 ppm entre 5,3 e 5,5 ppm para os átomos de hidrogênio ligados aos carbonos das insaturações.

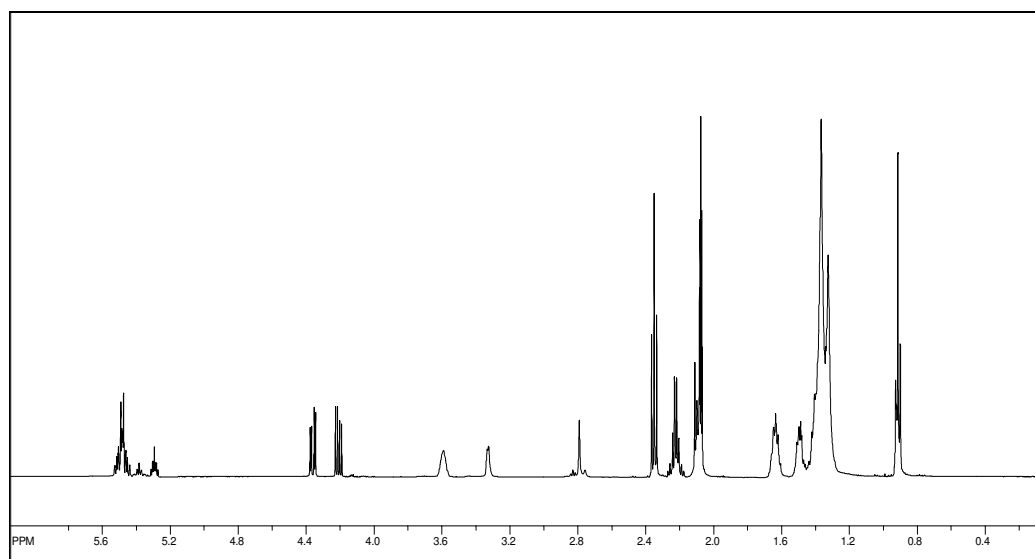


Figura 43: Espectro de ^1H -NMR para o OM.

Tabela 22: Identificação dos átomos de hidrogênio e δ para o OM

Número do átomo	δ / ppm	Pico	Ligação
23, 35 e 47	3,60	-	CH-OH
3 e 9	4,22 e 4,38	Quarteto	CH ₂ -O
21, 33 e 45	5,29	-	C=C
2	5,38	Tripleto	CH-O
20, 32 e 44	5,49	-	C=C

De maneira geral foi feita uma avaliação dos espectros de ^{13}C -NMR e de ^1H das matérias-primas do ponto de vista das respectivas funções presentes nas estruturas. Pois, espera-se que as reações ocorram principalmente por meio destas funções. Sendo assim, a caracterização da ocorrência das reações de condensação pode se avaliada nas estruturas dos polióis alquídicicos formulados.

6.1.8.2 ANÁLISE ESTRUTURAL DOS POLIÓIS ALQUÍDICOS

O poliál alquídicico obtido na primeira formulação (POH1-F1) e o poliál alquídicico da segunda formulação (POH1-F2) foram analisados por Ressonância Magnética Nuclear (NMR) de ^{13}C e ^1H usando acetona deuterada como solvente.

O intermediário de processo obtido na segunda formulação (OM/TMP) foi preparado em acetona deuterada, porém, devido à não formação de solução homogênea, não foi possível a realização das análises. Como já discutido

anteriormente os resultados indicaram teores residuais de TMP e a presença de glicerol no OM/TMP.

Na Figura 44 está apresentado o espectro de ^{13}C -NMR e os δ para os átomos de carbono que compõem a molécula do POH1-F1 estão ilustrados na Tabela 23. A Figura 45 está mostra o espectro de ^1H -NMR para o POH1-F1 e os δ estão dispostos na Tabela 24.

Aos carbonos metilênicos dos polióis alquídicos são atribuídos os deslocamentos químicos entre 123 e 134 ppm.

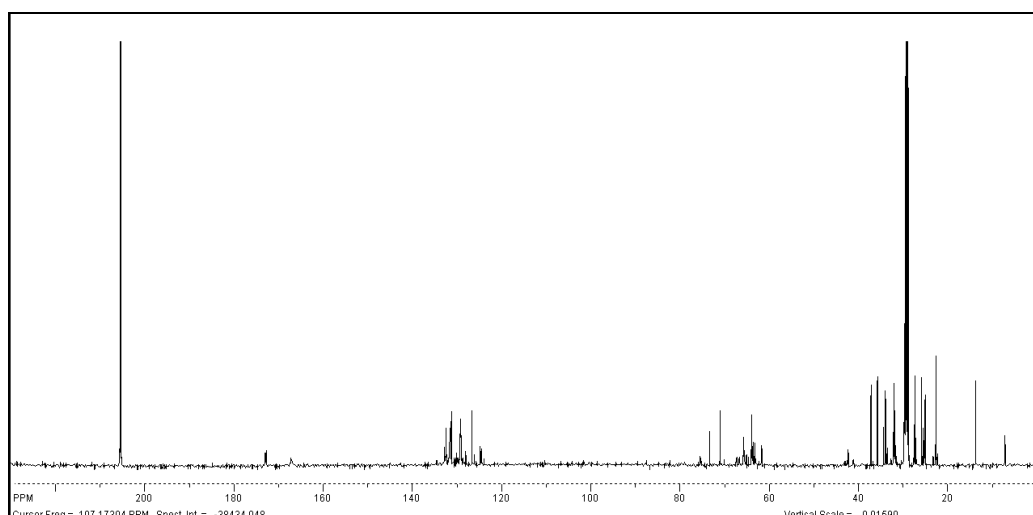


Figura 44: Espectro de ^{13}C -NMR para o POH1-F1.

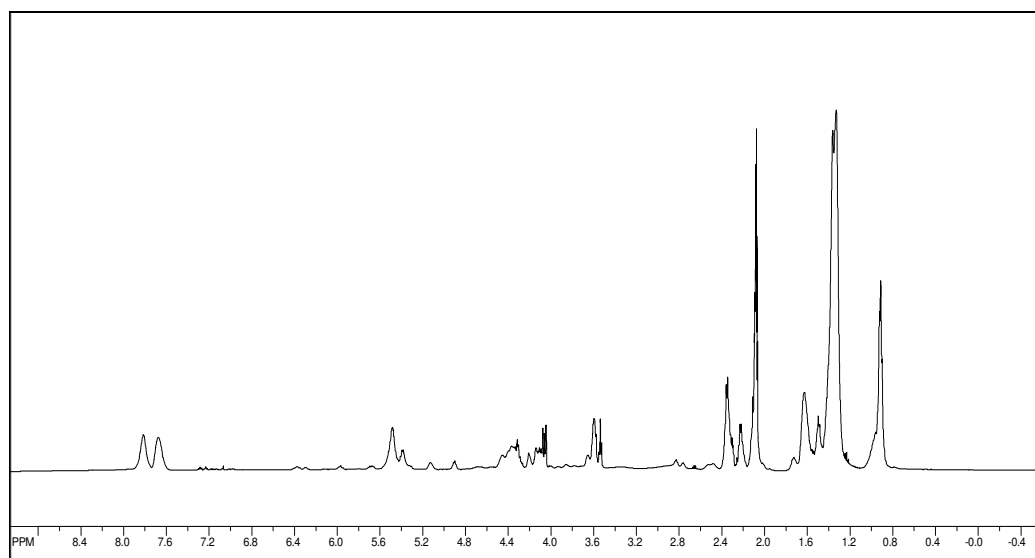


Figura 45: Espectro de ^1H -NMR para o POH1-F1.

Tabela 23: Identificação dos átomos de carbono e δ para o POH1-F1

δ / ppm	Ligação
63,63	CH-O
63,75	CH ₂ -OH
63,92	CH ₂ -OH
65,61	CH-O
65,77	CH-O
71,00	CH-O
73,35	CH ₂ -O
75,48	C-O
166,54	Fenil-C=O (éster)
166,69	Fenil-C=O (éster)
167,65	Fenil-C=O (éster)
172,56	Fenil-C=O (ácido)
172,71	Fenil-C=O (ácido)
172,97	Fenil-C=O (ácido)

Tabela 24: Identificação dos átomos de hidrogênio e δ para o POH1-F1

δ / ppm	Ligação
3,538	CH ₂ -OH
3,598	CH-O
4,080	CH-O
4,370	CH-O
4,906	C-O
5,125	O-H
6,389	-HC=CH-
6,489	CH-O
6,684	-HC=CH-
7,681	-HC=CH-
7,817	-HC=CH-

Os espectros de ¹³C-NMR e de H para o POH1-F2 estão apresentados, respectivamente na Figura 46 e na Figura 47.

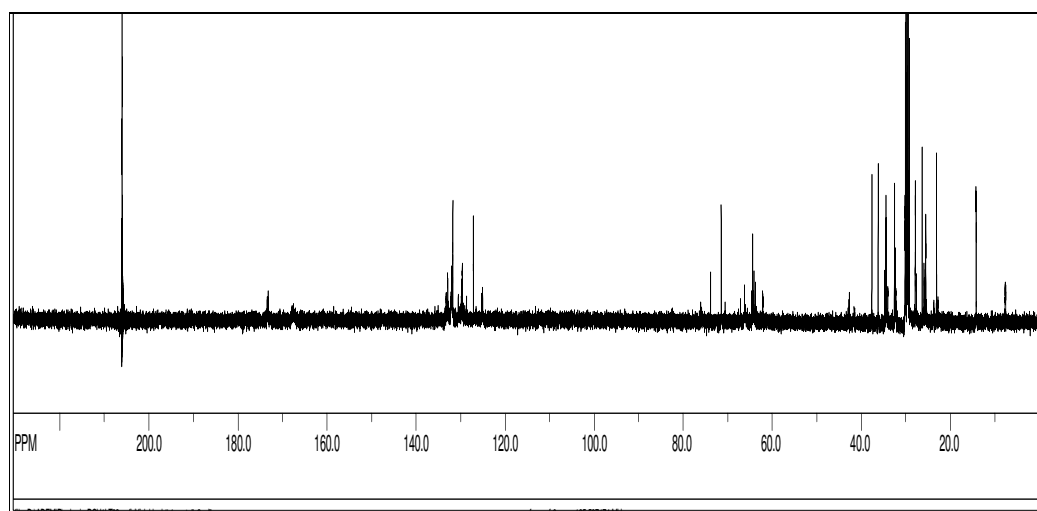


Figura 46: Espectro de ^{13}C -NMR para o POH1-F2.

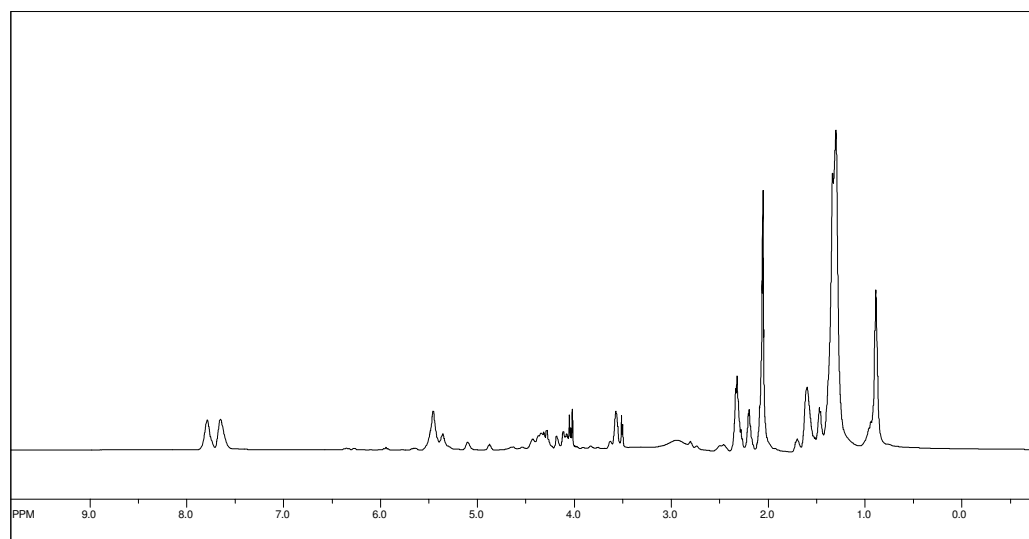


Figura 47: Espectro de ^1H -NMR para o POH1-F2.

Os espectros de ^{13}C -NMR e de ^1H dos polióis alquídicis obtidos nas duas formulações são muito similares, de modo que pode-se considerar que o processo de síntese possui um padrão de repetição.

Como evidência da formação das ligações pode-se destacar que os δ das ligações da carbonila do anidrido ftálico passaram de 163,9 (Tabela 17) ppm para 166 ppm, que são absorções indicativas de ligações de éster.

Do mesmo modo, as ligações $-\text{C}=\text{C}-$ das matérias-primas apresentam picos de δ menores do que aqueles observados nos polióis alquídicis, devido à mudança de ambiente químico.

6.1.9 PROPOSTA DE ESTRUTURA DO POLIOL ALQUÍDICO

O processo de síntese do POH1 foi conduzido em duas etapas, sendo que na primeira foi feita uma transesterificação do OM com TMP empregando-se catalisador e temperaturas elevadas. Na segunda etapa, o produto obtido foi submetido à poliesterificação com anidrido ftálico, como descrito no item 5.1.1.

De modo geral, a formulação do POH1 foi proposta com base no mecanismo no qual a primeira etapa da síntese oferecesse as condições para obtenção de monoésteres.

Obviamente que, empregando o triglicerídeo do OM esperava-se a obtenção de misturas de monoésteres de glicerol e de TMP. Tendo em vista isto pode-se ilustrar o mecanismo da primeira etapa como uma transesterificação do OM por TMP catalisada com o LiOH como apresentado na Figura 48.

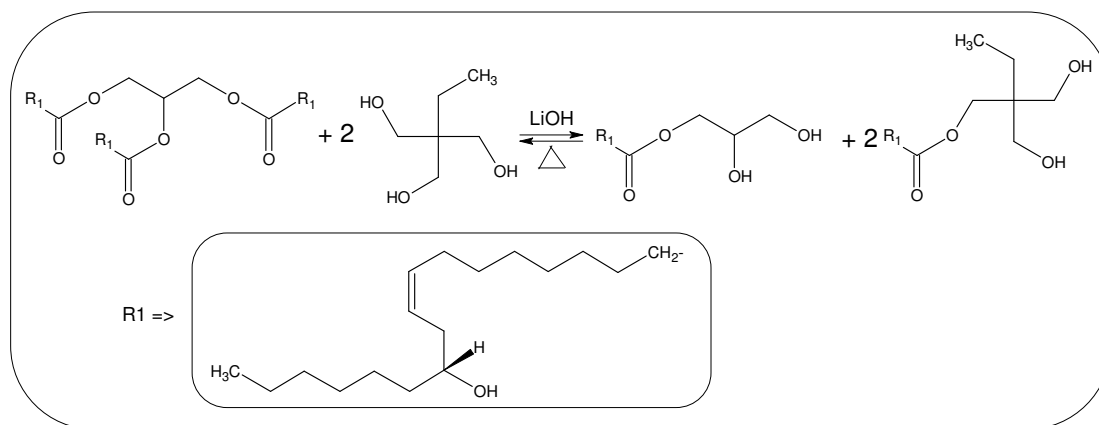


Figura 48: Ilustração da reação de transesterificação do OM com TMP.

No mecanismo apresentado não são ilustrados os possíveis subprodutos da transesterificação. No entanto, principalmente os resultados de TG-DTA, GC-FID e de SEC-RI do OM/TMP indicam a presença de frações residuais de TMP.

Mesmo que, na formulação foi proposto um excesso de hidroxilas este teor residual de TMP livre, na verdade indica que a transesterificação ocorre parcialmente, pois, com a relação estequiométrica empregada esperava-se que houvesse a conversão completa dos triglicerídeo do OM em monoésteres.

Desta maneira, provavelmente, os subprodutos da transesterificação são di e triglicerídeos, além de resíduos de TMP e de uma pequena fração de glicerol proveniente da transesterificação completa de moléculas do triglicerídeo. Evidentemente no processo de transesterificação do OM pode haver a formação de

água em função de reação de saponificação com o LiOH empregado como catalisador, embora a proporção deste seja pequena na massa reacional. Com isso os resultados de FTIR, ^{13}C -NMR e H apresentam resultados complexos do ponto de vista de elucidação estrutural do intermediário da síntese do POH1.

Os resultados para o OM/TMP mostram claramente que o processo de transesterificação, tal como empregado, não permite a obtenção seletiva de monoésteres, evidentemente uma fração maior destes poderia ser obtida com uma análise que melhor representasse o andamento do processo. Porém a viabilidade analítica impede uma avaliação operacional, pois a forma mais indicada de controle de processo seria monitorar o teor residual de TMP e se possível quantificar os monoésteres formados empregando a derivatização por silanização seguida de análise por GC-FID.

Os resultados obtidos nos índices analíticos para o IOH e IA são indicativos da presença destes grupos funcionais livres nas estruturas dos polióis alquílicos preparados na primeira e segunda formulação.

Na reação de poliesterificação do intermediário com o anidrido ftálico o monitoramento por meio do IA apresentou-se adequado, pois os grupamentos carboxílicos são consumidos durante a esterificação com as hidroxilas livres. No entanto, a ordem e as posições em que ocorrem as esterificações não puderam ser caracterizadas, pois o intermediário OM/TMP e o AF podem reagir de diversas maneiras sem necessariamente seguir um padrão de repetição do ponto de vista monomérico.

Assim propõe-se como uma possível estrutura do POH1 como ilustrada na Figura 49. Os valores de massa molar do POH1 indicam que a estrutura da Figura 49 pode se repetir quatro e/ou cinco vezes.

Já que o valor a ser considerado nos resultados de SEC-RI deve ser aquele da média de massa molar obtida a partir de cálculo baseada no peso das cadeias presentes na amostra. Ou seja, independente das ramificações possíveis na estrutura do POH1, devido à presença de glicerol e TMP, o peso da cadeia deve ser comparado com os pesos das cadeias dos padrões de poliestireno empregados na construção da curva de resposta.

A consideração a partir do número de cadeias presentes no POH1 pode levar a consideração equivocada de massa molar, pois o raio de giracão da molécula de padrão e do POH1 são distintos em função do tipo de estrutura polimérica.

A consideração da curva de resposta pode ser empregada para descrever a aplicação de padrões de poliestireno como padrões de massas molares conhecidas e com uma polidispersão o mais próxima possível de 1.

Assim, independente da natureza química da amostra analisada pode-se calcular a distribuição de massa molar das cadeias do POH1 levando-se em consideração o valor de $\overline{M}_w$.

De acordo com o valor de massa molar média teórica calculado a partir da equação 9, na qual o massa molar dos componentes do POH1 foram empregados nos cálculos feitos a partir de parâmetros analíticos e na comparação com os resultados de SEC-RI tem-se um indicativo que o valor de $\overline{M}_w$ representa melhor o tamanho da cadeia do POH1.

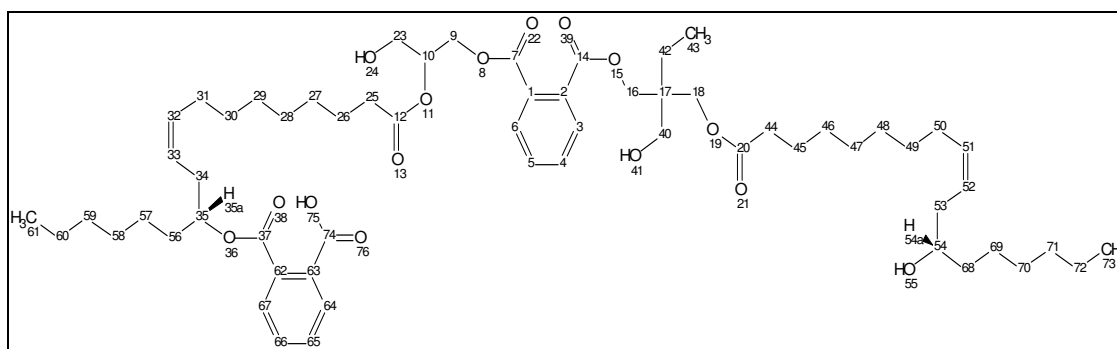


Figura 49: Estrutura proposta para uma possível parte do poliál alifático.

6.2 POLIOL ROSÍNICO

6.2.1 PRIMEIRA FORMULAÇÃO

A primeira formulação do poliál rosínico (POH2-F1) foi estruturada em duas etapas, de acordo com as características das reações.

Foi formulada a preparação do ADUTO-F1 a partir da modificação do ácido abiético (AB), principal componente do breu, com anidrido maleico (AM), de modo que a reação por meio da dupla ligação do AM com as duplas conjugadas do AB permitisse a incorporação de grupamentos carboxílicos na estrutura do AB. Um excesso da ordem de 40% de AB foi considerado para que fosse consumido todo o AM.

Em seguida, o produto da reação do AB com o AM foi submetido à esterificação com trimetilolpropano (TMP) para obtenção do ADUTO-F1 ester do breu/maleico modificado com TMP.

A relação de grupamentos hidroxilas/carboxilas para obtenção do ADUTO-F1 foi feita considerando que somente a carboxila do AB fosse esterificada. Provavelmente deve ocorrer a abertura do AM ligado ao AB, devido à presença do TMP. Assim, o produto denominado ADUTO-F1, na verdade, deve ser uma mistura das variáveis estruturais da reação de esterificação, pois não há condições seletivas para a ocorrência da esterificação somente do grupo carboxílico do AB.

A presença de AM livre no meio reacional leva à reação de formação de cadeias de copolímeros de AM/TMP, pois a mobilidade das moléculas de AM pode ser maior que a do AB. Com isso os choques efetivos AM com TMP poderiam ser mais acentuados que aqueles de interesse representados por AB com TMP.

Na etapa seguinte da obtenção do poliol rosínico (POH2-F1) o ADUTO-F1 foi empregado como matéria-prima, assim como o OM e proporções adicionais de AB e TMP. Nesta etapa podem ocorrer reações de esterificação do TMP com o ADUTO-F1, com o AB e transesterificação do OM. De modo que, na formulação do POH2-F1 a funcionalidade média seja próximo de 2,5, o que permite a ocorrência de reações de entrecruzamento parcial das cadeias.

O ponto de gelificação (P_g) calculado foi igual a 80%. Associado-se ao HO_{ex} de aproximadamente 5,6, com o valor de F de 2,5 e tendo em vista que pode-se obter um rendimento teórico da ordem de 93% fica evidente a necessidade de um nível de conversão próximo do limite para que sejam favorecidas os entrecruzamentos.

O valor de comprimento em óleo não foi calculado por não se tratar de um óleo modificado com anidrido ftálico e, portanto, não representa parâmetro de avaliação estrutural relativo ao tipo de aplicação que pode ser feito.

A massa molar calculada para o POH2-F1 apresentada na Tabela 3 indica a possibilidade de repetições de matérias-primas presentes nas cadeias do POH2-F1.

6.2.2 SEGUNDA FORMULAÇÃO

A segunda formulação do poliol rosínico (POH2-F2) foi proposta fazendo-se modificações nos parâmetros da formulação do ADUTO-F2 e do POH2-F2.

A estrutura fundamental da formulação do POH2 foi mantida inalterada, ou seja, o processo foi conduzido em duas etapas e com as mesmas matérias-primas. No entanto, na primeira etapa preparou-se uma massa maior do ADUTO-F2, de modo que pudesse melhorar a homogeneização da massa reacional e evitar o eventual acúmulo de matéria-prima sem reagir. Além disso, há um excesso de hidroxilas em relação aos grupamentos carboxilas, de modo que o agente limitante passe a ser as matérias-primas hidroxiladas.

A alteração de proporção foi significativamente elevada, passando de aproximadamente 10% em TMP utilizado na preparação do ADUTO-F1 e do POH2-F1, para 25,1% de TMP na preparação do ADUTO-F2 e para 14,7% de TMP na preparação do POH2-F2. Embora o teor de hidroxilas calculado para o POH2-F2 fosse menor do que o valor calculado para o POH2-F1. Porém observa-se que na formulação do POH2-F1 considerou-se a contribuição de hidroxilas proveniente da estrutura do ADUTO-F1 (Tabela 2) de modo equivocado, pois há um excesso de grupos carboxílicos e não hidroxilas.

No entanto, na formulação do POH2-F2, mesmo com o excesso de hidroxilas, a decisão foi não considerar a contribuição de possíveis hidroxilas livres, devido a presença de TMP e OM adicionais que eventualmente podem levar à transesterificação com o ADUTO-F2 e regenerar a mesma função.

6.2.3 PRIMEIRA SÍNTESE

Na primeira síntese do POH2-F1 a obtenção do aduto ester foi conduzida de forma controlada, segundo descrito no procedimento experimental (item 5.1.2.2).

Como mencionado na descrição do procedimento experimental, a reação do anidrido maleico (AM) com ácido abiético (AB) pode ocorrer segundo um mecanismo de Diels-Alder.

Em seguida à esterificação com TMP pode ocorrer com o grupamento carboxílico do AB, porém caso ocorra a abertura do AM isto pode conduzir à formação uma de estrutura cíclica.

De qualquer maneira desde que ocorra a incorporação do AM e do TMP a estrutura do AB foi modificada, de modo que as funções consideradas na formulação estarão disponíveis para posterior transesterificação com o OM modificado com TMP.

Na seqüência, foram feitas as adições de AB, OM, TMP e xileno ao reator contendo o ADUTO-F1 a 80°C. Então foi programado o aquecimento da massa reacional desde 80 até 200°C.

Estas condições necessárias para a reação de esterificação final do POH2-F1 estavam previstas, no entanto ocorreu uma liberação de material da massa reacional, sendo necessário parar o processo e acionar imediatamente o resfriamento, de modo que interrompesse a reação para poder efetuar a descarga do reator.

Assim, o reator foi descarregado e o POH2-F1 foi encaminhado para análise de comportamento térmico e estrutural, pois além da caracterização do material coletado este estudo tornou-se necessário na avaliação das causas da perda de controle da reação.

6.2.4 SEGUNDA SÍNTESE

Na segunda síntese do poliol rosínico da segunda formulação (POH2-F2), como foi mencionado no item 5.1.2.3, foram realizadas alterações com o intuito de proporcionar condições físico-químicas controladas e principalmente de segurança no processo.

Na etapa de síntese do ADUTO-F2 o processo foi conduzido da mesma maneira como foi na preparação do ADUTO-F1.

Por outro lado, na obtenção do POH2-F2 foram feitas modificações operacionais de modo que a poliesterificação pudesse transcorrer mais lentamente.

Portanto, a pré-mistura feita do TMP com o catalisador (LiOH) foi extremamente relevante do ponto de vista de redução da velocidade da reação.

Pois, empregando-se uma adição lenta da mistura provavelmente a abertura do AM pode ocorrer de maneira gradativa, portanto o próprio calor gerado nesta etapa eleva a temperatura da massa reacional e consome praticamente todo o TMP adicionado e assim sucessivamente.

A função do catalisador nesta etapa da reação pode ser desconsiderada, pois a reatividade do anidrido com o polialcool deve ser elevada. Porém o catalisador foi adicionado neste momento, devido à possibilidade de usar o TMP como um diluente sólido para o LiOH.

Obviamente que, na poliesterificação para formação do POH2-F2 o catalisador deve ter uma contribuição acentuada, já que as estruturas envolvidas na

transesterificação são o ADUTO-F2 modificado com TMP e OM. Portanto estruturas de elevadas massas molares que devem possuir baixa mobilidade para difundir-se na massa reacional.

A forma de controle deste processo de síntese foi determinação periódica do IA como apresentado no fluxograma da Figura 13.

6.2.5 ÍNDICES ANALÍTICOS PARA O POLIOL ROSÍNICO

Os índices analíticos de acidez (IA) e de hidroxilas (IOH) foram parâmetros determinados na caracterização do polirol rosínico e no monitoramento do processo de síntese como indicativo do final de etapas da reação.

Os valores dos índices determinados para o ácido abiético (AB), do processo de síntese do ADUTO-F2 e do POH2-F2 estão apresentados na Tabela 25.

Tabela 25: Índices analíticos para o AB, ADUTO-F2 e POH2-F2

Amostra	IOH /mgKOH g ⁻¹	IA /mgKOH g ⁻¹	
		Tempo /hs	Valor
AB	-	-	185,3
ADUTO-F2	-	0,5	223,4
	-	1,5	165,6
	-	2,5	150,9
	279,0	3,5 (Final)	132,1
	-	1,0	64,4
POH2-F2	-	2,0	47,8
	291,1	3,0 (Final)	29,4

O AB apresenta um valor elevado de IA, o que indica a possibilidade de modificação por meio de reações de esterificação.

Na obtenção do ADUTO-F2 verifica-se que o IA diminui significativamente no início da reação e em seguida, a partir de 1,5 hs a variação pode ser considerada pequena. Com isso a etapa de síntese do ADUTO-F2 poderia ter sido reduzida de uma hora que a conversão seria da mesma ordem. Devido à dificuldade de controle da reação de síntese não foi possível monitorar o IA na etapa de obtenção do POH2-F1.

No entanto, as alterações efetuadas na segunda formulação e síntese do POH2-F2 permitiram a obtenção dos resultados de IA para o monitoramento da reação.

O resultado final de IA para o POH2-F2 de 29,4 mgKOH g⁻¹ foi obtido após três horas da etapa de esterificação.

Como pode ser visto na Tabela 25 a velocidade de conversão indicada pelos valores de IA medidos no monitoramento da obtenção do POH2-F2 diminui com o tempo. Isto permite considerar que, à medida que se modifica o AB com AM e TMP obtendo-se o ADUTO tem-se um provável aumento de massa molar o qual se acentua ainda mais na etapa de poliesterificação para obtenção do POH2-F2.

6.2.6 ESTUDO DE COMPORTAMENTO TÉRMICO POR TG-DTA

6.2.6.1 MATÉRIAS-PRIMAS E POH2-F1

As análises de TG-DTA foram conduzidas para avaliar o comportamento térmico das matérias-primas AM, AB e do POH2-F1.

As curvas TG-DTA apresentadas na Figura 50 são relativas ao comportamento térmico do AM. Nota-se uma única e completa etapa de perda da massa de amostra, iniciada logo após a fusão do material, indicada por pico endotérmico na curva DTA em 57 °C e tem-se o pico de volatilização do material em 144 °C.

A curva TG para o comportamento térmico do AB ilustrada na Figura 51 apresenta duas etapas principais de degradação térmica. No entanto, a provável presença de estruturas de baixas massas molares pode ter sido responsável pela pequena perda de massa por volatilização a partir de 100°C e pelo pico endotérmico observado na curva DTA em 150 °C.

A partir de aproximadamente 200 °C até em torno de 460 °C são notadas duas etapas de decomposição térmica que podem ser atribuídas as estruturas orgânicas do AB. Observou-se uma massa de resíduo carbonizado da ordem de 3%.

Os comportamentos térmicos do OM e do TMP estão apresentados no item 6.1.4.1.

A Figura 52 apresenta o comportamento térmico do POH2-F1. Observa-se na curva TG uma perda de solvente residual de aproximadamente 1% até aproximadamente 100°C. A etapa principal de degradação térmica ocorre em um amplo intervalo de temperatura que varia de 200 a 500 °C.

Um resíduo carbonizado de 4% foi observado ao final da análise de TG-DTA.

Na curva DTA, apresentada na Figura 52, são notados picos endotérmicos alargados e pouco intensos em 355 e 410 °C referentes à degradação térmica das estruturas provenientes do OM e do AB.

Importante destacar que aparentemente o TMP e o AM empregados na obtenção do POH2-F1 devem ter reagido, pois não são visualizados picos indicativos da presença destas matérias-primas livres.

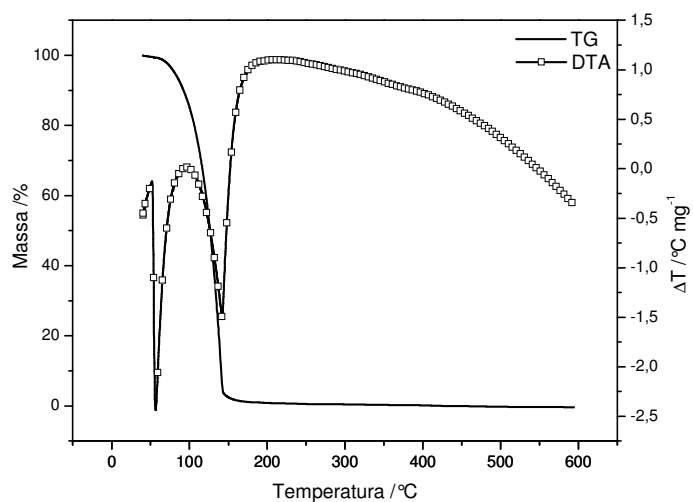


Figura 50: Curvas TG-DTA do AM obtidas sob as condições descritas no item 5.3.4.

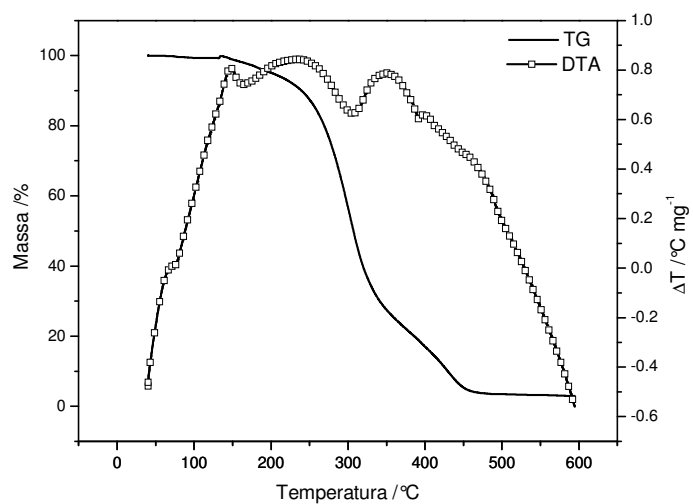


Figura 51: Curvas TG-DTA do AB obtidas sob as condições descritas no item 5.3.4.

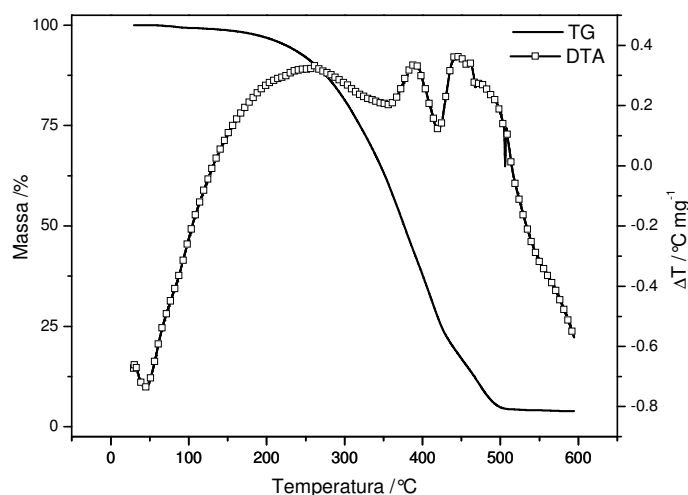


Figura 52: Curvas TG-DTA do POH2-F1 obtidas sob as condições descritas no item 5.3.4.

6.2.6.2 INTERMEDIÁRIO DE SÍNTESE E POH2-F2

O comportamento térmico do intermediário (ADUTO-F2) da segunda síntese do poliál rosínico (POH2-F2) está representado pelas curvas TG-DTA, respectivamente na Figura 53 e Figura 54.

Observa-se muita semelhança das curvas TG, que mesmo calculando-se as derivadas das curvas TG (DTG) do ADUTO-F2 e POH2-F2 (Figura 55) não ficam evidentes diferenças entre os comportamentos térmicos das amostras analisadas.

Apenas do início até o ponto mínimo de inflexão das curvas DTG pode-se notar que o ADUTO-F2 apresenta mais etapas de perda de massa do que o POH2-F2.

As etapas globais de perda de massa das amostras são equivalentes. Ocorre a liberação de 1,0% de componentes voláteis até aproximadamente 150 °C. Na temperatura de 600 °C o resíduo carbonizado obtido foi da ordem de 3,8%.

A partir de aproximadamente 200 °C até 500 °C provavelmente ocorre a decomposição térmica das estruturas orgânicas do ADUTO-F2 e do POH2-F2, com perda de massa, respectivamente de 91,5 e 93,7%.

Ou seja, as amostras possuem aproximadamente 95,0% de teor de sólidos, considerando a somatória da porcentagem de orgânicos e o resíduo carbonizado.

Nas curvas DTA obtidas para as amostras são menos evidentes os eventos térmicos. As pequenas oscilações da linha de base em torno de 450 °C não são claras para serem consideradas como picos.

Porém, deste estudo de comportamento térmico pode-se considerar que no ADUTO-F2 há indicações de formação de diferentes estruturas, pois a partir da curva DTG pode-se verificar pequenas perdas de massa que compõem o todo.

Da mesma maneira observa-se mais de uma etapa na curva DTG do POH2-F2. No entanto, considera-se três principais, que podem ser atribuídas às frações do poliol com o AB modificado até 390 °C e a partir desta temperatura atribui-se ao OM modificado e incorporado na composição do POH2-F2.

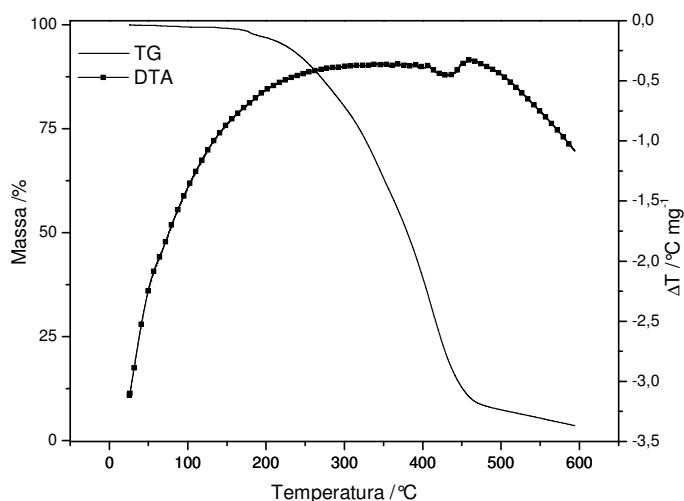


Figura 53: Curvas TG-DTA do ADUTO-F2 obtidas sob as condições descritas no item 5.3.4.

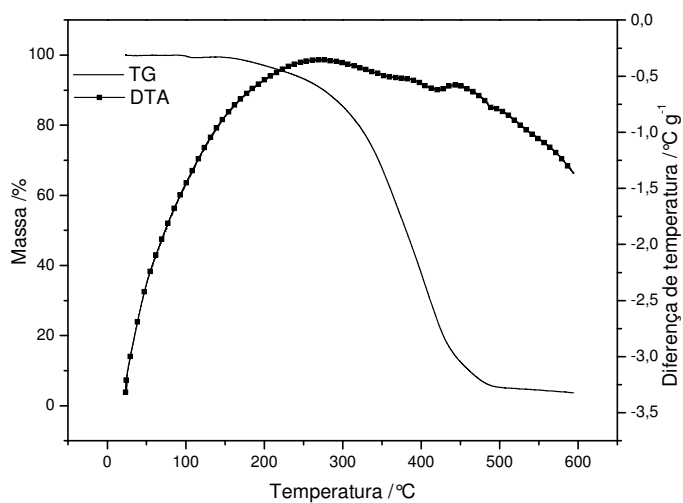


Figura 54: Curvas TG-DTA do POH2-F2 obtidas sob as condições descritas no item 5.3.4

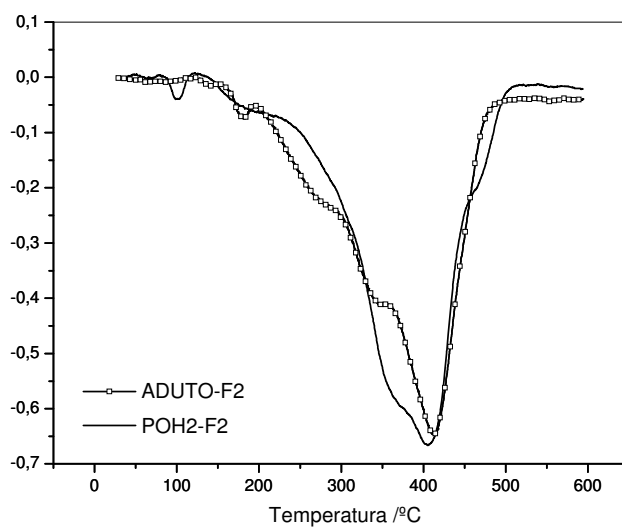


Figura 55: Derivadas das curvas TG apresentadas na Figura 53 e Figura 54.

6.2.7 ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS DAS MATÉRIAS-PRIMAS E DO POLIOL ROSÍNICO POR GC-FID

As matérias-primas AB e AM exclusivamente empregadas nas sínteses, o intermediário (ADUTO-F2) da síntese da segunda formulação do polirol rosínico (POH2-F2) foram analisados por GC-FID após derivatização por meio de reação de silanização (49).

O cromatograma de GC-FID da amostra de AB que foi derivatizada está ilustrado na Figura 56 e apresenta dois picos mais intensos entre 20,1 e 20,4 minutos, possivelmente devido às estruturas isoméricas do ácido abiético (Figura 9).

No entanto, entre 18,0 e 24,5 minutos são observadas outras respostas com menor intensidade, provavelmente devido à presença de outros componentes do breu ou mesmo de subprodutos formados na reação de silanização.

No cromatograma da Figura 57 nota-se um pico intenso em 11,9 minutos para o AM, acompanhado de dois outros picos menos intensos em 10,5 e 12,5 minutos. Estes picos podem ser devido a outros produtos da reação de silanização, tais como de eventual abertura do anel e formação do ácido maleico.

No item 6.1.5 estão apresentados os resultados das análises do OM (Figura 25) e do TMP na Figura 27.

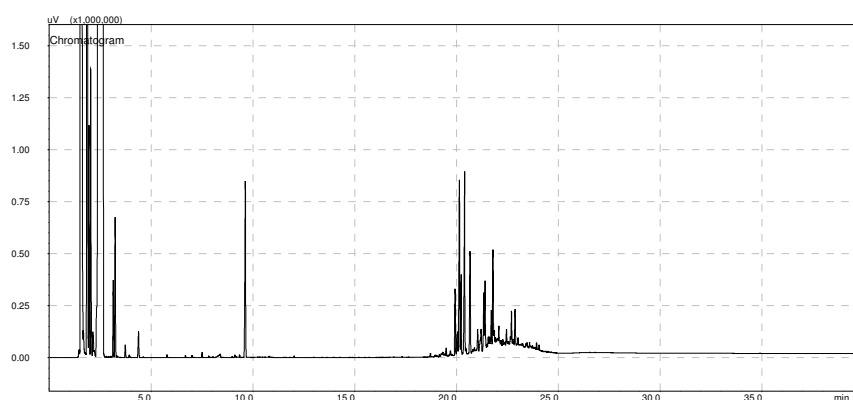


Figura 56: Cromatograma de GC-FID do AB.

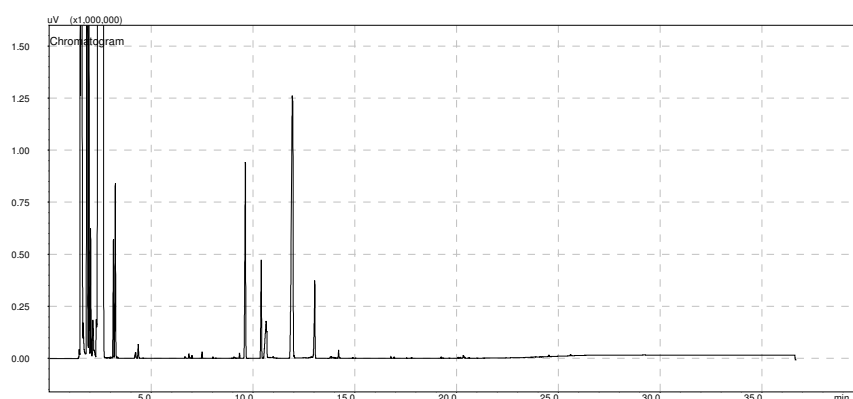


Figura 57: Cromatograma de GC-FID do AM.

O cromatograma de GC-FID para o ADUTO-F2 apresentado na Figura 58 apresenta pico único em 11,9 minutos. Como foi verificado nas análises das matérias-primas AM e TMP individuais tem-se uma situação de picos não resolvidos.

Como o detector na análise empregando GC-FID o tempo de retenção tem sido utilizado na identificação do analito neste caso não serve para esclarecer qual resíduo de matéria-prima permanece inalterado no ADUTO-F2.

A forma encontrada para diferenciar entre TMP e AM foi avaliar a presença de picos ou não nos tempos de retenção de 10,5 e 12,5 minutos e, conseqüentemente, atribuir o pico em 11,9 minutos.

Após verificar a ausência de picos em 10,5 e 12,5 minutos na linha de base o pico em 11,9 minutos foi considerado devido à presença de TMP residual com concentração de 3,1%.

Os picos em 20,1 e 20,4 minutos são indicativos de AB residual, porém neste caso a quantificação fica comprometida, pois o perfil cromatográfico distinguiu-se da resposta obtida para o AB analisado individualmente onde foram observados picos entre 18,0 e 24,5 minutos com respostas mais expressivas.

Por outro lado, são notados picos em 24,5, 25,0 e 25,5 minutos que caracterizam estruturas de prováveis produtos obtidos da síntese do ADUTO-F2.

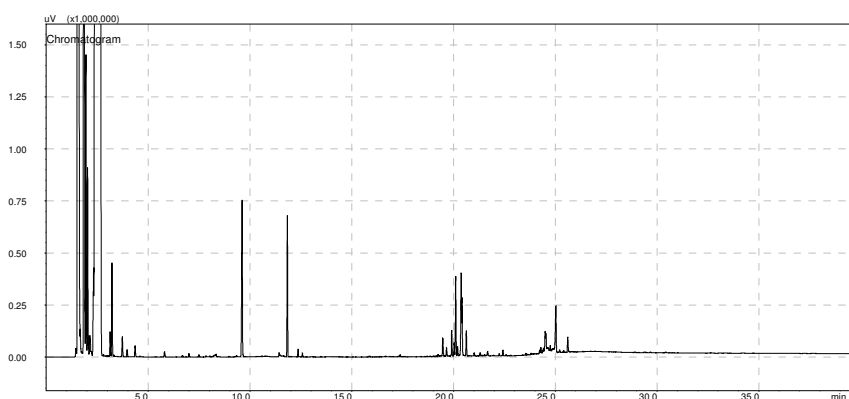


Figura 58: Cromatograma de GC-FID do ADUTO-F2.

O cromatograma de GC-FID apresentado na Figura 59 para o POH2-F2 indica a presença de 0,3% de glicerol (GL) livre referente ao pico em 10,4 minutos que pode ser proveniente do OM hidrolisado e 6,1% de TMP residual considerando o pico em 10,8 minutos.

Em relação aos picos entre 18,0 e 24,5 minutos pode-se fazer a mesma avaliação para o POH2-F2 que foi feita para o ADUTO-F2. No entanto são notados

picos em 24,5 e 25,0 minutos mais intensos indicando que houve um aumento do conteúdo deste produto no POH2-F2 em relação ao ADUTO-F2.

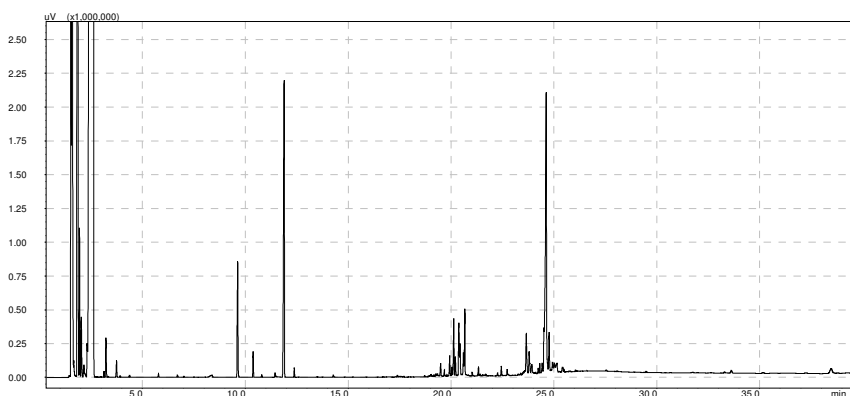


Figura 59: Cromatograma de GC-FID do POH2-F2.

6.2.8 AVALIAÇÃO ESTRUTURAL DAS MATÉRIAS-PRIMAS E DO POLIOL ROSÍNICO POR FTIR

Na Figura 60 estão apresentados os espectros de infravermelho (FTIR) das matérias-primas AB e AM, do intermediário de processo ADUTO-F2 e dos polióis rosínicos obtidos na primeira (POH2-F1) e na segunda (POH2-F2) formulação. Outras matérias-primas utilizadas na formulação do poliol rosínico foram analisadas no item 6.1.6.

O AM, por ser um anidrido cíclico apresenta duas bandas de deformação axial (ν), sendo a primeira mais intensa em 1782 cm^{-1} e a outra em 1857 cm^{-1} . As ν da ligação C-O do AM aparecem em 1050 e em 1267 cm^{-1} .

Em 3130 cm^{-1} nota-se ν da ligação $=\text{C-H}$ do AM e em 3437 cm^{-1} a banda alargada pode ser atribuída a ligações O-H proveniente de umidade absorvida durante a preparação da amostra, ou mesmo de uma pequena fração do AM que foi hidrolisada ao respectivo ácido carboxílico.

A ν da ligação C=C do anel do anidrido pode ser observada em 1595 cm^{-1} , apesar da pouca intensidade.

No espectro do AB nota-se pico de absorção devido à ν da ligação C=O em 1695 cm^{-1} e a ν da ligação C-O em 1244 cm^{-1} . As absorções das ligações C=C podem ser o ombro do pico de absorção alargado da C=O. As ligações C-H do AB absorvem na região compreendida entre 2734 e 3034 cm^{-1} . Em 3413 cm^{-1} a banda

alargada pode ser atribuída à ligação O-H do grupo carboxílico presente na estrutura do AB.

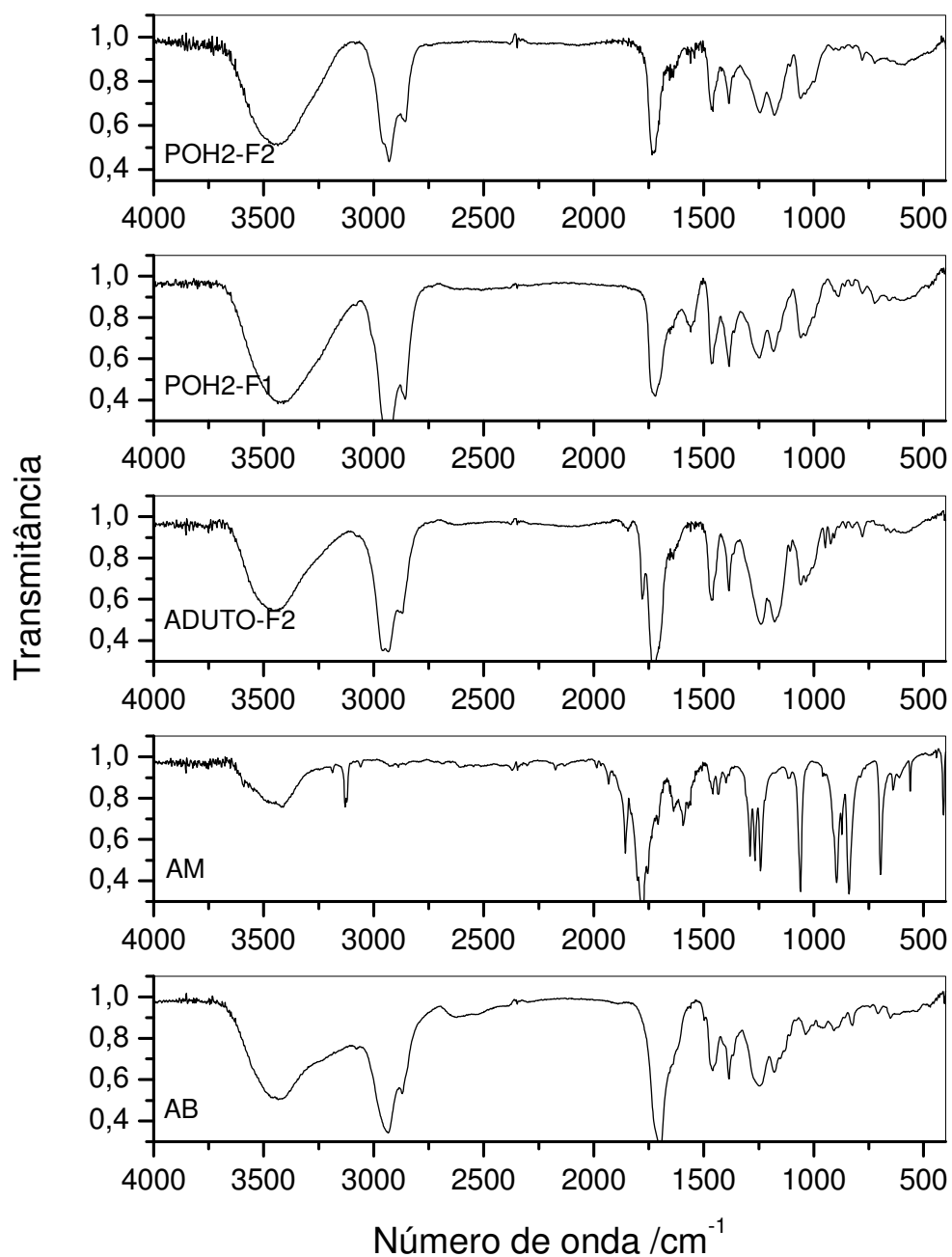


Figura 60: Espectros FTIR para as matérias-primas, ADUTO-F2 e polióis rosínicos.

O espectro do ADUTO-F2 tem um perfil típico do AB, no entanto a absorção pouco intensa em 2870 cm⁻¹ indica a presença de carbonilas do AM que

permanecem na estrutura cíclica. Além disso, a presença do TMP torna mais definida a absorção de O-H em 3431 cm^{-1} .

O poliál rosínico obtido na primeira formulação (POH2-F1), da qual a síntese foi interrompida e o POH2-F2 apresentam espectros muito semelhantes ao da sobreposição do AB com AM. A diferença entre os espectros dos polióis que pode ser destacada está relacionada ao processo de síntese do POH2-F1 ter a presença de xileno e, portanto, nota-se picos duplos de absorção de ligações C=C em torno de 1560 cm^{-1} .

6.2.9 CURVA DE DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR

A distribuição de massas molares das amostras de ADUTO-F2 e de POH2-F2 foram feitas por SEC-RI.

Os resultados das análises do ADUTO-F2 e do POH2-F2 estão apresentados na Tabela 26.

Tabela 26: Resultados de distribuição de massas molares e polidispersão

Amostra	$\overline{M}_n$ / Daltons	$\overline{M}_w$ / Daltons	Polidispersão
ADUTO-F2	445	1827	4,1
POH2-F2	872	3934	4,5

O cromatograma ilustrado na Figura 61 para o ADUTO-F2 apresenta uma distribuição alargada no intervalo de tempo compreendido entre 24 e 32 minutos. No entanto dentro deste intervalo de tempo nota-se um pico estreito e mais intenso com máximo em 30,7 minutos característico do TMP residual, como demonstrado anteriormente na análise de GC-FID silanizada.

A distribuição de massas molares do ADUTO-F2 indica a presença de estruturas com uma ampla faixa de polidispersão (Tabela 26), desde cadeias com tamanhos em torno de $10 \cdot 10^3$ Daltons em 24 minutos até cadeias abaixo da faixa de separação das colunas que são menores que 500 Daltons.

No cromatograma apresentado na Figura 62 observa-se uma faixa de distribuição semelhante de massa molar para o POH2-F2, porém neste caso as cadeias de menores tamanhos influenciam de forma menos expressiva.

Por outro lado, o valor de polidispersão de 4,5 do POH2-F2 (Tabela 26) está na mesma ordem que aquele encontrado para o ADUTO-F2 de 4,1. Entretanto, são valores mais elevados do que 2,0, que são típicos para poliésteres (12).

Além disso, a própria característica da composição do AB eleva polidispersividade do sistema, pois nas reações de esterificação ocorre a formação de dímeros, trímeros e demais oligômeros durante todo o processo.

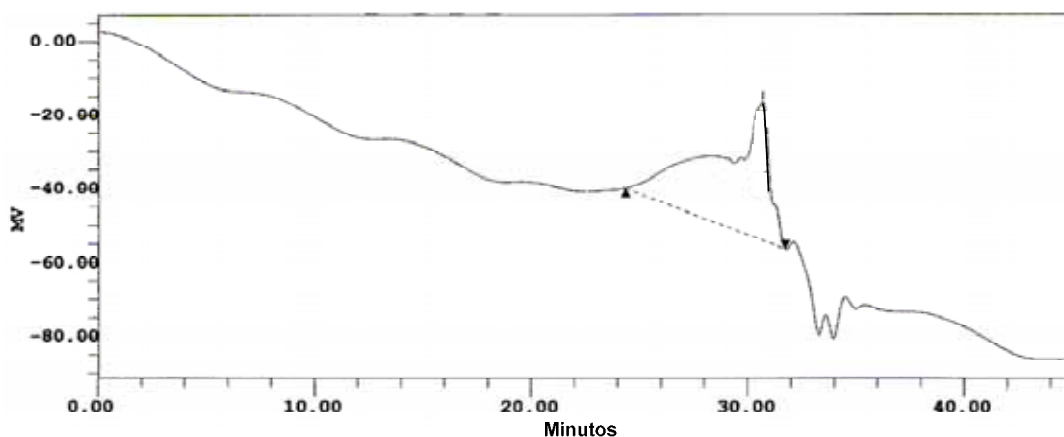


Figura 61: Cromatograma de SEC-RI do ADUTO-F2.

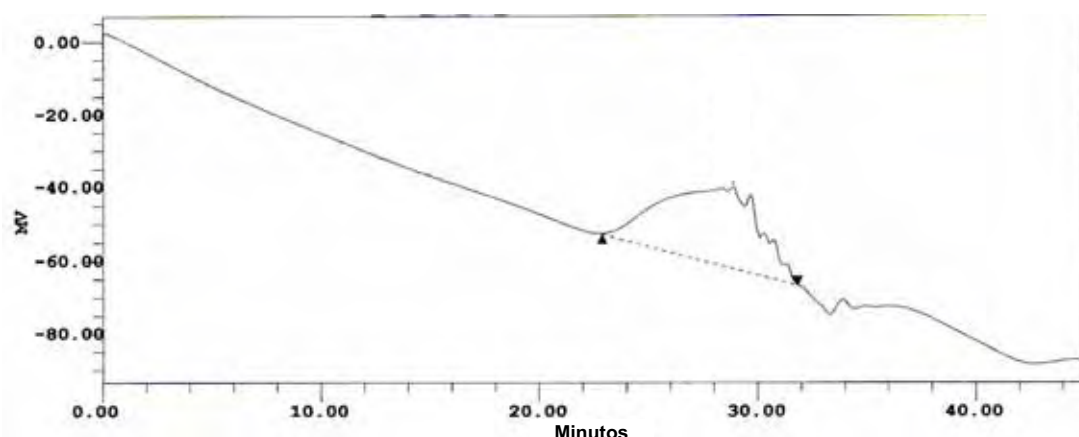


Figura 62: Cromatograma de SEC-RI do POH2-F2.

Importante salientar que os resultados de SEC-RI mostram que a segunda etapa correspondente ao processo de síntese de POH2-F2 foi conduzida em condições adequadas para a ocorrência da poliesterificação do ADUTO-F2 com OM e TMP.

Os valores de $\overline{M}_n$ e $\overline{M}_w$, respectivamente para o ADUTO-F2 e POH2-F2, são muito distintos. Neste caso, a consideração da forma de calcular tem maior influência no resultado, pois a estrutura do ADUTO-F2 pode ser com ramificações, o que implica em um raio de giração menor do que se fosse uma cadeia linear.

Portanto, o valor mais indicado a ser considerado para efeitos de proposta estrutural deve ser o $\overline{M}_w$, que baseia-se na contribuição por peso da cadeia carbônica.

6.2.10 AVALIAÇÃO ESTRUTURAL DAS MATÉRIAS-PRIMAS E DO POLIOL ROSÍNICO POR ^{13}C -NMR E H

6.2.10.1 MATÉRIAS-PRIMAS E POH2-F1

As matérias-primas, TMP e OM empregadas na preparação do POH2-F1, foram analisadas por ^{13}C -NMR e H e os resultados discutidos no item 6.1.8.1.

Para avaliação da estrutura do anidrido maleico (AM) pode-se numerar os átomos como apresentado na Figura 63. Na Figura 64 está apresentado o espectro de ^{13}C -NMR do AM obtido em clorofórmio deuterado. Na Tabela 27 estão descritos os deslocamentos químicos (δ) para os átomos de carbono da estrutura do AM.

Nas análises de ^{13}C -NMR usando clorofórmio deuterado pode-se atribuir os picos com δ em torno de 77 ppm para o carbono do solvente.

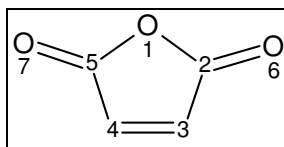


Figura 63: Estrutura do AM com átomos numerados.

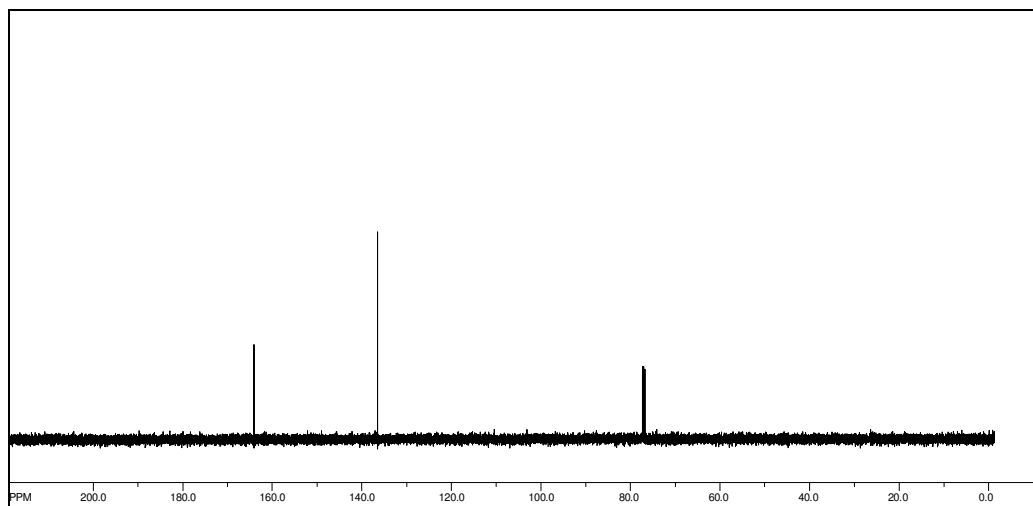


Figura 64: Espectro de ^{13}C -NMR para o AM.

Tabela 27: Identificação dos átomos de carbono e deslocamento químico para o AM

Número do átomo	δ / ppm
2 e 5	164,1
3 e 4	136,5

Na Figura 65 do espectro de ^1H -NMR do AM nota-se pico em δ igual a 7,0 ppm para os átomos de hidrogênio metilênicos ligados aos átomos de carbono 3 e 4 da estrutura do AM apresentada na Figura 63.

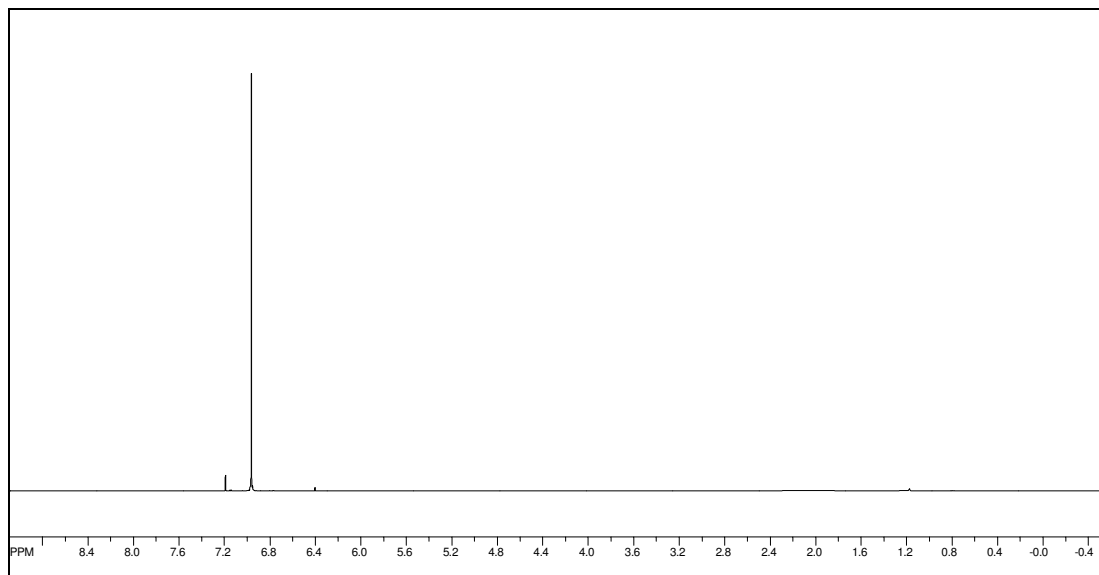


Figura 65: Espectro de ^1H -NMR para o AM.

A estrutura com átomos numerados apresentadas na Figura 66 ilustra os isômeros do ácido abiético.

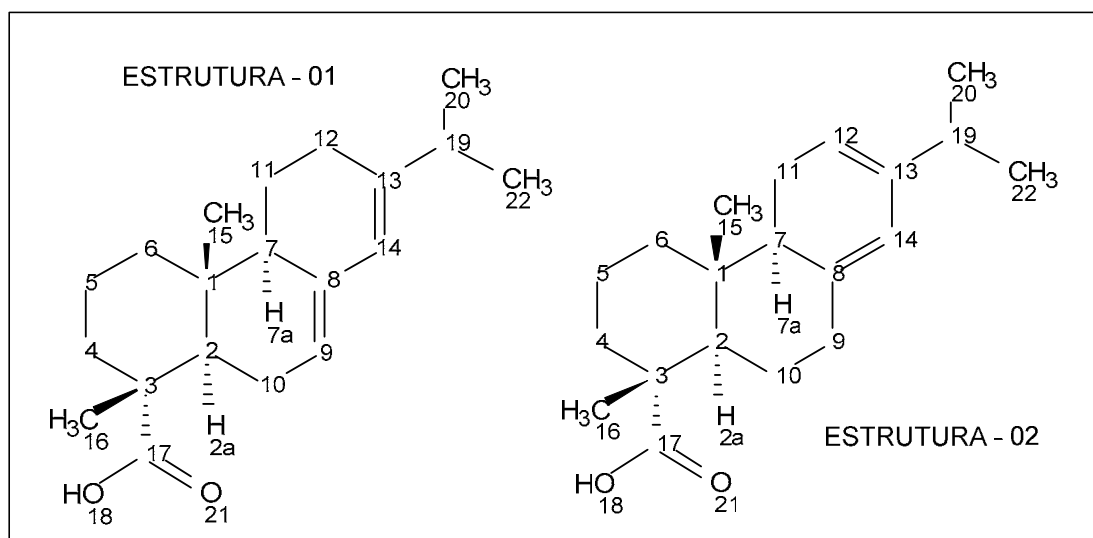


Figura 66: Estrutura de isômeros do AB com átomos numerados.

O espectro de ^{13}C -NMR para o breu, que possui o ácido abiético (AB) como principal componente está apresentado na Figura 67.

A identificação dos picos foi feita para as funções presentes na estrutura do AB, ou seja, para a carbonila e para os carbonos das duplas ligações como descrito na Tabela 28.

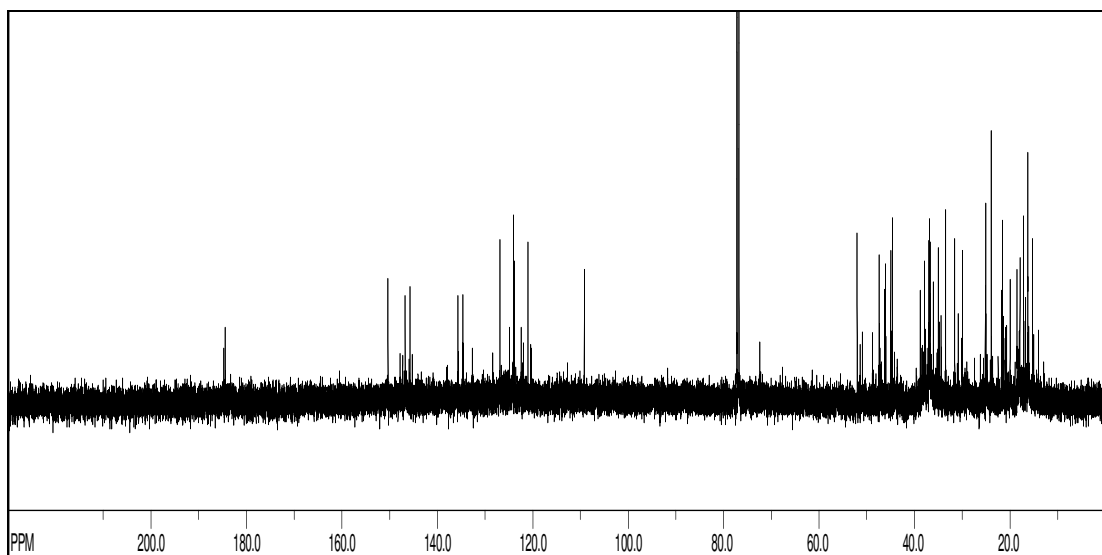


Figura 67: Espectro de ^{13}C -NMR para o AB.

Tabela 28: Identificação dos átomos de carbono e deslocamento químico para o AB

Número do átomo	δ / ppm	Estrutura
8	134,6	01
8	134,9	02
9	122,0	01
9	~ 36	02
12	~ 30	01
12	122,0	02
13	146,7	01
13	145,7	02
14	120,4	01
14	124,1	02
17	184,5	01
17	184,7	02

Os picos entre 15 e 55 ppm podem ser atribuídos aos carbonos alifáticos/cíclicos do AB.

O espectro de ^1H -NMR do AB está apresentado na Figura 68. Os picos observados em δ entre 4,7 e 4,9 ppm poder ser devido aos átomos de hidrogênio metilênicos ligados aos átomos de carbono 9 e 14 da estrutura 02, por outro lado entre 5,6 e 5,8 ppm podem ser atribuídos aos respectivos átomos de hidrogênio na estrutura 01.

De δ entre 0,4 e 2,9 ppm os picos podem ser devidos aos átomos de hidrogênio que podem apresentar acoplamentos, ou seja, os átomos de hidrogênio de carbonos vizinhos na estrutura.

Em δ em torno de 7 ppm os picos observados podem ser atribuídos à resíduos de compostos aromáticos de terebintina no breu, devido à destilação incompleta empregada no processo de purificação do AB (54).

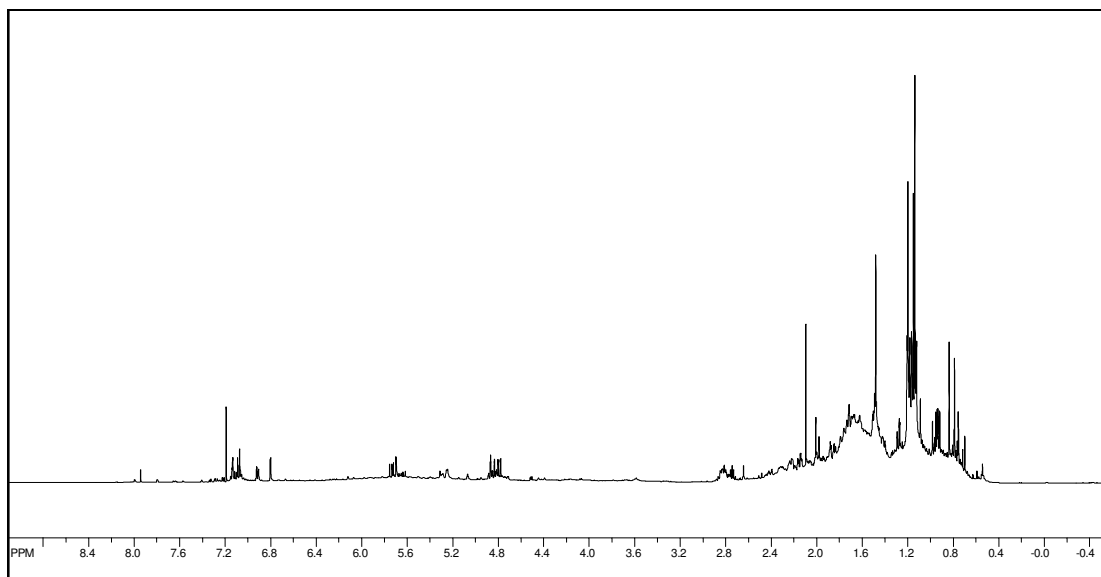


Figura 68: Espectro de ^1H -NMR para o AB.

O intermediário da síntese do POH2-F1 obtido após a reação do AB com AM e TMP (ADUTO-F1) não apresentou solubilidade adequada para obtenção dos espectros. A provável presença de elevado teor de TMP residual pode ser o motivo da insolubilidade da amostra.

O espectro de ^{13}C -NMR para o produto obtido na primeira síntese do poliols rosínico (POH2-F1) está apresentado na Figura 69. Importante observar que não há resposta de carbonos da carbonila livre do AB (átomo 17 da Figura 66) em 184,5 ppm.

Porém em δ de 174,1 e 174,8 ppm são notados picos indicativos de carbonilas de grupamentos ésteres gerados a partir da combinação da estrutura do anidrido maleico com monoésteres mistos do OM modificado com TMP.

Os δ em 125,2 e 133,2 ppm são atribuídos aos carbonos metilênicos da estrutura do OM, exceto estes, os outros deslocamentos químicos entre 120 e 151 ppm são atribuídos aos carbonos metilênicos da estrutura do AB, como descrito na

Tabela 28. Isto mostra que a interrupção da reação pode ter comprometido a conversão completa das matérias-primas em POH2-F1.

Os átomos de carbono vizinhos de átomos de oxigênio da estrutura química do OM são os responsáveis pelos picos observados no intervalo de δ entre 62 e 72 ppm.

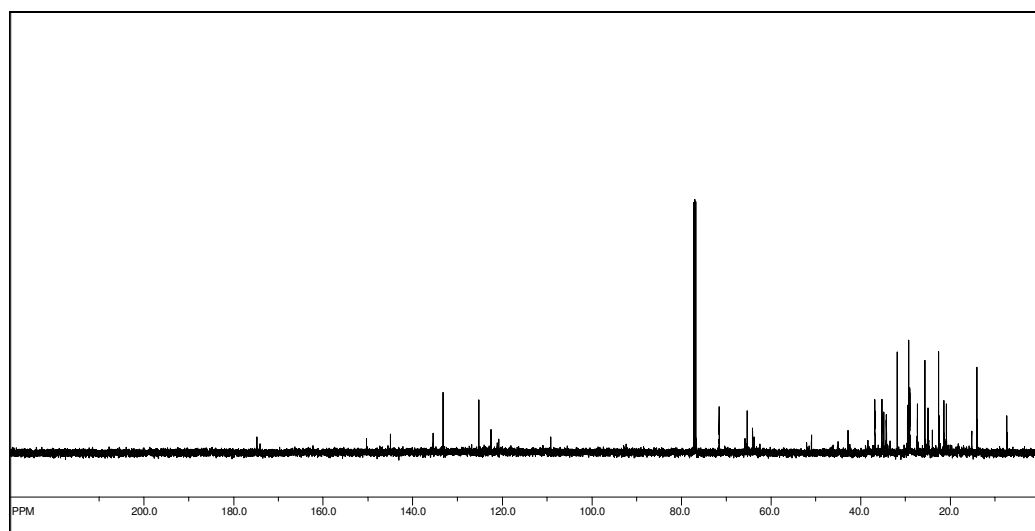


Figura 69: Espectro de ^{13}C -NMR para o POH2-F1.

Na Figura 70 está apresentado o espectro de ^1H -NMR para o POH2-F1 pode-se distinguir três regiões de δ de acordo com as funcionalidades presentes nas estruturas que compõem o POH2-F1.

Para δ entre 3,2 e 4,2 ppm tem-se resposta de hidrogênio ligados aos átomos de carbono 23, 35 e 47 conforme estrutura numerada do OM apresentada na Figura 41 e hidrogênio ligados aos átomos 1, 2, 4 – 7 ilustrado na estrutura do TMP (Figura 38).

Por outro lado δ entre 3,2 e 4,2 ppm tem-se uma região de respostas de hidrogênio metilênicos da estrutura do OM ligados aos átomos 21 e 22, 32 e 33, 44 e 45 da Figura 41. Da estrutura do AB os hidrogênio ligados aos átomos 9 e 14 estão ilustrados na Figura 66. Além destes os átomos de hidrogênio de carbonos vizinhos ao oxigênio de ésteres deve apresentar resposta nesta região tais como os hidrogênio ligados aos átomos 2, 3 e 9 do OM (Figura 41).

Em torno de δ de 7 ppm tem-se a resposta de hidrogênio aromáticos tal como citado anteriormente devido à traços de terebintina, porém na Figura 70 a resposta mais expressiva pode ser devido ao antioxidante fenólico empregado na formulação.

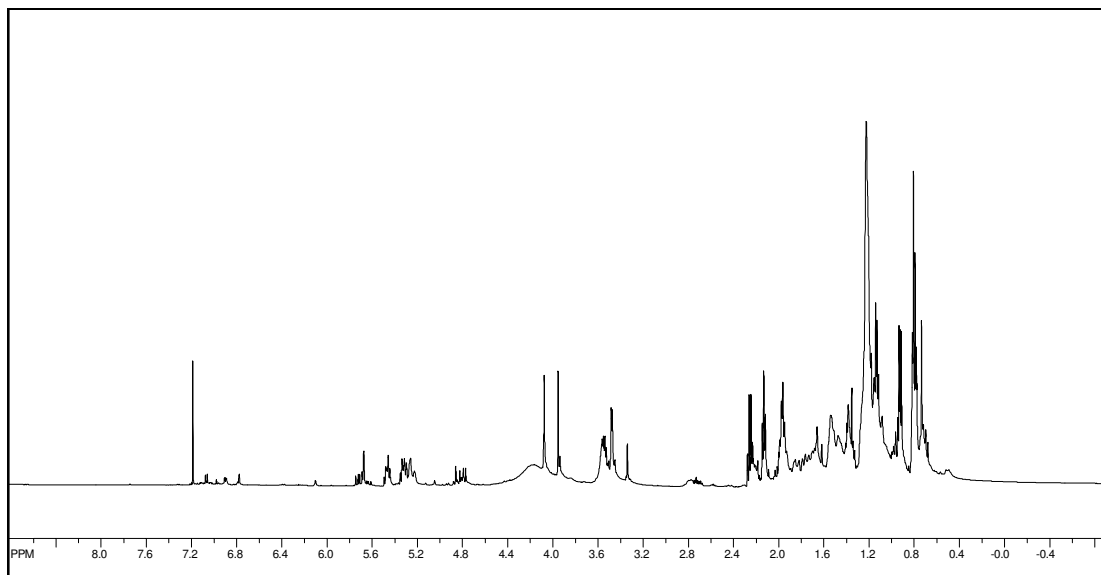


Figura 70: Espectro de ^1H -NMR para POH2-F1.

De maneira geral são detectadas as respostas das principais funções que provavelmente estão presentes na estrutura do POH2-F1 reforçando os indícios da existência de matérias-primas livres que não sofreram a conversão no polirol rosínico.

6.2.10.2 INTERMEDIÁRIO DE SÍNTESE DA SEGUNDA FORMULAÇÃO E POH2-F2

Para as análises de ^{13}C -NMR e de H do ADUTO-F2 e POH2-F2 não houve acúmulo necessário de sinal para obtenção do espectro. Provavelmente as estruturas com elevada massa molar não possuem átomos de H e de ^{13}C abundantes o suficiente, mesmo com 60 mg de amostra para a realização da medida.

6.2.11 PROPOSTA DE MECANISMOS DE ESTRUTURA PARA O POLIOL ROSÍNICO

A primeira formulação do polirol rosínico foi estruturada em duas etapas, de acordo com as características das reações.

Foi formulada a preparação do aduto a partir da modificação do AB, principal componente do breu, com AM. De modo que a reação tipo Diels-Alder ocorra por meio da dupla ligação do AM com as duplas conjugadas do AB permitindo a

incorporação de grupamentos carboxílicos na estrutura do AB como ilustrado na Figura 71.

A estrutura 02 do AB ilustrada na Figura 66 permite a reação tipo Diels-Alder, desde que as duplas ligações conjugadas estejam no mesmo anel. Após o término desta etapa adicionou-se o TMP para esterificação das funções carboxílicas em temperaturas elevadas.

A obtenção do aduto a partir do AB modificado com AM esterificado com o TMP está apresentada na Figura 72. Pode-se destacar que a o aduto formado deve possuir uma mistura de produto da esterificação da carboxila do AB e da abertura do anel do anidrido.

De qualquer forma na avaliação estrutural feita por FTIR e principalmente por ^{13}C -NMR e de H não foi possível diferenciar a estrutura formada. Pode-se considerar que a estrutura 02 deve ser a mais provável, devido à maior reatividade na abertura do anel do anidrido maleico.

Como na primeira formulação não havia um excesso de hidroxilas, então a proporção da estrutura 02 deve ser significativamente maior do que a estrutura 01. Por outro lado, havendo excesso de hidroxilas como na segunda formulação do ADUTO-F2 as proporções podem ser semelhantes.

Porém, as condições de solvência em acetona ou clorofórmio deuterado que foram empregadas para as análises de NMR das amostras com elevado tamanho de cadeia limitaram a caracterização efetiva das estruturas do ADUTO-F2.

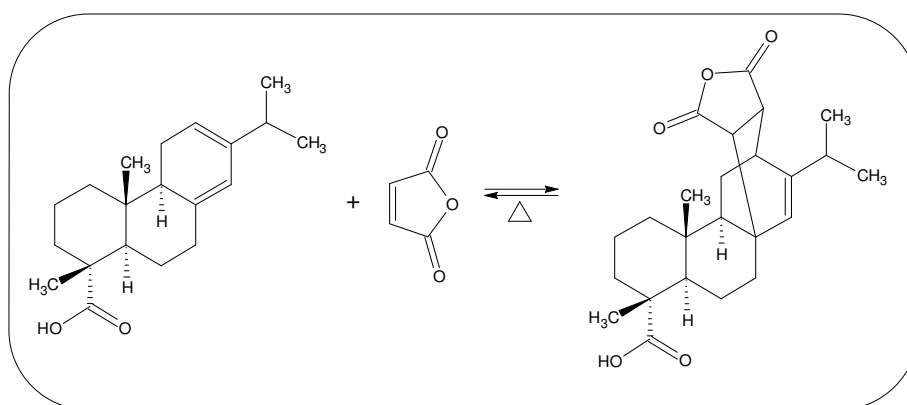


Figura 71: Mecanismo tipo Diels-Alder da modificação do AB com AM.

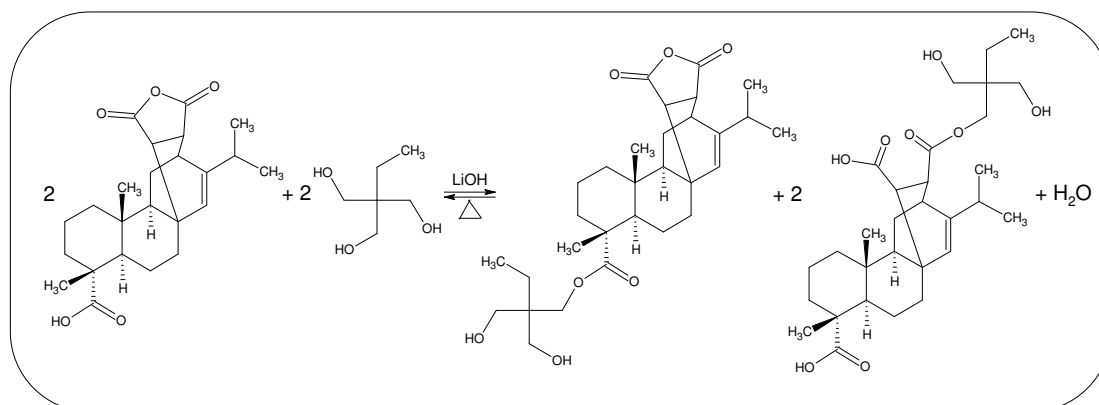


Figura 72: Obtenção do aduto a partir do AB modificado com AM e esterificado com TMP.

Os valores de IA e de IOH, apresentados na Tabela 25 são parâmetros da caracterização da matéria-prima (AB) empregada no processo, do intermediário de síntese (ADUTO-F2) do polioli rosínico obtido na segunda formulação (POH2-F2). Além disso, os valores de IA obtidos durante o monitoramento do processo de síntese são indicativos do final de etapas da reação.

Os resultados, principalmente do POH2-F2 mostraram que houve a conversão das matérias-primas, pois menores valores de IA indicam um aumento significativo de massa molar.

Em relação ao processo de síntese empregado pode-se destacar que a reação do ADUTO pode ocorrer para formar o polioli rosínico, porém a exotérmica do processo deve ser controlada. De modo que, a reação transcorra sem risco a segurança e com isso pode-se ter o controle adequado do processo até atingir a conversão desejada.

A associação dos resultados de FTIR, ^{13}C -NMR e de H não apresentaram a contribuição esperada para caracterização das estruturas dos polióis rosínicos obtidos. De qualquer forma as funções disponíveis são as duplas ligações, em reações tipo Diels-Alder e as interações entre as funções hidroxilas e carboxilas nas reações de esterificação.

Com isso na Figura 73 está apresentada uma proposta para a estrutura química para o polioli rosínico que, de acordo com o valor de massa molar média determinado por SEC-RI de 3934 Daltons para o POH2-F2, a estrutura ilustrada na Figura 73 pode se repetir até três vezes.

Por outro lado, a partir dos resultados de GC-FID ficou evidenciado teores residuais de TMP tanto no ADUTO-F2 quanto no POH2-F2, que são indicativos de conversão parcial.

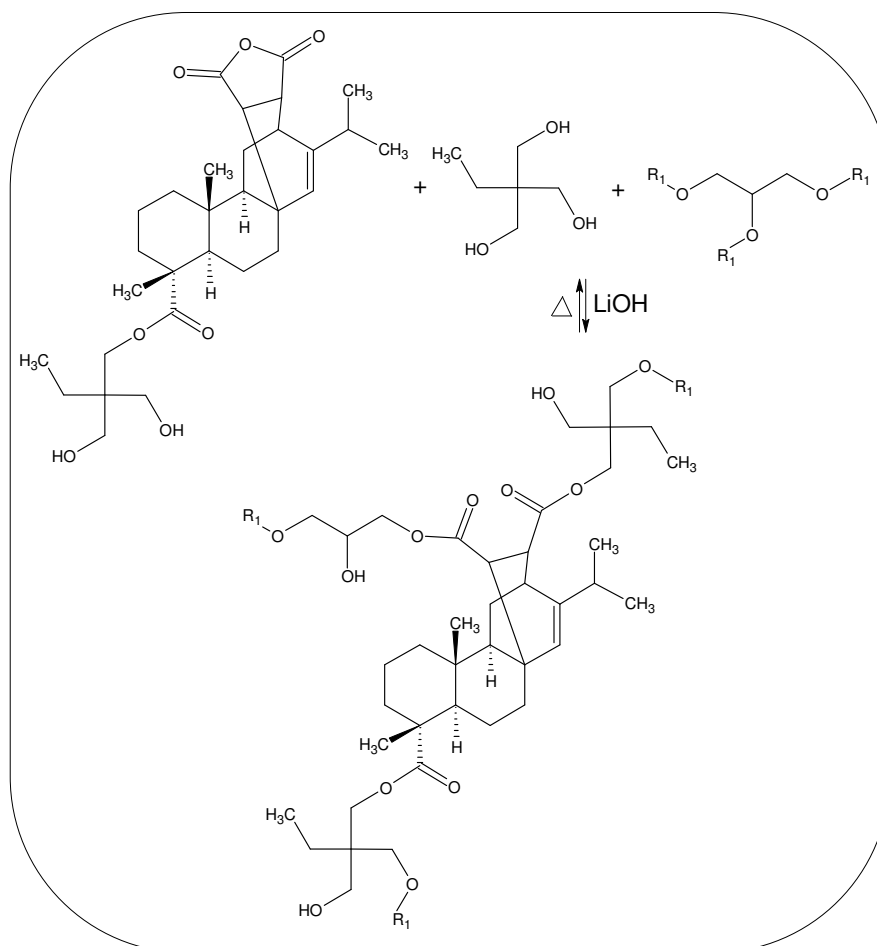


Figura 73: Estrutura proposta para possíveis partes da estrutura do polirol rosínico.

7 CONCLUSÕES

Neste trabalho analisou-se o emprego de substratos de origem renovável na composição dos polióis alquídic e rosínico, concluindo-se:

- A. O poliol alquídic foi formulado, sintetizado e caracterizado demonstrando que os processos propostos são adequados para a modificação química do óleo de mamona com trimetilolpropano e esterificação com anidrido ftálico;
- B. O poliol rosínico foi formulado, sintetizado e caracterizado. Porém, o primeiro processo de síntese inicialmente proposto foi modificado para garantir que as reações tipo Diels-Alder e de abertura do anel do anidrido acontecessem de modo controlado;
- C. O sistema reacional utilizado atendeu as necessidades de aquecimento, resfriamento, agitação, refluxo dos processos de síntese dos polióis alquídicos e rosínicos;
- D. As análises térmicas, cromatográficas e espectroscópicas permitiram a caracterização das estruturas dos polióis alquídic e rosínico, apesar de não atingir as conversões completas;
- E. Por fim foi possível apresentar uma proposta de estrutura química para uma possível parte do polímero.

8 TRATAMENTO DE RESÍDUOS

Os resíduos gerados nas análises titulométricas e nos processos de sínteses foram identificados e catalogados, segundo norma deste Instituto (55) e encaminhados para tratamento. Este consiste de incineração, disposição em aterros sanitários ou recuperação por destilação e a conseqüente reutilização em aplicações onde não se exige elevado grau de pureza.

Os resíduos foram descartados em frascos específicos, em função das características físico-químicas e tratamentos a serem submetidos. De modo geral os resíduos pertencem à classe de substâncias orgânicas, acompanhadas de bases inorgânicas.

Foi considerada a simbologia de risco da americana NFPA (*National Fire Protection Association*), como descrita a seguir na Tabela C para os resíduos gerados. Nos frascos que foram utilizados para o descarte constava uma figura com grupo de losangos com cores específicas, sendo que em cada um deles identificava-se os tipos de riscos, nos quais atribuí-se o grau de risco com números que variam de 0 a 4.

A Tabela 29 apresenta uma descrição das cores e uma relação com a numeração adotada.

Na Tabela 30 constam as numerações NFPA dos materiais separadamente. Nas condições de trabalhos foram gerados resíduos com misturas.

As substâncias descritas na Tabela 30 são indicações de possíveis resíduos com potencial de impacto ambiental gerados durante o desenvolvimento do projeto, no entanto muitas destas serão incorporadas à estrutura do material de interesse.

Tabela 29: Classificação de risco de acordo com a NFPA

Cor	Representa	Número	Descrição
Azul	Toxicidade	4	Pode ser fatal em exposição curta
		3	Corrosivo ou tóxico. Evitar contato com a pele ou inalação
		2	Pode ser nocivo se inalado ou absorvido pela pele
		1	Pode ser irritante
		0	Nenhum risco específico
Vermelho	Inflamabilidade	4	Extremamente inflamável
		3	Líquido inflamável, ponto de fulgor < 38°C
		2	Líquido inflamável, 38°C < ponto de fulgor < 98°C
		1	Combustível se aquecido
		0	Não inflamável
Amarelo	Reatividade	4	Material explosivo à temperatura ambiente
		3	Sensível a choque, calor ou água
		2	Instável ou reage violentamente com água
		1	Pode reagir se aquecido ou se misturado com água, mas não violentamente
		0	Estável
Branco	Informações especiais	4	W ou [W] = reage com água
		3	Air ou [Air] = reage com o ar
		2	Oxy = oxidante
		1	P = polimerizável
		0	PO = peroxidável

Tabela 30: Numeração informativa da NFPA dos materiais a serem utilizados

Substância	Toxicidade	Inflamabilidade	Reatividade	Informações Especiais
Ácido abiético	2	1	0	-
Ácido benzóico	2	1	0	-
Anidrido acético	3	2	1	-
Anidrido ftálico	3	1	0	W
Anidrido maleico	3	1	1	W
Clorofórmio deuterado	2	0	0	W
Etanol	2	4	0	-
Glicerina	1	1	0	-
Hidróxido de lítio	3	0	0	W
Hidróxido de potássio	3	0	1	W
Metanol	1	3	0	-
Óleo de mamona	0	1	0	-
Piridina	2	3	0	-
Tetrahidrofurano	2	3	1	-
Trimetilolpropano	Nd*	Nd	Nd	Nd

*Nd = não disponível.

REFERÊNCIAS

- 1 SPERLING, L. H. **Introduction to polymer science**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1992. 594 p.
- 2 FAZENDA, J. M. R.; DINIZ, F. D. Introdução, história e composição básica. In: FAZENDA, J. M. R. (Ed.). **Tintas e vernizes: ciência e tecnologia**. 3. ed. São Paulo: ABRAFATI, 1993. v. 1, p. 33-42.
- 3 FAZENDA, J. M. R.; DINIZ, F. D. Polimerização: considerações teóricas. In: FAZENDA, J. M. R. (Ed.). **Tintas e vernizes: ciência e tecnologia**. 3. ed. São Paulo: ABRAFATI, 1993. v. 1, p. 43-234.
- 4 MARVEL, C. S. The development of polymer chemistry in America – the early days. **Journal of Chemical Education**, v. 58, n.7, p. 535-539, July 1981.
- 5 BILLMEYER, F. W. J. **Textbook of polymer science**. 3rd ed. Singapore: John Wiley & Sons, 1984. 578 p.
- 6 KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H-P.; BOHN, A. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Polymer Science**, v. 44, n. 22, p. 3358-3393, Apr. 2005.
- 7 FLORY, P. J. **Principles of polymer chemistry**. New York: Cornell, 1953. 672 p.
- 8 SAUNDERS, K. J. **Organic polymer chemistry**. 2nd ed. London: Chapman & Hall, 1988. 502 p.
- 9 WARD, T. C. Molecular weight and molecular weight distributions in synthetic polymers. **Journal of Chemical Education**, v. 58, n.11, p. 867-879, Nov. 1981.
- 10 GEIL, P. H. The morphology of crystalline polymers. **Journal of Chemical Education**, v. 58, n.11, p. 879, Nov.1981.
- 11 AKLONIS, J. J. Mechanical properties of polymers. **Journal of Chemical Education**, v. 58, n.11, p. 892-897, Nov. 1981.
- 12 CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Artliber, 2002. 183 p.
- 13 McGRATH, J. E. Chain reaction polymerization. **Journal of Chemical Education**, v. 58, n.11, p. 844-861, Nov.1981.
- 14 STILLE, J. K. Step-growth polymerization. **Journal of Chemical Education**, v. 58, n.11, p. 862-866, Nov. 1981.
- 15 MANO, E. B.; DIAS, M. L.; OLIVEIRA, C. M. F. **Química experimental de polímeros**. São Paulo: Edgard Blücher, 2004. 328 p.

- 16 HARRIS, F. W. Introduction to polymer chemistry. **Journal of Chemical Education**, v. 58, n.11, p. 837-843, Nov. 1981.
- 17 HOYDONCKS, H. E.; DE VOS, D. E.; CHAVAN, S. A.; JACOBS, P. A. Esterification and transesterification of renewable chemicals. **Topics in Catalysis**, v. 27, n.1-4, p. 83-96, Feb. 2004.
- 18 BONDIOLI, P. The Preparation of fatty acid esters by means of catalyst reactions. **Topics in Catalysis**, v. 27, n.1-4, p. 77-82, Feb. 2004.
- 19 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **E1639**: Standard test method for acid value of organic coatings. West Conshohocken, 1997. 2 p.
- 20 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **E326**: Standard test method for hydroxyl groups using acetic anhydride acetylation. West Conshohocken, 1997. 6 p.
- 21 DEUTSCH, P. Óleos glicéridos, resinas alquílicas e poliésteres saturados e insaturados. In: FAZENDA, J. M. R. (Ed.). **Tintas e vernizes: ciência e tecnologia**. 3.ed. São Paulo: ABRAFATI, 1993. p. 235-261.
- 22 LANGTON, H. M. Ester gums. In: MORRELL, R. S. **Synthetic resins and allied plastics**. 2nd ed. London: Oxford University, 1943. p. 249-260.
- 23 BUDAVARI, S. (Ed.). **The Merck index**: an encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals. 13th ed. New Jersey: Merck, 2001. p. 799.
- 24 BUDAVARI, S. (Ed.). **The Merck index**: an encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals. 13th ed. New Jersey: Merck, 2001. p. 1321.
- 25 BUDAVARI, S. (Ed.). **The Merck index**: an encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals. 13th ed. New Jersey: Merck, 2001. p. 321.
- 26 BUDAVARI, S. (Ed.). **The Merck index**: an encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals. 13th ed. New Jersey: Merck, 2001. p. 2.
- 27 McCaffery, E. L. Kinetics of condensation polymerization: preparation of a polyester. **Journal of Chemical Education**, v. 46, n. 11, p. 59-60, Jan. 1969.
- 28 TALOMANI, J. R.; INNOCENTINI-MEI, L. H. Synthesis, characterization and biodegradation of a polyester-urethane. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NATURAL POLYMERS AND COMPOSITES, 5th; BRAZILIAN SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF LIGNINS AND OTHER WOOD COMPONENTS, 8th, 2004, São Pedro. **[Trabalhos apresentados]**... São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária; ABPol, 2004. p. 103-105. 1 CD-ROM.
- 29 MOCHIZUKI, M.; HIRAMI, M. Structural defects on the biodegradation of aliphatic polyesters. **Polymer for Advanced Technologies**, v. 8, n. 4, p. 203-309, Apr. 1997.
- 30 VLAD, S.; OPREA, S.; STANCIU, A.; CIOBANU, C.; BULACOVSCI, V. Polyester based on unsaturated diols. **European Polymer Journal**, v. 36, n. 7, p. 1495-1501, July 2000.

- 31 DESAI, S. D.; PATEL, J. V.; SINHA, V. K. Polyurethane adhesives system from biomaterial-based polyol for bonding wood. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v. 23, n. 5, p. 393-399, Aug. 2003.
- 32 AYDIN, S.; AKÇAY, H.; ÖZKAN, E.; GÜNER, F. S.; ERCIYES, A. T. The effects of anhydride type and amount on viscosity and film properties of alky resins. **Progress in Organic Coatings**, v. 51, n. 4, p. 273-279, Dec. 2004.
- 33 GÜNDOZ, G.; KHALID, A. H.; MECIDOĞLU, A.; ARAS, L. Water-borne and air-drying oil-based resins. **Progress in Organic Coatings**, v. 49, n. 3, p. 259-269, Apr. 2004.
- 34 MONTEAVARO, L. L.; RIEGEL, I. C.; PETZHOLD, C. L.; SAMIOS, D. Thermal stability of soy-based polyurethanes. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NATURAL POLYMERS AND COMPOSITES, 5th; BRAZILIAN SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF LIGNINS AND OTHER WOOD COMPONENTS, 8th, 2004, São Pedro. [Trabalhos apresentados]... São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária; ABPol, 2004. p. 72-75. 1 CD-ROM.
- 35 HUSIĆ, S.; JAVNI, I.; PETROVIĆ, Z. S. Thermal and mechanical properties of glass reinforced soy-based polyurethane composites. **Composites Science and Technology**, v. 65, n. 2, p. 19-25, Jan. 2005.
- 36 CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. Cromatografia de exclusão por tamanho. In: _____. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004. p. 117-145.
- 37 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D5296-92**: standard test method for molecular weight averages and molecular weight distribution of polystyrene by high performance size-exclusion chromatography. West Conshohocken, 1997. 13 p.
- 38 LIU, X. M.; MAZIARZ, E. P.; HEILER, D. J. Characterization of implant device materials using size-exclusion chromatography with mass spectrometry and with triple detection. **Journal of Chromatography A**, v. 1034, n.1-2, p. 125-131, Apr. 2004.
- 39 KATO, Y.; KIDO, S.; HASHIMOTO, T. High resolution chromatography. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, v. 11, n.12, p. 2329-2337, Dec. 1973.
- 40 FUKUDA, M.; FUKUTOMI, M.; KATO, Y.; HASHIMOTO, T. Solution properties of high molecular weight polystyrene. **Journal of Polymer Science**, v. 12, n.5, p. 871-890, May 1974.
- 41 BERGER, E. **Elaboration de techniques de separation pour le biopolymer d'origine bacterienne**: les acides poly- β -hydroxialcanoïques. 1990. 148 f. Mémoire (Maitre en Sciences Appliquées) - Ecole Polytechnique, Université de Montreal, Montreal, 1990.
- 42 VARECKOVA, D.; PODZIMEK, S.; LEBDUSKA, J. Characterization of alkyd resins by size exclusion chromatography coupled with a multi-angle light scattering photometer. **Analytica Chimica Acta**, v. 557, n.1-2, p. 31-36, Jan. 2006.

43 BARABDE, U. V.; FULZELE, S. V.; SATTUWAR, P. M.; DORLE, A. K.; JOSHI, S. B. Film coating and biodegradation studies of new rosin derivative. **Reactive & Functional Polymers**, v. 62, n. 3, p. 241-248, Mar. 2005.

44 YEBRA, D. M.; KIIL, S.; DAM-JOHANSEN, K.; WEINELL, C. Reaction rate estimation of controlled-release antifouling paint binders: rosin-based systems. **Progress in Organic Coatings**, v. 53, n. 4, p. 256-275, Aug. 2005.

45 GUPTA, M. Manufacturing process for emulsifiers. In: Hui, Y. H. **Bailey's industrial oil and fat products**. 5th ed. New York: John Wiley & Sons, 1996. v. 4, p. 569-601.

46 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D1957**: Standard test method for hydroxyl values of fatty oils and acids. West Conshohocken, 1997. 2 p.

47 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D1980**: Standard test method for acid value of fatty acids and polymerized fatty acids. West Conshohocken, 1997. 2 p.

48 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D1200**: Standard test method for viscosity by Ford viscosity cup. West Conshohocken, 1997. 3 p.

49 LITTLE, J. L. Artifacts in trimethylsilyl derivatization reactions and ways to avoid them. **Journal of Chromatography A**, v. 844, n. 1-2, p. 1-22, June 1999.

50 SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Spectrometric identification of organic compounds**. 6th ed. New York: John Wiley & Sons, 1998. 460 p.

51 YEGANEH, H.; HOJATI-TALEMI, P. Preparation and properties of novel biodegradable polyurethane networks based on castor oil and poly(ethylene glycol). **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, n. 3, p. 480-489, Mar. 2007.

52 REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B. Parâmetros do óleo de milho *in natura* e sob aquecimento calculado pelo programa Proteus NMR H1. **Publicatio UEPG: Ciências Exatas e da Terra, Ciências Agrárias e Engenharias**, v. 12, n. 2, p. 31-36, 2006.

53 REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B. A ressonância magnética nuclear de carbono-13 na análise de óleos vegetais termo-oxidados. **Revista Analytica**, v. 6, n. 31, p. 480-489, Out. 2007.

54 SANTOS, M. G. **Refino da terebintina sulfatada desodorizada por destilação e sua utilização na síntese de α -terpineol**. 2005. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

55 UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA. Instituto de Química. **Gerenciamento de resíduos químicos**: normas gerais. Revisão 2002. Disponível em: <<http://www.iq.unesp.br/APOIO-TECNICO/residuos.doc>>. Acesso em: 20 set. 2006.