

**Universidade de São Paulo**  
**Instituto de Química de São Carlos**

Obtenção e Caracterização de Poliuretanos sem o Uso de  
Isocianatos (NIPU) e com Fixação de CO<sub>2</sub>

Rodrigo Bíscaro Nogueira

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos,  
da Universidade de São Paulo, para obtenção do título  
de Doutor em Ciências na área de concentração Físico-  
Química.

Orientador: Prof. Dr. Germano Tremiliosi Filho

**São Carlos – SP**

**2010**

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Germano pelo apoio, confiança e orientação no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Bira pelos conselhos, ensinamentos, co-orientação e toda a ajuda.

Aos meus Pais pelo apoio sempre prontamente manifestado.

A meu amigo Flávio pelo grande auxílio na realização deste trabalho, pelas proveitosas conversas e inúmeros ensinamentos.

À Vanessa e à Taya pela ajuda, apoio e paciência. E ao Fred, Jully e Dido pela excelente companhia.

À Emmanuela pelo incentivo no início desta empreitada.

À Marsele por toda ajuda despendida.

Ao Diogienes, Renata, Janaina, Edinilson, Karen, Dawy, Patrícia, Maurinho e André que se revelaram grandes amigos.

Ao Valdecir que mais do que ajuda ofereceu amizade e uma disposição incrível para auxiliar no que foi preciso.

A todos os amigos do grupo de Físico-Química do IQSC que contribuíram direta ou indiretamente para meu crescimento na área em estudo e também para o meu desenvolvimento pessoal.

Aos funcionários do Caqui e da área administrativa em especial ao Mauro, Sílvia e Andréia pela sempre pronta manifestação de ajuda.

À CAPES pelo apoio financeiro.

A todo o Instituto de Química de São Carlos pela infra-estrutura e ambiente saudável proporcionados.

A todos, muito obrigado!

Para voar à velocidade do pensamento,  
para onde quer que seja,  
você deve começar por saber  
que já chegou...

(Fernão Capelo Gaivota – Richard Bach)

## RESUMO

Neste trabalho, foi estudada uma rota alternativa para síntese de poliuretanos sem a utilização de isocianatos (NIPU) por um processo de fabricação seguro e utilizando CO<sub>2</sub> como insumo. A produção destes poliuretanos “verdes” ocorreu através da reação entre ciclocarbonatos e diaminas. A caracterização da estrutura química e a análise dos produtos da reação de formação dos poliuretanos foi possível com a utilização de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN). Foram sintetizados também os ciclocarbonatos pela reação de cicloadição de CO<sub>2</sub> ao grupo oxirano de uma resina epóxi e o co-catalisador (resinato de zinco) utilizado na obtenção dos carbonatos cíclicos. Para otimização da formação dos ciclocarbonatos desenvolveu-se um reator de síntese, o qual permitiu a análise do rendimento da reação em função dos parâmetros de síntese controlados: pressão de CO<sub>2</sub>, temperatura do meio reacional, tempo de síntese, gaseificação da resina epóxi com CO<sub>2</sub> (por agitação mecânica ou sistema de refluxo de CO<sub>2</sub>) e fonte de aquecimento (convencional ou utilizando radiação de microondas). A estrutura química do carbonato obtido, o rendimento e os possíveis subprodutos da reação de cicloadição também foram analisados por FTIR e RMN.

## ABSTRACT

Seeking to optimize the formation of ciclocarbonates, it was developed a reactor in a closed system (no atmospheric emissions of CO<sub>2</sub>) in which the parameters of synthesis could be controlled: CO<sub>2</sub> pressure, temperature of the reaction medium, distribution and concentration of CO<sub>2</sub> gas bubbles in epoxy resin. The development of the ciclocarbonate synthesis's reactor included new systems to improve the gas-liquid contact between the reactants (aerator and CO<sub>2</sub> reflux system) and also a heating system using microwave radiation. It were synthesized in this research, the co-catalyst (zinc resinate), the ciclocarbonate under different conditions of: pressure, temperature, synthesis time, heating source, aeration and catalyst, and "green" polyurethanes by an alternative route instead of the use of isocyanates, which have potential in specific applications (control of properties through chemical structure of the polymer). The result of the carbonates formation reaction was analyzed by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and nuclear magnetic resonance (RMN) to obtain the carbonates's chemical structure's, yield and the reaction's by-products. Non-isocyanate polyurethanes (NIPU) were obtained from a manufacturing process and secure using CO<sub>2</sub> as an input. The characterization of the chemical structure and the yield and by-product's analysis of the polyurethanes formation reaction also happened by FTIR and RMN.

# ÍNDICE DE TABELAS

TABELA	PÁGINA
Tabela 1: Emissões e remoções antrópicas de gases de efeito estufa .....	17
Tabela 2: Nomes comercial e científico, fórmula molecular e estrutural e massa molecular dos principais isocianatos utilizados comercialmente .....	23
Tabela 3: Demanda mundial de PU por região e por produto (1000 t) .....	34
Tabela 4: Faixas de frequências e faixas de microondas .....	40
Tabela 5: Procedência dos reagentes, solventes e catalisadores utilizados .....	46
Tabela 6: Tempo (t) do consumo da quantidade fixa de CO <sub>2</sub> em síntese com gaseificação .....	74
Tabela 7: Áreas dos picos de interesse dos espectros de FTIR obtidas pelo <i>software</i> WinSpec, para o cálculo do rendimentos das reações em função do tempo .....	85
Tabela 8: Dados de RMN <sup>1</sup> H e <sup>13</sup> C do poliuretano de bisfenol A .....	108

# ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA	PÁGINA
Figura 1: Diagrama esquemático de possíveis sistemas de Captação e Armazenamento de CO <sub>2</sub> (CAC) .....	18
Figura 2: Registros publicados da mudança de temperatura na superfície terrestre .....	20
Figura 3: Esquema mostrando o processo de obtenção do TDI .....	22
Figura 4: Esquema mostrando o processo de obtenção do MDI .....	22
Figura 5: Síntese de poliuretano a partir de diisocianato, destacando as reações paralelas que podem ocorrer durante a polimerização devido à grande reatividade do diisocianato .....	26
Figura 6: Esquema simplificado mostrando a obtenção de ciclocarbonato pela ação do catalisador TEBA sobre a resina epóxi .....	28
Figura 7: Representação esquemática de reator com dispositivo de mistura através de turbina e a secção transversal da pá da turbina de mistura .....	30
Figura 8: Estrutura da unidade repetitiva característica dos poliuretanos .....	33
Figura 9: Dependência da permissividade dielétrica real ( $\epsilon'$ ) e imaginária ( $\epsilon''$ ) com a frequência .....	42
Figura 10: Reator para síntese de carbonatos a partir de resina epóxi e CO <sub>2</sub> , o qual permite o controle da temperatura, pressão e agitação .....	48
Figura 11: Reator com síntese em andamento, mostrando o cilindro reacional contendo a resina epóxi. Em detalhe: gaseificação promovida pela pá com furos do agitador mecânico .....	50

Figura 12: Reator com borbulhamento promovido por uma bomba de ar acoplada a uma haste de vidro com uma pedra porosa na ponta (destacada) .....	51
Figura 13: Reator para síntese de ciclocarbonatos a partir de resina epóxi e CO <sub>2</sub> com aquecimento por radiação de microondas .....	52
Figura 14: Detalhes do reator para síntese de ciclocarbonatos com aquecimento por radiação de microondas .....	53
Figura 15: Erlenmeyer utilizado como reator para síntese de poliuretanos, ao qual foi acoplado uma válvula para obtenção de atmosfera inerte .....	57
Figura 16: Espectros de FTIR do ácido abiético e de amostras de resinato de zinco sintetizadas em solução com 2, 8 e 14 h .....	61
Figura 17: Estrutura química do diciclocarbonato de bisfenol A .....	62
Figura 18: Espectro de RMN <sup>1</sup> H do ciclocarbonato CR4c .....	63
Figura 19: Espectro de HSQC do ciclocarbonato CR4c .....	64
Figura 20: Espectro de HMBC do ciclocarbonato CR4c .....	65
Figura 21: Correlações observadas no espectro de HMBC para H <sub>e</sub> e H <sub>d</sub> .....	65
Figura 22: Espectro de COSY <sup>1</sup> H x <sup>1</sup> H do ciclocarbonato CR4c .....	66
Figura 23: Correlações observadas no espectro de HMBC para os hidrogênios diastereotópicos e o hidrogênio do carbono quiral .....	67
Figura 24: Espectro de RMN <sup>1</sup> H da resina epóxi DER331 e estrutura química da resina epóxi diglicidil éter de bisfenol A (DER331, DER324 e EpóxiGlass) .....	69
Figura 25: Espectro de RMN <sup>1</sup> H da resina epóxi DER324 mostrando a região na qual aparecem os picos do solvente glicidil éter alifático .....	69
Figura 26: Estruturas químicas: <b>a</b> ) glicidil éter alifático, <b>b</b> ) ciclocarbonato alifático proveniente da reação de <b>a</b> ) com CO <sub>2</sub> .....	70
Figura 27: Ampliação do espectro de HMBC ( <i>Heteronuclear Multiple Bond</i> ) .....	71

<i>Coherence</i> ) do ciclocarbonato CR4c .....	
Figura 28: Consumo de CO <sub>2</sub> em função do tempo de síntese do diciclocarbonato .....	75
Figura 29: Espectro de FTIR da resina epóxi DER 331 e dos ciclocarbonatos obtidos com o catalisador TEBA a 100 °C e 2 atm para vários tempos de síntese (amostras grupo CR15) .....	79
Figura 30: Ajuste do espectro de FTIR da resina epóxi DER 331 obtido com o <i>software</i> WinSpec entre 840 e 1030 cm <sup>-1</sup> .....	80
Figura 31: Ajuste do espectro de FTIR da resina epóxi DER obtido com o <i>software</i> WinSpec entre 1440 e 1630 cm <sup>-1</sup> .....	81
Figura 32: Ajuste do espectro de FTIR do ciclocarbonato CR15a obtido com o programa WinSpec entre 840 e 1030 cm <sup>-1</sup> .....	82
Figura 33: Ajustes dos espectros de FTIR dos ciclocarbonatos CR15a (10 min de síntese), CR15b (20 min) e CR15o (7 h) obtidos com o <i>software</i> WinSpec entre 1680 e 1930 cm <sup>-1</sup> (vibrações de C=O em 1792 cm <sup>-1</sup> ) .....	83
Figura 34: Ajustes dos espectros de FTIR dos ciclocarbonatos CR15a, CR15b e CR15o obtidos com o <i>software</i> WinSpec entre 1440 e 1600 cm <sup>-1</sup> (pico de referência em 1510 cm <sup>-1</sup> ) .....	83
Figura 35: Espectros de FTIR de ciclocarbonatos a 100 °C, 2 atm, em função do tempo de síntese: 10 min, 20 min, 30 min, 1 h e 7 h .....	88
Figura 36: Rendimento da síntese de ciclocarbonato (100 °C, 2 atm, TEBA e agitação mecânica lenta) obtidos a partir dos espectro de FTIR e do estudo de consumo de CO <sub>2</sub> .....	88
Figura 37: Espectro de RMN da resina epóxi DER331, mostrando a região característica dos picos dos hidrogênios do carbono quiral do anel epóxido e dos CH <sub>2</sub> vizinhos a ele .....	89

Figura 38: Espectro de RMN do ciclocarbonato sintetizado a 120 °C, 2 atm, com TEBA e agitação mecânica, por 4 h, mostrando os picos dos hidrogênios do carbono quiral do ciclocarbonato e dos CH <sub>2</sub> vizinhos, e a ausência dos picos na região característica dos hidrogênios do oxirano .....	90
Figura 39: Espectros de FTIR de ciclocarbonatos sintetizados a 100 °C, 120 °C e 140 °C, 2 atm de pressão, agitação mecânica vigorosa, utilizando TEBA e resinato de zinco como catalisadores e tempo de síntese de 20 min .....	91
Figura 40: Espectros de FTIR de ciclocarbonatos (120 °C, 1 h, agitação mecânica vigorosa), com pressão positiva de CO <sub>2</sub> (2 atm) e sem pressão positiva (pressão atmosférica) .....	92
Figura 41: Espectros de FTIR dos ciclocarbonatos (120 °C, 2 atm, 1 h, gaseificação por borbulhamento, com TEBA e resinato de zinco) mostrando o rendimento das sínteses com aquecimento convencional e por microondas .	93
Figura 42: Espectro de RMN do ciclocarbonato sintetizado a 120 °C, 2 atm, 4 h, com TEBA e resinato de zinco, agitação magnética e aquecimento por radiação de microondas .....	94
Figura 43: Espectros de FTIR dos ciclocarbonatos (120 °C, 2 atm e 1 h de síntese, TEBA) com gaseificação por difusão na interface, agitação mecânica lenta, agitação mecânica vigorosa e borbulhamento de CO <sub>2</sub> .....	95
Figura 44: Espectros de FTIR dos ciclocarbonatos (120 °C, 2 atm, 1 h, agitação mecânica vigorosa) com e sem a utilização do co-catalisador resinato de zinco, mostrando o rendimento obtido em cada caso .....	96
Figura 45: Espectro de RMN <sup>1</sup> H do ciclocarbonato sintetizado a partir da resina EpoxiGlass, a 120 °C, 2 atm, por 2,5 h, agitação mecânica vigorosa, com TEBA como catalisador, sem co-catalisador .....	97

Figura 46: Espectro de FTIR dos poliuretanos sintetizados a partir do ciclocarbonato CR4c e 1,3 diaminopropano. PU1a (120°C, 12h). PU1b (120°C, 18h) .....	99
Figura 47: Espectro de FTIR dos poliuretanos sintetizados a partir do ciclocarbonato CR4c e 1,3 fenilenodiamina. PU2a (120°C, 12h). PU2b (120°C, 132h) .....	100
Figura 48: Espectro de RMN $^1\text{H}$ do poliuretano PU6c .....	101
Figura 49: Espectro de COSY $^1\text{H}$ x $^1\text{H}$ do poliuretano PU6c .....	102
Figura 50: Espectro de RMN $^1\text{H}$ do poliuretano PU12b .....	104
Figura 51: Espectro de COSY (CORrelated SpectroscopY) $^1\text{H}$ x $^1\text{H}$ do poliuretano PU12b .....	105
Figura 52: Espectro de HSQC ( <i>Heteronuclear Single Quantum Coherence</i> ) do poliuretano PU12b .....	106
Figura 53: Espectro de HMBC ( <i>Heteronuclear Multiple Bond Coherence</i> ) do poliuretano PU12b .....	107
Figura 54: Estrutura química do poliuretano PU12b mostrando o grupo lateral à cadeia –OH ligado ao C <sub>8</sub> .....	109
Figura 55: Comprimentos das ligações químicas do ciclocarbonato calculadas por método <i>ab initio</i> [119] .....	109
Figura 56: Estrutura química do poliuretano PU12b mostrando –CH <sub>2</sub> –OH como grupo lateral à cadeia ligado ao C <sub>8</sub> .....	110

# SUMÁRIO

<b>RESUMO .....</b>	<b>3</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>4</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS .....</b>	<b>5</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS .....</b>	<b>6</b>
<b>SUMÁRIO .....</b>	<b>11</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
1.1. QUÍMICA VERDE .....	14
1.1.1. EMISSÕES DE CO <sub>2</sub> NA ATMOSFERA .....	16
1.1.1.1. EFEITO ESTUFA .....	19
1.1.2. ISOCIANATOS COMERCIAIS .....	21
1.2. CICLOCARBONATOS .....	27
1.2.1. FORMAÇÃO DOS CICLOCARBONATOS .....	27
1.2.2. REATOR PARA SÍNTESE DE CICLOCARBONATOS .....	29
1.2.3. REATIVIDADE DOS CICLOCARBONATOS .....	31
1.3. POLIURETANOS .....	32
1.3.1. POLIURETANOS CONVENCIONAIS .....	32
1.3.2. POLIURETANOS SEM ISOCIANATO .....	35
1.3.2.1. RECURSOS RENOVÁVEIS .....	36
1.4. AQUECIMENTO POR MICROONDAS .....	38
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>45</b>

<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>46</b>
3.1. REATOR DE SÍNTESE .....	47
3.1.1. GASEIFICAÇÃO POR CO <sub>2</sub> .....	49
3.1.1. AQUECIMENTO POR MICROONDAS .....	51
3.2. CATALISADORES E CO-CATALISADORES .....	54
3.3. SÍNTESE DE CICLOCARBONATOS .....	54
3.4. SÍNTESE DE POLIURETANOS .....	56
3.5. AJUSTES DE CURVAS TEÓRICAS AOS ESPECTROS DE FTIR .....	57
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>60</b>
4.1. CO-CATALISADOR .....	60
4.2. CICLOCARBONATOS .....	61
4.2.1. ESTRUTURA QUÍMICA .....	62
4.2.2. SUBPRODUTOS .....	68
4.2.3. VELOCIDADE DE REAÇÃO .....	72
4.2.3.1. CONSUMO DE CO <sub>2</sub> .....	72
4.2.3.2. CINÉTICA DA REAÇÃO .....	76
4.2.4. RENDIMENTO .....	78
4.2.5. PARÂMETROS AVALIADOS .....	87
4.2.5.1. TEMPO DE SÍNTESE .....	87
4.2.5.2. TEMPERATURA .....	90
4.2.5.3. PRESSÃO .....	92
4.2.5.4. AQUECIMENTO .....	92
4.2.5.5. GASEIFICAÇÃO .....	94
4.2.5.6. CO-CATALISADOR .....	96

4.3. POLIURETANOS .....	97
4.3.1. ESTRUTURA QUÍMICA .....	98
4.3.1.1. CARACTERIZAÇÃO POR FTIR .....	98
4.3.1.2. CARACTERIZAÇÃO POR RMN .....	101
4.3.2. ABERTURA DO ANEL CICLOCARBONATO .....	109
<b>5. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>111</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>113</b>

# 1 INTRODUÇÃO

---

Serão discutidas neste trabalho alternativas para produção de poliuretanos por processos que envolvem a utilização de ciclocarbonatos, com a fixação de CO<sub>2</sub> em um material polimérico.

Neste contexto, este trabalho buscou contribuir com melhorias no processo de obtenção de NIPU. Para isto, foram propostas alternativas para otimização da reação de formação de ciclocarbonatos, através da utilização de sistemas de gaseificação para promover a maximização da área superficial de contato entre os reagentes e de um sistema de aquecimento por radiação de microondas.

Desta forma, foi possível a análise detalhada da taxa de conversão de resina epóxi em ciclocarbonatos em função dos parâmetros de síntese sem a ocorrência de subprodutos indesejáveis.

## 1.1. QUÍMICA VERDE

No âmbito de um crescimento sustentável consciente, a química verde se destaca no desenvolvimento de produtos e processos seguros para a biosfera da Terra.

O desenvolvimento sustentável tenta prover formas para satisfazer as necessidades da sociedade preservando a biodiversidade e os ecossistemas naturais, sem comprometer a capacidade das próximas gerações em suprir suas necessidades [1].

Este conceito surgiu através do Relatório Brundtland - Nosso Futuro Comum (1987) realizado por uma comissão internacional liderada pela Primeira Ministra da Noruega

Go Brundtland. O relatório teve repercussão mundial e estimulou a Organização das Nações Unidas (ONU) a organizar a maior reunião de chefes de Estado da história, a Conferência das Nações Unidas sobre Ambiente e Desenvolvimento, UNCED-92 (Rio-92) [2].

Atualmente, a sustentabilidade é um conceito sistêmico e busca uma perspectiva de ação holística (abrangendo todas as atividades humanas) que relaciona o homem, a natureza e o universo, tendo como referência que os recursos naturais se esgotam e que o principal responsável pela sua degradação é o ser humano [3].

Neste contexto, a sustentabilidade deve alcançar as esferas econômica, social e ambiental sendo auxiliada por diversos setores, como o político, o educacional, o gerencial, o científico-tecnológico entre outros.

Em relação ao avanço científico-tecnológico, existe uma busca incessante por produtos mais seguros e menos tóxicos para o ser humano e toda a biosfera, assim como por processos produtivos menos agressivos para o meio ambiente, menos poluentes e mais eficientes, com aproveitamento máximo dos fatores de produção (recursos naturais, mão-de-obra e energia).

O ritmo de incorporação de ecotecnologias dependerá do preço dos recursos naturais e da efetividade das políticas de controle, mas também da capacitação de empresas e do ramo industrial em relação à dinâmica de inovações tecnológicas e financeiras necessárias à implementação da nova atividade [4].

Desta forma, a atuação da química verde é determinante no processo de transformação das sociedades com a inclusão de novas tecnologias sustentáveis. Neste trabalho, propõe-se uma nova ecotecnologia para produção de polímeros com menor toxicidade para aplicações específicas por meio de um processo seguro e não poluente, com a eliminação do uso de isocianatos tóxicos e com a fixação de CO<sub>2</sub>, um dos gases causadores do efeito estufa.

### 1.1.1. EMISSÕES DE CO<sub>2</sub> NA ATMOSFERA

O dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) é a mais importante emissão antrópica de gases do efeito estufa (GEE). Suas emissões mundiais anuais cresceram 80% de 1970 a 2004, passando de 21 para 38 bilhões de toneladas de CO<sub>2</sub>, o que representa 77% das emissões antrópicas totais de GEE (2004) [5].

No Brasil, as emissões antrópicas líquidas são modestas e ficaram próximas a 1,01 bilhões de toneladas de CO<sub>2</sub> em 1994. Entre 1990 e 1994, as emissões totais de CO<sub>2</sub> brasileiras aumentaram em 5% [7, 8].

As emissões de CO<sub>2</sub> resultam de diversas atividades. Nos países desenvolvidos, a principal fonte de emissão é o uso energético de combustíveis fósseis. Outras fontes de emissão importantes nesses países são os processos industriais de produção de cimento, cal, barrilha, amônia e alumínio, bem como a incineração de lixo. [7, 9].

Diferentemente dos países industrializados, no Brasil, o setor energético mostra emissões ainda modestas. A maior parcela das emissões líquidas estimadas de CO<sub>2</sub> (75%) é proveniente da mudança no uso da terra, em particular da conversão de florestas para uso agropecuário. Em função da elevada participação de energia renovável na matriz energética brasileira, pela geração de eletricidade a partir de hidrelétricas, pelo uso de álcool no transporte, bagaço de cana-de-açúcar e carvão vegetal nas indústrias, a parcela das emissões de CO<sub>2</sub> pelo uso de combustíveis fósseis é relativamente pequena [7].

Recentemente, foram divulgados os resultados preliminares do Segundo Inventário Brasileiro das Emissões e Remoções Antrópicas de Gases de Efeito Estufa [8]. O novo inventário indica as emissões e remoções de GEE no período de 1990 a 2005 para os setores inventariados seguindo a estrutura sugerida pelo *Intergovernmental Panel on Climate Change* – IPCC.

Neste período houve o aumento das emissões de GEE em todos os setores, porém a proporção relativa das emissões entre os setores pouco variou. Entre 1990 e 2005, a emissão CO<sub>2</sub> aumentou 69%, de CH<sub>4</sub> aumentou 45% e de N<sub>2</sub>O aumentou 48% [8].

Considerando a importância relativa dos gases de efeito estufa em relação ao Potencial de Aquecimento Global é possível agregar todas as emissões em quantidades de dióxido de carbono equivalentes (CO<sub>2</sub> eq). Isto permite a comparação das emissões de GEE de acordo com os setores inventariados, conforme apresentado na Tabela 1.

A preocupação com as emissões de gás carbônico se reflete também nos investimentos em projetos para sua redução. O Brasil possui 5.414 projetos em implementação dentro do Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL - estabelecido pelo Protocolo de Quioto), a maior parte dos projetos é no setor energético para redução de emissão de gás carbônico, sendo que 48,8% deles são aplicados em energia renovável [9].

Tabela 1: Emissões e remoções antrópicas de gases de efeito estufa [8].

Setores	1990	2005	Variação 1990/2005 (%)
	Gg de CO <sub>2</sub> eq (%)		
Energia	214.922 (15,8)	362.032 (16,5)	68
Processos Industriais	26.686 (2,0)	37.097 (1,7)	39
Agricultura	342.073 (25,2)	480.945 (21,9)	41
Mudança de Uso da Terra e Florestas	746.429 (55,0)	1.267.889 (57,7)	70
Tratamento de Resíduos	27.661 (2,0)	48.945 (2,2)	77
Total	1.357.770 (100)	2.196.908 (100)	62

Alternativas, como o armazenamento e a fixação de  $\text{CO}_2$ , podem ser utilizadas para redução das emissões para atmosfera. O gás carbônico gerado (combustíveis fósseis e energia de biomassa) pode ser captado, comprimido, transportado e armazenado em formações geológicas, no oceano ou utilizado em processos industriais, como é sugerido na Figura 1 [9].

As tecnologias para a captação e armazenamento de  $\text{CO}_2$  ainda não estão completamente desenvolvidas. Os armazenamentos oceânicos (dissolução ou criação de lagos de  $\text{CO}_2$ ) se encontram em fase de investigação. Os armazenamentos geológicos e os processos de captação são economicamente viáveis em condições específicas (há boa compreensão da tecnologia e pode ser usada em determinadas aplicações comerciais).

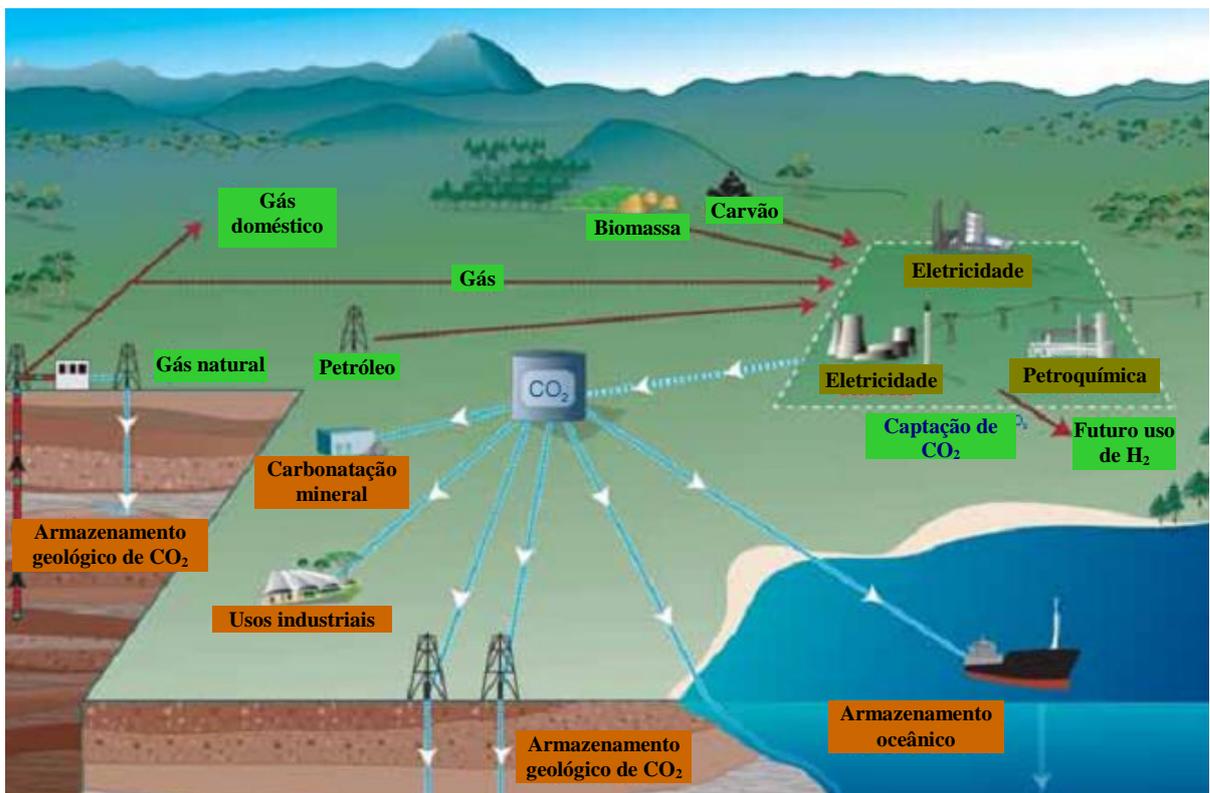


Figura 1: Diagrama esquemático dos possíveis sistemas de Captação e Armazenamento de  $\text{CO}_2$  (CAC) [9].

Apesar dos esforços na implementação de tecnologias para o armazenamento ou fixação de CO<sub>2</sub>, os exemplos de utilização em escala comercial ainda se restringem aos usos industriais [9]. Cada vez mais, buscam-se processos, atividades ou mecanismos que removam da atmosfera gases de efeito estufa ou reduzam sua emissão. Neste caminho, a produção de poliuretanos sem isocianato (NIPU) torna-se um processo promissor para promover a fixação de CO<sub>2</sub> em um material polimérico.

No Brasil, a indústria de fixação CO<sub>2</sub> pode contar com uma excelente fonte de gás carbônico, de fácil captação e com grande pureza: o CO<sub>2</sub> liberado na fermentação do bioetanol.

Cada molécula de sacarose quebrada na fermentação do caldo da cana-de-açúcar produz quantidades equimolares de álcool etílico e de CO<sub>2</sub>, ou seja, para cada tonelada de álcool produzida, é gerada 0,96 tonelada de CO<sub>2</sub>.

Segundo a CONAB (Companhia Nacional de Abastecimento), o Brasil produziu 26,6 bilhões de litros de álcool na safra 2008/2009, o que gerou a liberação de 20 milhões de toneladas de CO<sub>2</sub> que poderiam ser utilizadas na produção de polímeros verdes [10].

#### **1.1.1.1. EFEITO ESTUFA**

A grande importância dada às emissões, formas de redução, ao armazenamento e à utilização do CO<sub>2</sub> se deve aos registros do constante aquecimento do planeta (Figura 2) devido ao efeito estufa. Nos doze anos entre 1995-2006, onze deles estiveram entre os mais quentes registrados na superfície terrestre desde 1850 [5].

O aumento no nível do mar concorda com esse aquecimento. O nível dos oceanos vem aumentando em média 1,8 [entre 1,3 e 2,3] mm/ano (desde 1961) e 3,1 [entre 2,4 e 3,8] mm/ano (desde 1993), devido à dilatação térmica e ao degelo das calotas polares [5].

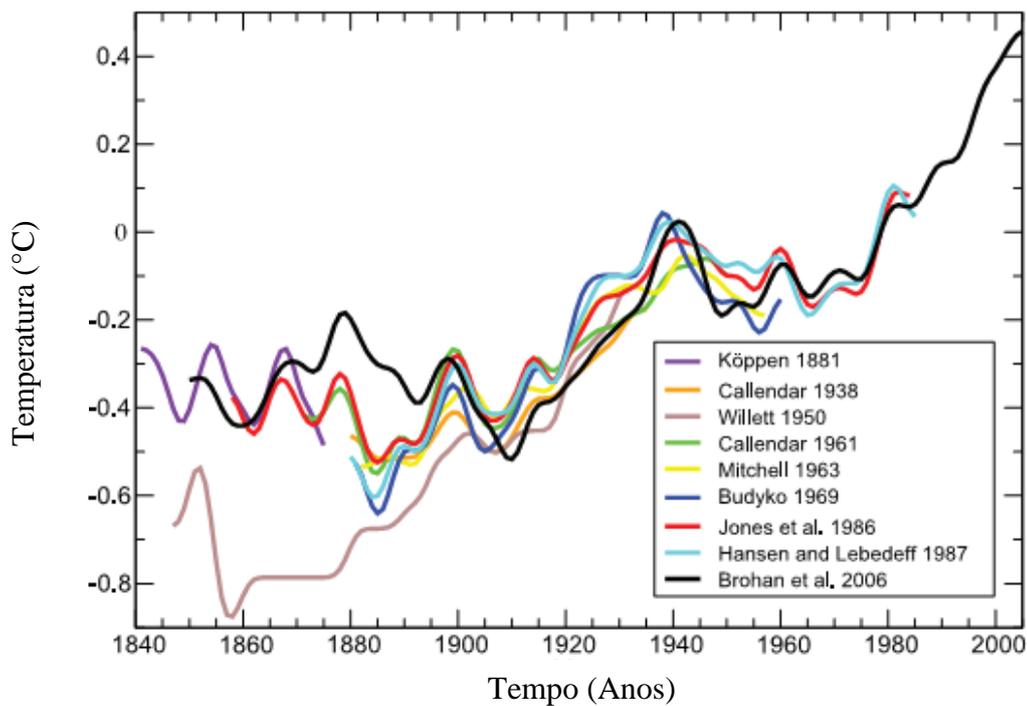


Figura 2: Registros publicados da mudança de temperatura na superfície terrestre. Köppen (1881) - trópicos e latitudes temperadas. Callendar (1938) - global usando estações terrestres. Willett (1950) – global, estações terrestres. Callendar (1961) 60° N a 60° S utilizando estações terrestres. Mitchell (1963) – global com estações terrestres. Budyko (1969) - no Hemisfério Norte com estações terrestres e relatórios de navios. Jones et al. (1986) - global com estações terrestres. Hansen e Lebedeff (1987) – global com estações terrestres. Bröhan et al. (2006) a temperatura do ar global na terra e os dados de temperatura da superfície do mar. Os dados foram ajustados para a média dos últimos 30 anos de Bröhan et al. [11].

Este processo de aquecimento global é devido ao aumento do bloqueio de parte da energia solar refletida pela Terra na forma de radiação infravermelha. Isto ocorre em consequência do aumento na concentração de alguns gases de efeito estufa presentes na atmosfera terrestre, como CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>O e de outros produzidos pelo homem, tais como clorofluorcarbonos (CFC), hidrofluorcarbonos (HFC), hidrofluorclorocarbonos (HCFC), perfluorcarbonos (PFC) e hexafluoreto de enxofre (SF) [7].

Por isso, se faz necessária a implementação e/ou aprimoramento de políticas e medidas de redução das emissões de GEE. A definição de metas quantitativas de emissões de GEE (metas para o segundo período do Protocolo de Quioto) ainda não foi completamente estabelecida até a última Conferência das Partes (COP-15), da ONU, realizada em dezembro de 2009, em Copenhague, Dinamarca [12].

### **1.1.2. ISOCIANATOS COMERCIAIS**

Processos e materiais que estão envolvidos em efeitos ambientais negativos estão sob revisões severas. Cada vez mais, soluções alternativas ecologicamente seguras são demandadas [13].

Os isocianatos comercialmente utilizados como reagentes na produção de poliuretanos apresentam grandes desvantagens quando sua toxicidade é considerada: processo de obtenção tóxico (nitração, hidrogenação e fosgenação), cuidados na manipulação do isocianato utilizado na polimerização e a grande preocupação com o isocianato residual presente no polímero.

Wurtz foi o primeiro a sintetizar isocianatos pela reação de dietilsulfato e cianeto de potássio, em 1848. Embora existam vários métodos de obtenção de isocianatos, a

síntese através de fosgenação de aminas (mencionada pela primeira vez por Hentschel em 1884) é atualmente o método de maior importância industrial, apesar dos perigos que envolvem o processo devido à utilização do fosgênio (gás tóxico, sufocante e corrosivo) [14].

A maioria dos poliuretanos encontrados no mercado é obtida a partir de dois principais isocianatos: o 2,4 diisocianato de 1-metil benzeno (TDI) (Figura 3) e o 1,1 metileno bis (4 isocianato benzeno) (MDI) (Figura 4) [15].

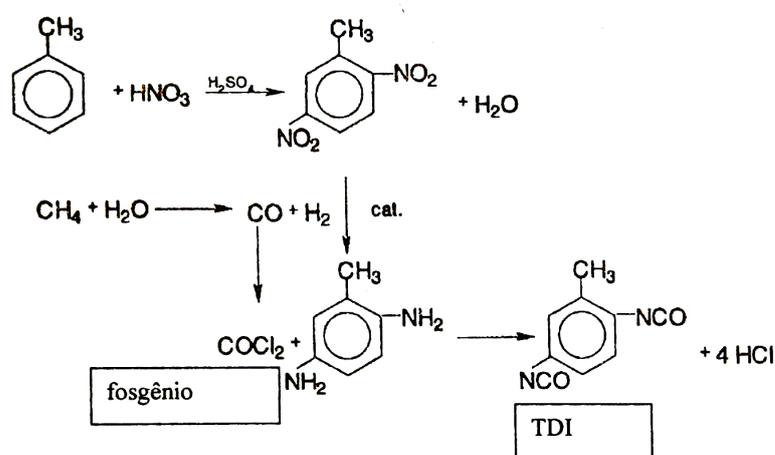


Figura 3: Esquema mostrando o processo de obtenção do **TDI** [15].

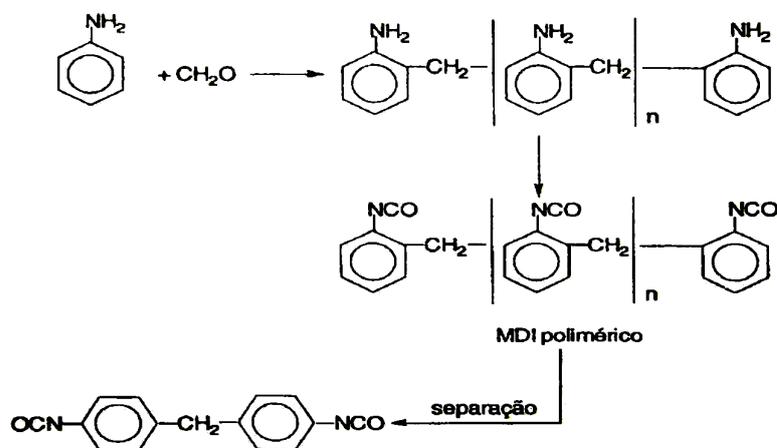
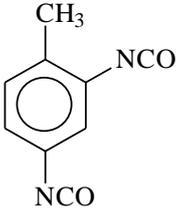
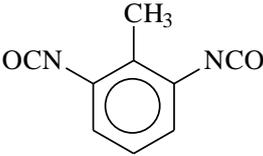


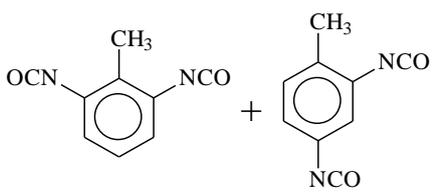
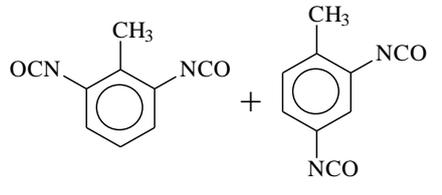
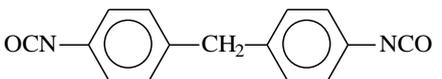
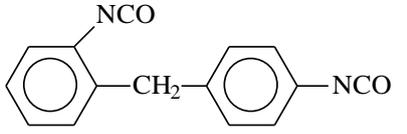
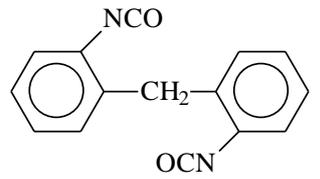
Figura 4: Esquema mostrando o processo de obtenção do **MDI** [15].

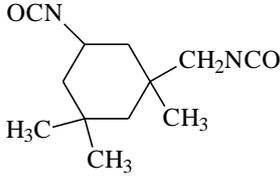
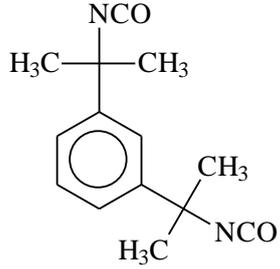
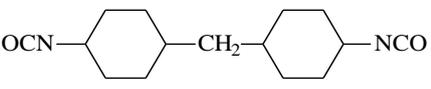
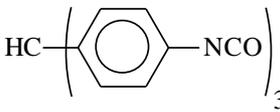
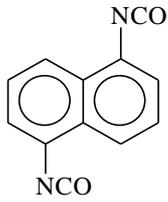
Os isocianatos mais utilizados comercialmente estão apresentados na Tabela 2. Os principais fornecedores são: TDI (Arinos, Basf, Brazmo, Dow e Huntsman), MDI (Arinos, Basf, Bayer, Brazmo, Dow e Huntsman), isocianatos alifáticos (BASF, Brazmo, Rhodia e UPChem), isocianatos bloqueados (BASF, Brazmo e RheinChemie), isocianatos modificados (BASF, Brazmo e Huntsman) e prepolímeros (Autotravi, BASF, Brazmo, Chemtura, Huntsman) [14].

Mais de 95% dos isocianatos disponíveis comercialmente são aromáticos, à base dos diferentes tipos de MDI (66% dos isocianatos) e TDI (31% dos isocianatos) existentes. Porém, quando a manutenção da cor é preponderante (em tintas, revestimentos e adesivos) são utilizados isocianatos alifáticos ou modificados, como o hexametileno diisocianato (HDI), o isoforona diisocianato (IPDI) e o dicitlohexilmetano diisocianato (HMDI), devido à tendência ao amarelecimento dos isocianatos aromáticos [14].

Tabela 2: Nomes comercial e científico, fórmulas molecular e estrutural e massa molecular dos principais isocianatos utilizados comercialmente [14].

<b>Nome Comercial / Científico</b>	<b>Fórmula Molecular</b>	<b>Fórmula Estrutural</b>	<b>Massa Molecular</b>
2,4-tolueno diisocianato (TDI)/ 2,4-diisocianato de 1-metil-benzeno	$C_9H_6O_2N_2$		174,2
2,6-tolueno diisocianato (TDI) / 2,6-diisocianato de 1-metil-benzeno	$C_9H_6O_2N_2$		174,2

Tolueno diisocianato mistura 2,4:2,6 = 65:35 (TDI-65/35)	$C_9H_6O_2N_2$		174,2
Tolueno diisocianato mistura 2,4:2,6 = 80:20 (TDI-80/20)	$C_9H_6O_2N_2$		174,2
4,4'-difenil metano diisocianato (MDI)/1,1'- metileno bis (4- isocianato benzeno)	$C_{15}H_{10}O_2N_2$		250,3
2,4'-difenil metano diisocianato (MDI) / 1-isocianato-2-(4- isocianato fenil) metilbenzeno	$C_{15}H_{10}O_2N_2$		250,3
2,2'-difenil metano diisocianato (MDI)/1,1'- metileno bis (2- isocianato benzeno)	$C_{15}H_{10}O_2N_2$		250,3
Hexametileno diisocianato (HDI)/1,6- diisocianato hexano	$C_8H_{12}O_2N_2$	$OCN-(CH_2)_6-NCO$	168,2

<p>Isoforona diisocianato (IPDI)/5- isocianato-1- (metilisocianato)- 1,3,3'- trimetil ciclohexano</p>	$C_{12}H_{18}O_2N_2$		<p>222,3</p>
<p>Meta- tetrametilxileno diisocianato (TMXDI) / bis (isocianato-1- metil- 1-etil)-1,3- benzeno</p>	$C_{14}H_{16}N_2O_2$		<p>244,3</p>
<p>4,4'- dicrolohexilmetano diisocianato (HMDI)/1,1'- metileno-bis(4- isocianato ciclohexano)</p>	$C_{15}H_{22}O_2N_2$		<p>262,3</p>
<p>Trifenilmetano- 4,4',4''- triisocianato/1,1',1''- metilenotris (4 isocianato benzeno)</p>	$C_{22}H_{13}O_3N_3$		<p>367,4</p>
<p>Naftaleno 1,5- diisocianato (NDI)/1,5 diisocianato naftaleno</p>	$C_{12}H_6O_2N_2$		<p>210,2</p>



da população em teste) para MXDA é de 20 a 40 vezes menor que para o MDI. A menor concentração tóxica publicada de MDI é 130 ppb/30min [13].

## **1.2. CICLOCARBONATOS**

Atualmente os ciclocarbonatos recebem atenção por utilizar dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) na sua formação, devido à busca por processos de fixação de  $\text{CO}_2$  em produtos orgânicos de utilização industrial. Uma grande variedade de catalisadores desde bi-funcionais, homogêneos ancorados em polímeros, complexos de antimônio, óxidos mistos de Mg-Al e zeólitas básicas vêm sendo estudados para esse processo [17 e 18].

Dentre os ciclocarbonatos, os polifuncionais se destacam devido sua utilização potencial na preparação de poliuretanos “verdes”, sem isocianatos, livre de poros e com possibilidade de se controlar e/o melhorar propriedades específicas como: brilho, dureza, flexibilidade, resistência à radiação ultravioleta, à abrasão e à umidade [13, 16, 19 - 22].

### **1.2.1. FORMAÇÃO DOS CICLOCARBONATOS**

A formação de ciclocarbonatos ocorre pela reação de dióxido de carbono com epóxidos. Esta reação pode ocorrer com diferentes catalisadores: homogêneos que promovem a abertura do anel epóxido ou heterogêneos pela adsorção de  $\text{CO}_2$  na superfície de um óxido metálico permitindo a reação do epóxido com a superfície carbonatada [18]. A formação de ciclocarbonatos polifuncionais para produção de poliuretanos é relatada com a utilização de



### 1.2.2. REATOR PARA SÍNTESE DE CICLOCARBONATOS

Como a formação de ciclocarbonatos envolve a reação entre líquido e gás, a otimização do processo envolve, além dos parâmetros cinéticos da reação (pressão e temperatura) e eficiência do catalisador, a maximização da área superficial de contato entre os reagentes.

Por isto o reator de síntese apresenta papel fundamental no rendimento da reação de formação de ciclocarbonatos. Muitas patentes descrevem a síntese de ciclocarbonatos e os reatores utilizados: US5175231, US4758615, US5340889, WO2003028644, US5817838, US5153333 e US6407198. Mostrando o emprego de diferentes pressões e temperaturas (acima de 6 atm e 100 °C), diferentes reagentes, catalisadores e reatores [16].

Os reatores descritos visam sempre a utilização de pressões e temperaturas mais baixas somado ao aumento do rendimento e à diminuição no tempo de síntese.

Os reatores buscam promover uma melhor incorporação de CO<sub>2</sub> na resina epóxi através de agitação vigorosa ou sínteses em cascata que permitem o gás carbônico passar sucessivamente pela resina líquida.

A Figura 7 mostra um exemplo de reator de síntese de ciclocarbonatos que utiliza uma turbina como dispositivo de mistura, no qual o gás reagente é injetado diretamente na massa reativa através dos orifícios das pás rotativas.

O método acumula o gás na câmara do reator e promove sua recirculação dentro da massa reacional, saturando a resina epóxi com CO<sub>2</sub> e permitindo uma maior velocidade de absorção do gás (2,4 g.min<sup>-1</sup>) [22].

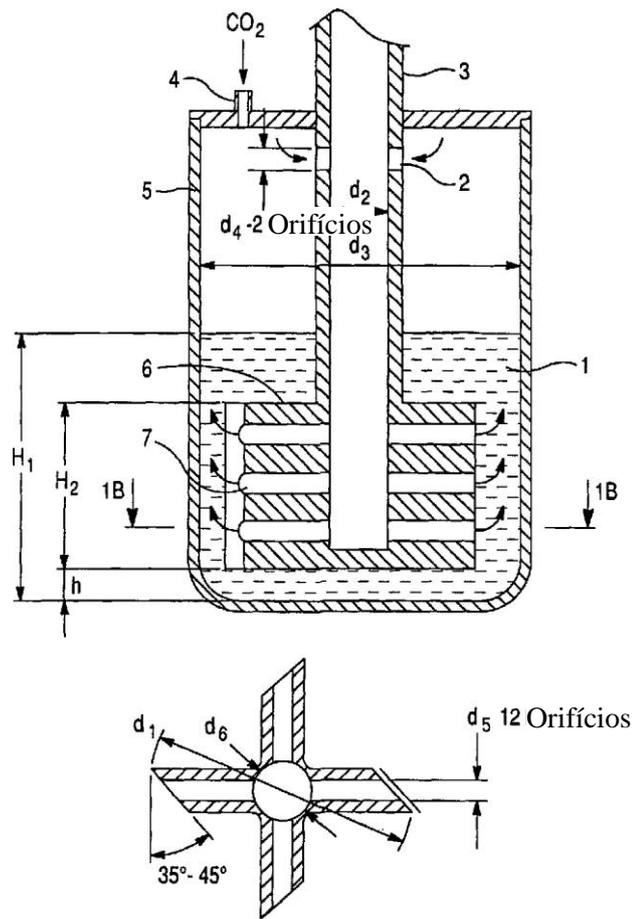


Figura 7: Representação esquemática de reator com dispositivo de mistura através de turbina e secção transversal da pá da turbina de mistura. Os números indicam: 1) massa reativa; 2) orifícios de entrada de  $\text{CO}_2$ ; 3) haste oca; 4) entrada dos reagentes; 5) recipiente reator; 6) rotor e 7) saída de  $\text{CO}_2$  [22].

Desta forma, a síntese pode ser realizada em baixas pressões e temperaturas, curto período de tempo, sem reações paralelas e sem geração de subprodutos (DER-324, 8 bar, 120 °C, 45 min, conversão de 99% e brometo de tetrabutílamônio como catalisador) [22].

### 1.2.3. REATIVIDADE DOS CICLOCARBONATOS

Os carbonatos cíclicos reagem com ácidos carboxílicos para formar 2-hidroxiethyl éster ou bis(2-hidroxiethyl) tereftalato (um dos monômeros do poli(etileno tereftalato) – PET); são usados para converter aminas primárias e secundárias em uretanos e uréias; podem ser polimerizados para formação de poli(éter carbonato) ou mesmo hidrolisados gerando dióis, possibilitando dezenas de aplicações específicas [24]. O interesse deste trabalho está na reação com a amina gerando um grupo uretano, conforme descrito a seguir.

A reação com a amina apresenta grande seletividade química [25]. O primeiro estágio da reação do grupo ciclocarbonato com a amina ocorre com o ataque nucleofílico da amina à carbonila do alquil carbonato resultando na formação do intermediário tetraédrico. Uma segunda molécula de amina desprotona o intermediário tetraédrico que possui caráter iônico bipolar [13].

Em seguida, a ligação C–O é quebrada, favorecida pela alta densidade eletrônica do átomo de nitrogênio, e o íon alcóxido se transforma rapidamente no produto da reação.

Quando a reação ocorre num solvente doador de prótons, o estágio limitante é a desprotonação. Nesse caso, o primeiro estágio ocorre relativamente rápido, devido ao aumento da carga positiva parcial da carbonila resultado da formação das ligações de hidrogênio entre moléculas do solvente e os átomos de oxigênio do anel.

Em solvente não doador de prótons, o estágio limitante da reação é o ataque nucleofílico da amina à carbonila do anel. Nessa etapa, as moléculas do solvente não são capazes de formar ligações de hidrogênio que favorecem o primeiro estágio.

Quanto ao local de abertura do anel do ciclocarbonato, a porcentagem dos produtos isoméricos depende do efeito indutivo do substituinte do ciclocarbonato e do volume dos grupos alquila ou arila da amina primária.

A presença de substituintes doadores de elétrons no carbonato de alquila resulta na diminuição da carga positiva parcial do carbono da carbonila. Isso resulta na queda da reatividade do ciclocarbonato. Substituintes receptores de elétrons aumentam a eletrofilicidade do carbono da carbonila favorecendo o ataque da amina [13, 21, 26].

### **1.3. POLIURETANOS**

#### **1.3.1. POLIURETANOS CONVENCIONAIS**

Os poliuretanos (PU) foram sintetizados inicialmente em 1937 por Otto Bayer e colaboradores [16], através da polimerização por etapas de isocianatos com polióis [14]. A polimerização ocorre com isocianatos (di ou poli funcionais, aromáticos ou alifáticos) e polióis com funcionalidade maior ou igual a dois.

Os poliuretanos são uma classe de polímeros bastante versátil, podendo se apresentar como um termoplástico, termofixo, elastômero, fibra ou filme, na forma expandida ou não, dependendo da estrutura química e da funcionalidade dos reagentes empregados na formulação do polímero. Sua cadeia polimérica é caracterizada pela presença da unidade repetitiva apresentada na Figura 8.

O grande número de monômeros diferentes disponíveis para a produção dos poliuretanos permite uma excepcional combinação de propriedades físicas e químicas

resultando em uma ampla gama de aplicações (revestimentos, tintas, selantes, espumas e borrachas rígidas e flexíveis, adesivos entre outros [14, 32 - 37].

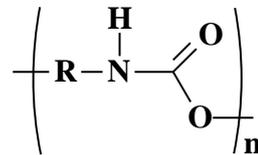


Figura 8: Estrutura característica dos poliuretanos.

Normalmente, os polióis com massa molecular média entre 1.000 e 6.000 e funcionalidade média entre 1,8 e 3,0 originam espumas flexíveis e elastômeros. Polióis de cadeia curta (< 1.000) e alta funcionalidade média (3 a 12) produzem cadeias rígidas com alto teor de ligações cruzadas e são usados em espumas rígidas e tintas de alto desempenho.

Os polióis poliésteres foram os primeiros usados no início do desenvolvimento dos poliuretanos. No mercado de PU são utilizados quatro tipos principais de polióis poliésteres: polióis poliéster alifáticos (poliadipatos) lineares ou ligeiramente ramificados; polióis poliésteres aromáticos de baixo peso molecular, usados em espumas rígidas; policaprolactonas e polióis policarbonatos [14].

As aplicações de poliuretanos convencionais têm aumentado significativamente em comparação a outros termofixos devido, principalmente, as suas boas propriedades mecânicas, porém, são porosos, com alta susceptibilidade à hidrólise e usam componentes tóxicos na sua fabricação (isocianatos) [19].

O consumo mundial de PU teve um crescimento de 10 milhões de toneladas em 2000 para cerca de 13,6 milhões de toneladas em 2005, com previsão de 16 milhões de toneladas, em 2010 (Tabela 3). Entre 2000 e 2005, a taxa média global anual de crescimento

foi de 6,7%, com previsão de 4,2%, entre 2005 e 2010. Atualmente, o PU ocupa a sexta posição, com cerca de 5% do mercado de plásticos mais vendidos no mundo [14].

Tabela 3: Demanda mundial de PU por região e por produto (1.000 t) - previsão para 2005 e 2010 [14].

<b>Região</b>	<b>2000</b>	<b>2005</b>	<b>2010</b>
America do Norte	2.946	3.745	4.114
América do Sul	475	470	568
Oriente Médio e África	491	796	1.175
Ásia Pacífico	1.143	1.932	2.300
China	1.679	2.910	4.300
Europa Ocidental	2.831	3.295	3.626
Europa Oriental	356	602	825
<b>TOTAL</b>	<b>9.923</b>	<b>13.752</b>	<b>16.907</b>

<b>Produtos</b>	<b>2000</b>	<b>2005</b>	<b>2010</b>
Espumas flexíveis	3.672	4.944	5.942
Espumas rígidas	2.290	3.423	4.419
CASE	3.485	4.792	5.877
Ligantes	476	592	669
<b>TOTAL</b>	<b>9.923</b>	<b>13.752</b>	<b>16.907</b>

A estrutura molecular do PU pode variar desde os polímeros rígidos reticulados (com alto teor de ligações cruzadas) até os elastoméricos de cadeia linear e flexível.

O PU flexível (elastômeros e espumas flexíveis) possui estrutura segmentada constituída de longas cadeias flexíveis (provenientes dos polióis) unidas por segmentos aromáticos rígidos de poliuretano e poliuréia. Os segmentos rígidos, especialmente os de poliuréia, formam ligações secundárias fortes e tendem a se aglomerar em domínios. As características do PU dependem grandemente das ligações de hidrogênio entre os grupos polares da cadeia polimérica (intermolecular), principalmente entre os grupos N-H e as carbonilas presentes nas estruturas da uréia e uretano [14].

### **1.3.2. POLIURETANOS SEM ISOCIANATO**

Os poliuretanos sem isocianato (NIPU) termoplásticos ou termofixos (com ligação cruzada) são obtidos a partir dos ciclocarbonatos sintetizados através de precursores epóxis correspondentes.

A reação de CO<sub>2</sub> com diferentes resinas epóxi produz ciclocarbonatos di ou poli funcionais, promovendo a fixação de CO<sub>2</sub> [39]. Os poliuretanos sem uso de isocianato são obtidos pelo ataque nucleofílico de amins primárias aos carbonatos cíclicos [16].

A utilização de uma rota alternativa para a obtenção de NIPU apresenta três principais vantagens em relação aos poliuretanos convencionais: processo de fabricação seguro, fixação de CO<sub>2</sub> em um material polimérico e a produção de um polímero com maior valor agregado.

O processo de obtenção de NIPU é seguro, menos tóxico e menos poluente por substituir os isocianatos tóxicos na produção do PU, eliminar o isocianato residual nos polímeros e não utilizar o processo de fosgenação (processo tóxico de produção do isocianato) [13, 16, 19, 21].

A utilização de CO<sub>2</sub> (insumo relativamente barato e renovável) para produção de NIPU é bastante atraente, uma vez que atualmente esse gás é um importante poluente atmosférico, cuja emissão descontrolada é a principal causadora do efeito estufa. Desta forma, a diminuição de sua emissão assim como métodos eficientes para sua fixação tem sido requerido pelas sociedades atuais. [40, 41].

As propriedades do NIPU em relação ao PU convencional se destacam por ser um produto livre de poros, com baixa susceptibilidade à hidrólise, maior resistência química, menor permeabilidade e maior resistência a degradação. Além disso, possibilita a obtenção de polímeros com propriedades exclusivas para aplicações específicas [13, 19].

Uma vantagem na estrutura química do NIPU que lhe confere melhores propriedades é a ligação de hidrogênio intramolecular [13], a qual promove a estabilização do oxigênio da carbonila melhorando de 1,5 a 2 vezes a resistência química do PU [19].

### **1.3.2.1. RECURSOS RENOVÁVEIS**

Outro problema em constante discussão em relação aos processos de produção industrial de poliuretanos é a utilização de materiais petroquímicos [53]. Há uma intensa busca pelo desenvolvimento de materiais poliméricos a partir de matérias-primas renováveis, contribuindo com a sustentabilidade global e com a diminuição do uso de matérias primas fósseis [54, 55].

Poliuretanos podem ser obtidos a partir de diversas matérias-primas renováveis como lignina, amido, óleos vegetais, celulose, entre outras [38]. A produção de PU pode ocorrer pela utilização de polióis provenientes de óleos vegetais (como o PU de óleo de mamona) gerando produtos até mesmo biodegradáveis ou dispersos em água [54].

A utilização de recursos agrícolas bem estabelecidos no Brasil, como óleos vegetais, representa uma potencial rota alternativa para produção de polímeros verdes, devido ao baixo custo e grande disponibilidade. Estes triglicerídeos podem ser utilizados para produção de NIPU através da epoxidação e posterior carbonatação ou pela utilização do subproduto da transesterificação (glicerol) para produção de glicerolcarbonato (em foco atualmente no Brasil pelo aumento progressivo do uso de biodiesel como combustível) [57].

O desenvolvimento da indústria óleo-química a partir de matérias-primas renováveis concentrou-se principalmente na utilização da função carboxila dos ácidos graxos, todavia modernos métodos sintéticos para a funcionalização seletiva da cadeia de óleos vegetais vêm sendo estudados, como as reações de adição às insaturações da cadeia [58].

A epoxidação de ácidos graxos insaturados tem sido desenvolvida de forma significativa com o uso de reações enzimáticas, com alto rendimento e seletividade. Também houve nos últimos tempos considerável melhora na pureza óleos renováveis possibilitando a sua utilização como matéria-prima na indústria química [58].

Óleo de soja epoxidado (ESBO) pode ser usado como insumo na produção de NIPU, pois reage com  $\text{CO}_2$  na presença de catalisador ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  e brometo de tetrabutilamônio - TBABr) gerando óleo de soja carbonatado (CSBO), que por sua vez reage com amina primária para formação de NIPU. O gargalo desse caminho sintético é o processo de carbonatação de ESBO, devido à necessidade de alta eficiência catalítica ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  - gerou-se até 71% de conversão, enquanto a combinação de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  com TBABr produziu até 89% de rendimento) [53].

A cicloadição de  $\text{CO}_2$  aos epóxidos do ESBO para formação de ciclocarbonatos de cinco membros é dificultada também pela presença de grupos oxiranos no meio da cadeia, que diminuem a reatividade do oxirano devido ao impedimento estérico [53] e deve gerar CSBO com elevada pureza (sem os contaminantes dos óleos vegetais ou

subprodutos da epoxidação e da carbonatação) para produção de NIPU com melhores propriedades mecânicas [56].

A produção de CSBO ainda necessita de desenvolvimento para sua aplicação comercial, pois requer longo tempo de síntese para obtenção de altas conversão (após 70 h, 94% de conversão, catalisador TBABr - [59 e 60] ou após 2 dias de síntese com o catalisador KI e 6 MPa [62]) ou processos severos como a utilização de CO<sub>2</sub> supercrítico (40 h, 100% de conversão) [61].

#### 1.4. AQUECIMENTO POR MICROONDAS

O interesse na radiação de microondas surgiu com a necessidade de sistemas de detecção e localização eficientes (sistemas de **radar** - *radio detection and ranging*) após a segunda guerra mundial (devido ao desenvolvimento de fontes intensas de ondas eletromagnéticas com comprimentos de onda da ordem de centímetros e com potências de energia irradiada de milhões de watts) [63] e com a popularização dos fornos de microondas domésticos a partir da década de 50 [68].

O aquecimento promovido pela interação da radiação de microondas com moléculas, átomos ou íons presentes nas substâncias passou a ser utilizado em laboratórios de química a partir dos anos 80 [68]. São diversas as finalidades: como secagem de amostras [69 e 70], sínteses [71 e 72], extração de compostos orgânicos [73 e 74] e mineralização de amostras orgânicas [75, 76 e 77] e inorgânicas [78, 79 e 80].

Nas sínteses químicas, as microondas proporcionam o aquecimento do material na ausência de contato, havendo transferência de energia com rapidez, aquecimento

volumétrico, iniciando-se no interior do material e de forma seletiva gerando resultados surpreendentes [63 e 81].

O aquecimento com microondas é descrito em muitas sínteses orgânicas para reduzir o tempo de reação, como nas reações Ene, de Diels-Alder, rearranjos de Claisen [83 e 87], na reação de condensação de aldeídos, aminas e isocianetos [88], de regeneração de cetonas [89], nas reações de Finkelstein, de Williamson, de oxidação, esterificação, hidrólise e diversas outras [82 - 86].

É intensamente descrito também a utilização da radiação de microondas para aumento do rendimento de reações, como ocorre nas reações de Leuckart [90], de Hantzsch [91], de Michael [92], de silição [93], de alquilação [94] e até mesmo em catálises enzimáticas [95].

Outra vantagem bastante descrita é a seletividade das reações aquecidas por microondas, reações que ocorrem exclusivamente com aquecimento de microondas como, por exemplo, o rearranjo de pirrolo[2,1-c][1,4]benzodiazepínico em ciclopenta[b][1,4]benzodiazepínico [96] e reações de oxidação para formação de cetonas [85]; ou mesmo, reações de desalquilação seletivas [97] ou apresentando diastereosseletividade [98], permitindo rotas sintéticas de grande interesse industrial, em especial para a indústria farmacêutica [82, 86, 88 e 98].

O aquecimento resultante da interação da radiação de microondas com materiais dielétricos é bastante distinto dos processos convencionais de aquecimento através de condução e convecção. Buscando o entendimento do mecanismo que envolve o aquecimento por microondas, serão apresentados a seguir a alguns conceitos básicos oriundos da teoria eletromagnética.

Tabela 4: Faixas de frequências e faixas de microondas [67].

Designação de Frequência		Frequência	Comprimento de Onda
	<i>Faixa de Voz</i>	30 – 3000 Hz	1 – 0,1 Mm
	<i>Muito Baixa</i>	3 – 30 kHz	100 – 10 km
	<i>Baixa</i>	30 – 300 kHz	10 – 1 km
	<i>Media</i>	0,3 – 3 MHz	1 – 0,1 km
	<i>Alta</i>	3 – 30 MHz	100 – 10 m
	<i>Muito alta</i>	30 – 300 MHz	10 – 1 m
<b><i>Bandas De Microondas</i></b>	<b><i>Banda P</i></b>	0,23 – 1,0 GHz	1,3 – 0,3 m
	<i>Ultra-alta</i> <b><i>Banda L</i></b>	1,0 – 2,0 GHz	30,0 – 15 cm
	<b><i>Banda S</i></b>	<b>2,0 – 4,0 GHz</b>	<b>15,0 – 7,5 cm</b>
	<b><i>Banda C</i></b>	4,0 – 8,0 GHz	7,5 – 3,75 cm
	<i>Super-alta</i> <b><i>Banda X</i></b>	8,0 – 12,5 GHz	3,75 – 2,4 cm
	<b><i>Banda Ku</i></b>	12,5 – 18,0 GHz	2,4 – 1,67 cm
	<b><i>Banda K</i></b>	18,0 – 26,5 GHz	1,67 – 1,13 cm
	<b><i>Banda Ka</i></b>	26,5 – 40,0 GHz	1,13 – 0,75 cm
	<i>Extrema-alta</i> <b><i>Milímetro</i></b>	40,0 – 300 GHz	0,75 – 0,10 mm
	<i>Decimilímetro</i> <b><i>Submilímetro</i></b>	300 - 3000 GHz	0,10 – 0,01 mm

O conceito de radiação eletromagnética foi proposto em 1856, quando James Clerk Maxwell (1831-1879) mostrou, teoricamente, que um campo elétrico variável dava origem a um campo magnético variável e vice-versa. Desta forma, um circuito elétrico oscilante deveria emitir ondas eletromagnéticas, cuja existência foi verificada por Henry em 1842 e por Heinrich Hertz em 1888 [63 e 64].

A radiação de microondas é um tipo de energia eletromagnética não-ionizante que promove a migração de íons e rotação de dipolos, mas não causa mudanças na estrutura molecular [68]. A região de microondas está apresentada na Tabela 4.

Desta região de microondas, somente quatro frequências são permitidas para uso industrial, científico e doméstico:  $915 \pm 25$ ,  $2.450 \pm 13$ ,  $5.800 \pm 74$  e  $22.125 \pm 125$  (MHz), de acordo com o regulamento da Comissão Federal de Comunicações americana e das Leis Internacionais de Rádio. Os fornos de microondas comerciais fabricados para uso doméstico ou para laboratórios empregam a frequência de 2.450 MHz (potência entre 600 a 700 W) [81].

A transformação de energia eletromagnética em calor, no interior dos materiais dielétricos, ocorre por um conjunto de mecanismos em escala atômica e molecular [81], dependendo, principalmente, da constante dielétrica e da frequência de relaxação do material [63].

A resposta dielétrica de um material pode ser descrita por meio da função conhecida como permissividade dielétrica ( $\epsilon$ ). Alguns materiais possuem dipolos que podem ser levados ao alinhamento espacial preferencialmente na direção do campo (polarizabilidade por orientação dipolar -  $P_d$ ). Pode ocorrer também o efeito da polarização induzida (deslocamento do centro de cargas eletrônicas em relação ao núcleo do átomo).

A polarização orientacional é resultado das variações na orientação de dipolos livres e do movimento de íons fracamente ligados. Esta polarização está associada ao

movimento térmico das partículas, por isto costuma ser denominada de polarização térmica orientacional e caracteriza-se pela dependência da frequência de dispersão com a temperatura.

Os outros dois mecanismos de polarização comumente encontrados são a eletrônica ( $P_e$  - tempo necessário para o deslocamento da polarização comparável com o período de oscilação eletromagnética na região óptica,  $10^{14}$  -  $10^{15}$  Hz) e a atômica ou iônica ( $P_a$  - deslocamento relativo entre íons, na região de dispersão característica do infravermelho,  $10^{12}$  -  $10^{13}$  Hz). A contribuição simultânea dos três mecanismos resulta na polarização total do material ( $P = P_e + P_a + P_d$ ) [99].

Cada uma das contribuições pode ser analisada separadamente por análise espectroscópica e os mecanismos acompanhados em faixas características de frequência. A Figura 9 mostra a dependência da permissividade com a frequência nas denominadas regiões de dispersão dielétrica (caracterizada pela diminuição da permissividade, acima de determinada frequência, quando os entes polarizáveis não conseguem mais acompanhar as oscilações do campo elétrico) [100].

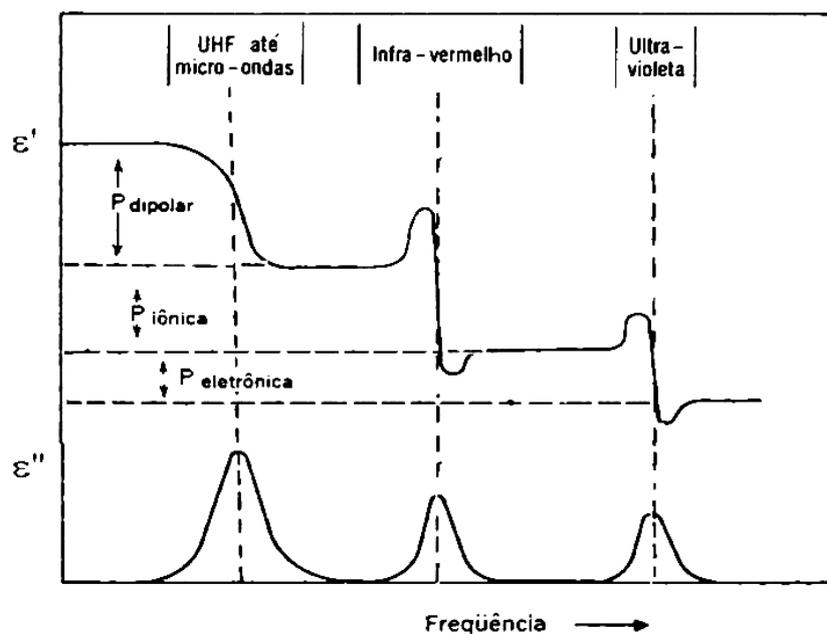


Figura 9: Dependência da permissividade dielétrica real ( $\epsilon'$ ) e imaginária ( $\epsilon''$ ) com a frequência [101].

Em dielétricos polares, existem também processos de polarização caracterizados por processos típicos de relaxação (orientacional), em que a polarização está associada com o movimento térmico dos dipolos permanentes e requer um determinado tempo (tempo de relaxação  $\tau$ ). Essa polarização orientacional pode apresentar grandes perdas dielétricas em frequência de microondas, devido ao tempo relativamente elevado para o estabelecimento da polarização [102].

Quando se considera campos elétricos alternados, como é o caso das ondas eletromagnéticas, que variam no espaço e no tempo, a função dielétrica torna-se complexa ( $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ ;  $\epsilon'$  - componente real e  $\epsilon''$  - componente imaginário), pois leva em consideração a diferença de fase ( $\delta$ ) entre o campo elétrico aplicado e a resposta do material (polarização induzida e perdas dielétricas) [102].

Em materiais dielétricos submetidos à radiação de microondas o vetor deslocamento dielétrico ( $D$ ) não pode seguir instantaneamente as variações do vetor campo elétrico ( $E$ ), devido a efeitos inerciais e perdas associadas com entes polarizáveis do dielétrico. As perdas de energia do material, consequência da resistência ao fluxo dos íons e dipolos acelerados pelo campo, estão relacionadas aos parâmetros dielétricos: tangente de perda ( $\tan\delta = \epsilon''/\epsilon'$ ) e fator de perda ( $\epsilon''$ ).

Quanto maior a tangente de perda, maior a capacidade do dielétrico em transformar a energia das microondas em aquecimento. A penetração da radiação no material depende da relação entre  $\epsilon''/\epsilon'$ , quanto maior o fator de perda em relação à permissividade real, mais a radiação é dissipada na forma de calor (menor penetração) [111].

Outro fator que determina a taxa de aquecimento da substância submetida à radiação de microondas, além dos parâmetros dielétricos (capacidade de dissipar a energia de

microondas na forma de calor), é a capacidade calorífica da substância (energia necessária que deve ser absorvida para promover a elevação da temperatura) [111].

Substâncias com altos valores para o fator e a tangente de perda, como é o caso das resinas epóxi utilizadas neste trabalho (diglicidil éter de bisfenol A – DGEBA: DER331, DER324 e EpoxiGlasse), e com baixa capacidade calorífica apresentam alta susceptibilidade às microondas.

Portanto, o DGEBA, a 50 °C e 2,45 GHz apresenta uma alta taxa de aquecimento, pois possui valores de  $\tan\delta$  em torno de 0,07 [116] e capacidade calorífica específica próximo a 1,8 J/gK [117], valores comparáveis aos da água,  $\tan\delta = 0,06$  [115] e capacidade calorífica específica próximo a 4,1 J/gK [111 e 115].

A presença do catalisador brometo de tetraetilamônio (TEBA) e do co-catalisador resinato de zinco solúveis na resina epóxi submetida às microondas contribui para o aumento da condutividade iônica desta e conseqüentemente para o aumento das perdas dielétricas (maior geração de calor).

Porém, outros fenômenos não-térmicos ocorrem propiciando o aumento do rendimento e a seletividade das reações utilizando microondas. Esse efeito não-térmico das microondas está sendo intensamente estudado.

Propõe-se que o aumento do momento dipolar na formação do estado de transição numa reação química pode resultar na aceleração da reação devido uma maior interação dos reagentes com as microondas. Nas reações com mecanismo polar o efeito não-térmico das microondas resulta em uma maior reatividade devido à diminuição da energia de ativação do sistema [111].

## 2 OBJETIVOS

---

Primordialmente, neste trabalho, buscou-se o estudo de uma rota alternativa para a produção de poliuretanos sem isocianatos através de um processo seguro e com fixação de CO<sub>2</sub>. Desta forma, objetivou-se:

- O desenvolvimento de um reator simples e eficiente para a produção de ciclocarbonatos a partir da reação de CO<sub>2</sub> com resinas epóxis;
- O estudo dos dicitlocarbonatos obtidos via reação com CO<sub>2</sub>, visando o rendimento em função do tempo de síntese, a eficiência da reação e a análise de possíveis subprodutos e
- A obtenção e estudo de poliuretanos específicos, com propriedades exclusivas, inovadoras e sob medida para aplicações determinadas.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

---

Para a realização deste trabalho foram utilizados os reagentes, solventes e catalisadores cuja procedência é apresentada na Tabela 5.

As análises realizadas por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) dos produtos obtidos foram feitas com os seguintes equipamentos:

Espectrofotômetro de FTIR marca: Bomem, modelo: MB-102, a partir de amostras sólidas (pastilha de KBr) e líquidas-viscosas.

Espectrofotômetro de RMN marca: Bruker, modelo: ARX200, de 4,7 Tesla, (200 MHz para frequência do hidrogênio).

Espectrofotômetro de RMN marca: Bruker, modelo: DRX400 de 9,4 Tesla, (400 MHz para frequência do hidrogênio), com micro sonda de 2,5 mm para detecção direta e inversa (ambas com gradiente de campo em z).

Tabela 5: Procedência dos reagentes, solventes e catalisadores utilizados.

<b>Reagentes</b>	<b>Procedência</b>
Resina epóxi DER331	Priam Tintas e Vernizes
Resina epóxi DER324	Priam Tintas e Vernizes
Resina epóxi – EpoxiGlass 1.204	EpóxiGlass
Diglicidil éter de bisfenol A	Sigma- Aldrich
1,3-Fenilenodiamina	Aldrich
1,4-Fenilenodiamina	Aldrich
Melamina	Fluka

Poli(dimetilsiloxino), bis(3-aminopropil) terminado	Aldrich
Poli[dimetilsiloxano-co-(3-aminopropil) metilsiloxano]	Aldrich
4,4'-Oxidianilina	Aldrich
1,2-Epoxyhexadecano 85%	Aldrich
1,3-Diaminopropano 99%	Acros
<b>Solventes</b>	<b>Procedência</b>
Acetona PA	Qhemis
Tetrahidrofurano (THF)	Fluka – HPLC
Metil-1 pirrolidona -2	Vetec Química
Acetonitrila	J. T. Baker
<b>Catalisadores e co-catalisadores</b>	<b>Procedência</b>
Brometo de tetrametilamônio	Aldrich
Brometo de tetraetilamônio	Aldrich
Cloreto de zinco	Vetec Química
Colofônia	Fluka
Ácido Abietico	Fluka

### 3.1. REATOR DE SÍNTESE

O desenvolvimento do reator para a formação de ciclocarbonatos ocorreu devido à necessidade de se ter maior eficiência na reação entre CO<sub>2</sub> e a resina epóxi, com a possibilidade do controle dos parâmetros de síntese. Desta maneira, pôde-se estudar a reação

de formação dos carbonatos cíclicos e utilizá-los na obtenção dos poliuretanos sem isocianatos.

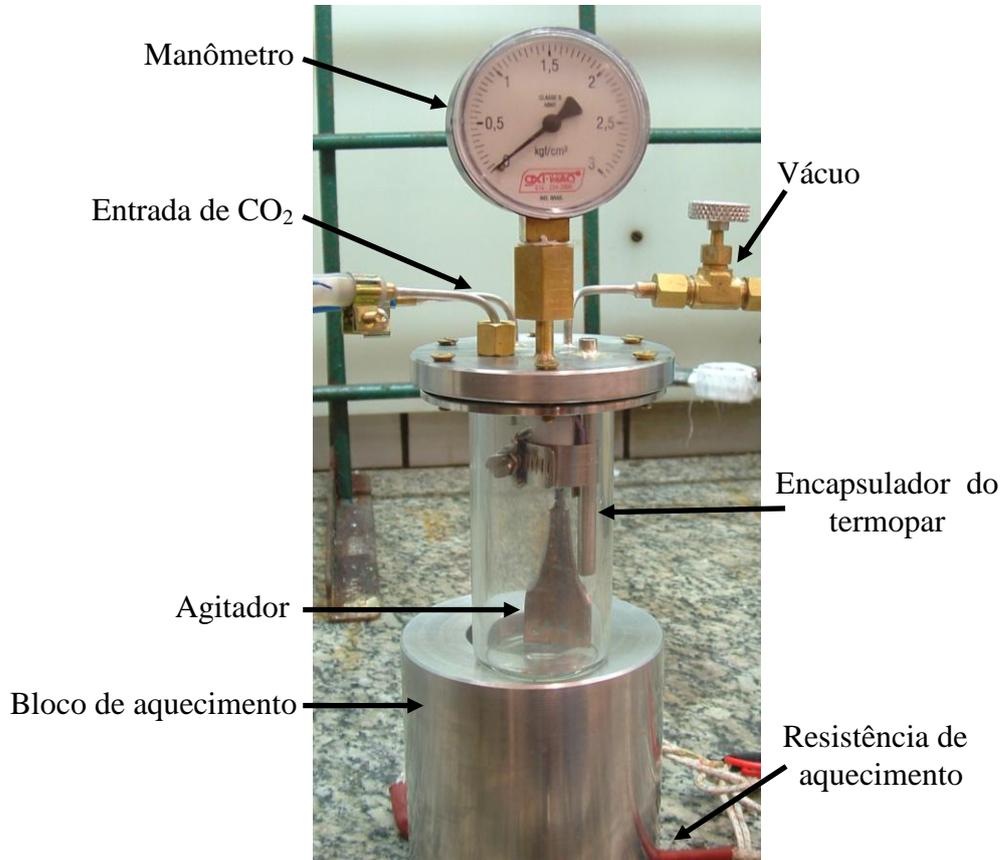


Figura 10: Reator para síntese de carbonatos a partir de resina epóxi e  $\text{CO}_2$  com controle da temperatura, pressão e agitação.

Os parâmetros de síntese controlados pelo reator desenvolvido (Figura 10) foram: temperatura do meio reacional, pressão de  $\text{CO}_2$  e gaseificação por agitação (contato líquido-gás entre os reagentes).

O controle da temperatura ocorreu por meio de uma base metálica com quatro resistências elétricas simetricamente distribuídas e acopladas a um variac (controle do potencial elétrico aplicado às resistências). O bloco de alumínio utilizado para

homogeneização da temperatura possuía uma abertura para o encaixe justo do cilindro reacional.

O monitoramento da temperatura na síntese ocorreu através de um termopar colocado no encapsulador de aço inoxidável mergulhado diretamente na resina epóxi. A temperatura pôde ser estabilizada facilmente, mesmo sem a utilização de um controlador de temperatura.

O controle da pressão e fluxo de CO<sub>2</sub> ocorreu através das válvulas entre o cilindro de CO<sub>2</sub> e o reator e a variação na pressão foi monitorada pelo manômetro acoplado ao reator.

### **3.1.1. GASEIFICAÇÃO POR CO<sub>2</sub>**

A gaseificação foi promovida por um agitador mecânico colocado dentro do cilindro reacional. A pá de agitação com furos proporcionou a geração de muitas bolhas de CO<sub>2</sub> na resina epóxi, o que aumentou a área de contato entre os reagentes, permitindo maior eficiência na reação.

A Figura 11 mostra o reator com sistema de gaseificação por agitação mecânica acoplado. Observa-se a pá com furos do agitador mecânico e o encapsulador do termopar mergulhados no meio reacional e a temperatura e pressão do sistema estabilizadas para início da reação de formação de ciclocarbonatos.

Outro sistema de gaseificação utilizado foi o borbulhamento contínuo do CO<sub>2</sub> da câmara reacional na resina epóxi líquida, promovido por uma bomba de gás. Na saída do CO<sub>2</sub> em refluxo, foi colocada uma pedra porosa mergulhada na resina promovendo a

formação de muitas e pequenas bolhas e aumentando a área de contato entre os reagentes (líquido-gás).

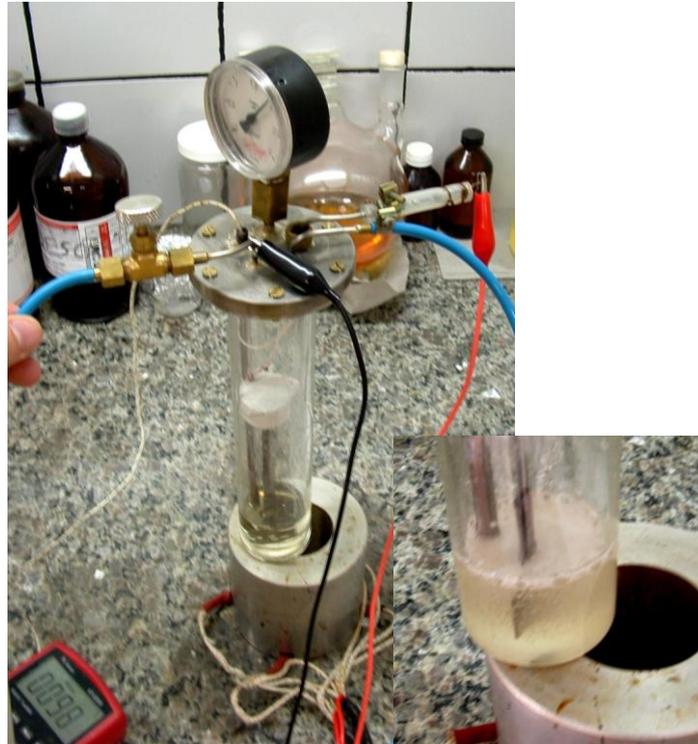


Figura 11: Reator com síntese em andamento (pressão estabilizada a  $2 \text{ kgf/cm}^2$ ), mostrando o cilindro reacional, sobre o bloco de aquecimento, contendo a resina epóxi líquida na qual estão mergulhados o agitador mecânico e o encapsulador do termopar. Em detalhe: gaseificação promovida pela pá com furos do agitador mecânico.

A Figura 12 mostra o reator de síntese com a bomba de ar acoplada para promover o borbulhamento de  $\text{CO}_2$  no meio reacional. O sistema montado permitiu de maneira simples e eficiente promover a gaseificação da resina epóxi nas sínteses com aquecimento por microondas, devido à impossibilidade de utilização de um motor elétrico para promover a agitação mecânica dentro forno de microondas (não é possível o aterramento dos contatos elétricos do motor).

A intensa formação de pequenas bolhas geradas pelo bombeamento do  $\text{CO}_2$  da câmara de  $\text{CO}_2$  para dentro da massa reacional líquida proporciona um excelente contato entre os reagentes e ao mesmo tempo permite a constante agitação da resina devido ao grande fluxo de líquido gerado pela passagem das bolhas.



Figura 12: Reator com borbulhamento promovido por uma bomba de ar acoplada a uma haste de vidro com uma pedra porosa na ponta (destacada).

### 3.1.2. AQUECIMENTO POR MICROONDAS

O aquecimento por radiação de microondas foi promovido através de um forno de microondas convencional adaptado para ser acoplado ao reator de síntese (Figura 13).

A grande suscetibilidade da resina epóxi às microondas permitiu um aquecimento bastante eficiente e com rápida resposta da temperatura após a irradiação com microondas. O controle manual da temperatura ocasionou grande variação desta durante a síntese, por isso, acoplou-se ao forno de microondas um controlador digital, o que permitiu uma melhor estabilização da temperatura.

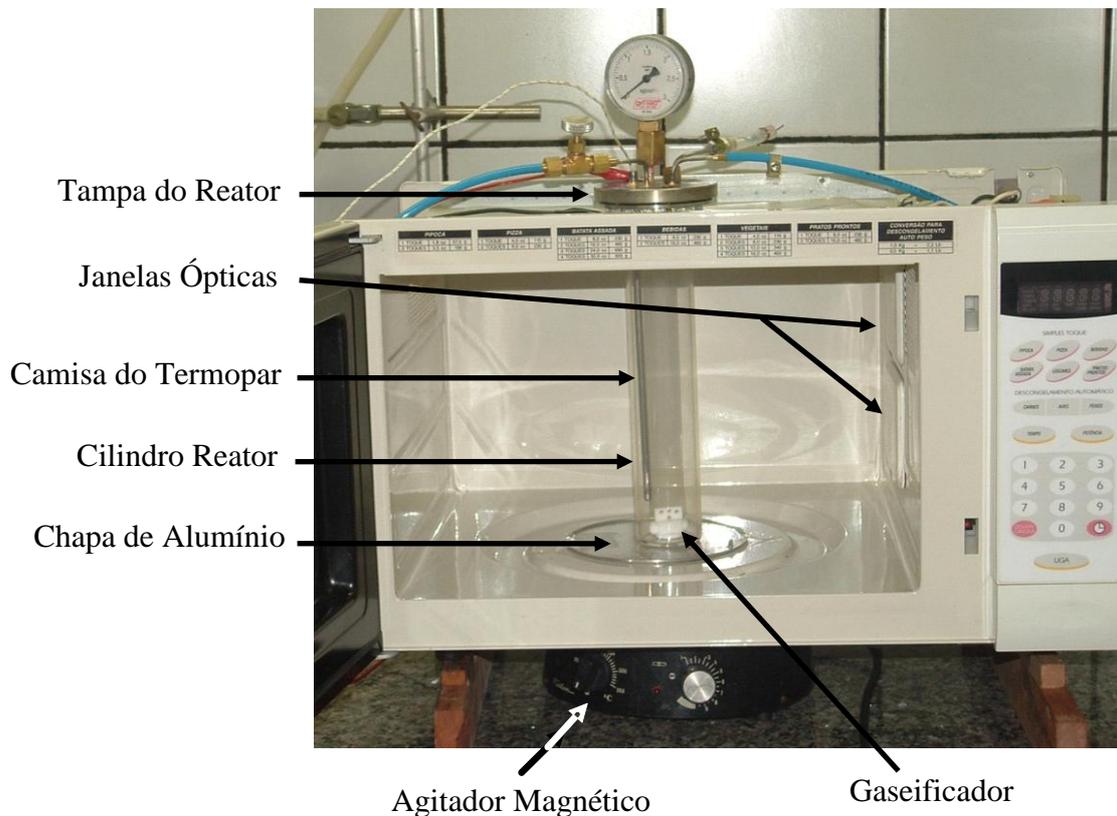


Figura 13: Reator para síntese de ciclocarbonatos a partir de resina epóxi e  $\text{CO}_2$  com aquecimento por radiação de microondas.

Na Figura 13, observam-se alguns detalhes do reator no forno de microondas: o agitador magnético devido à impossibilidade de um agitador mecânico, a chapa de alumínio como material não magnético para possibilitar a agitação por uma barra magnética, o gaseificador acoplado a barra de agitação e o encapsulador onde foi colocado o termopar.

Outros detalhes podem ser vistos na Figura 14: entrada de CO<sub>2</sub>, válvula e tubo para fazer vácuo antes do início da reação garantindo uma atmosfera reacional com o máximo de CO<sub>2</sub> e sem oxigênio, manômetro para monitorar a pressão (controlada pelas válvulas), termopar colocado no encapsulador mergulhado na resina epóxi, blindagem eletromagnética para se evitar o vazamento de radiação e o aterramento que deve ser bastante eficiente para descarregar a corrente gerada pela radiação de microondas na carcaça metálica do reator evitando assim as faíscas.

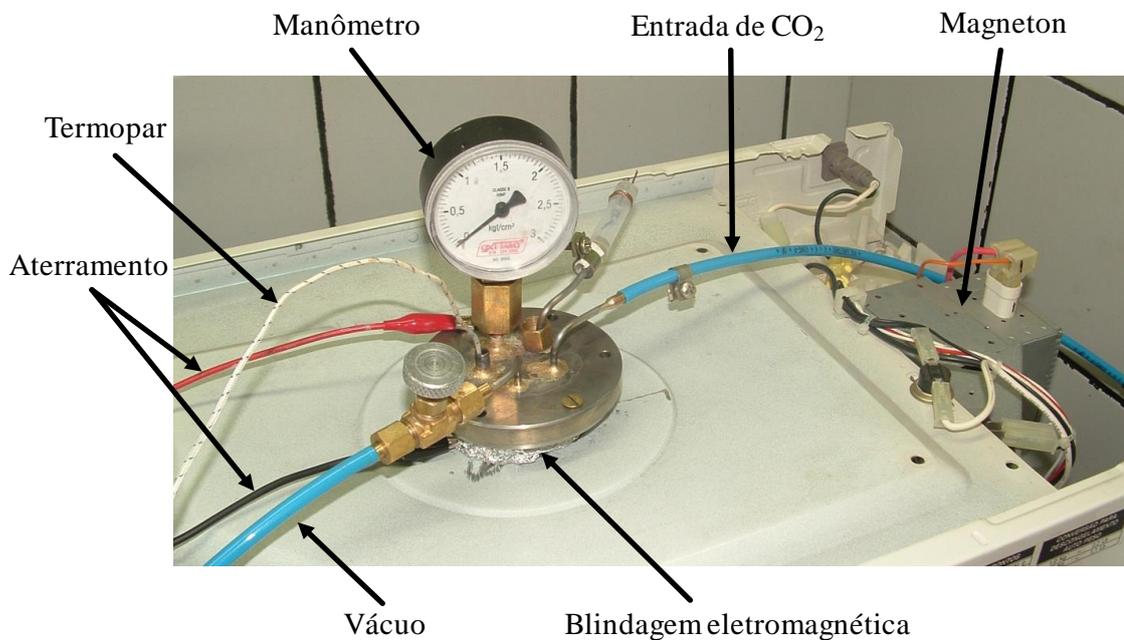


Figura 14: Detalhes do reator para síntese de ciclocarbonatos com aquecimento por radiação de microondas.

O aquecimento promovido por radiação de microondas se mostrou muito mais eficaz. A interação da radiação ocorre diretamente com a resina epóxi promovendo um aquecimento rápido e eficiente sem a necessidade de condução do calor. Porém, a princípio, os resultados das sínteses de ciclocarbonatos foram semelhantes aos obtidos com aquecimento convencional.

### 3.2. CATALISADOR E CO-CATALISADOR

O catalisador utilizado na síntese dos ciclocarbonatos foi o brometo de tetraetilamônio (TEBA) utilizado na razão molar de 1% em relação à resina epóxi. O co-catalisador em estudo foi o resinato de zinco, também usado na razão molar de 1%.

Nas sínteses realizadas, utilizou-se o co-catalisador resinato de zinco comercial (ResinP), pó amarelo obtido da reação do breu vegetal (ou seu extrato) com óxido de zinco [42 e 43] e o sintetizado a partir do ácido abiético.

A síntese do resinato de zinco ocorreu com e sem solvente (acetonitrila) com razão molar de 4:1 e de 2:1 (ácido abiético/cloreto de zinco). O sistema com solvente foi mantido em refluxo por até 14 h a 80 °C com agitação magnética. Enquanto que, sem solvente, utilizou-se temperatura de 250 °C para fusão dos reagentes.

Outro processo realizado foi o aquecimento por microondas com acetonitrila sob refluxo a 80 °C por até 14 h. A blindagem da radiação de microondas no condensador de bolas foi feita com papel alumínio e aterramento. A potência mínima do forno de microondas (18 s desligado e 4 s irradiando) foi suficiente para manter a acetonitrila em refluxo.

### 3.3. SÍNTESE DE CICLOCARBONATOS

Os ciclocarbonatos orgânicos foram obtidos pela reação entre as resinas epóxis (DER 331, DER 324 e EpoxiGlass) e CO<sub>2</sub> (Figura 6) variando-se a temperatura, pressão, tempo de síntese, gaseificação e presença ou não de co-catalisador.

Temperaturas: 100, 120 e 140 °C. O aquecimento foi promovido por resistências elétricas ou por radiação de microondas. A temperatura mínima utilizada foi 100

°C devido ao grande aumento da viscosidade a baixas temperaturas, dificultando a gaseificação e conseqüente incorporação de CO<sub>2</sub>. A viscosidade das resinas epóxis tem uma queda abrupta com a temperatura passando de valores acima de 25.000 mPA.s (a 20 °C) para valores abaixo de 5.000 mPA.s (40 °C) no caso da resina DER331, porém valores abaixo de 500 mPA.s que permitem uma alta fluidez são conseguidos apenas a temperaturas próximas a 100 °C [126 e 127].

Pressões de CO<sub>2</sub>: 2,0 kgf/cm<sup>2</sup> (acima da pressão atmosférica) e sem pressão positiva (pressão interna de CO<sub>2</sub> igual à atmosférica).

Tempo de síntese: amostras retiradas com 10, 20, 40, 60, 120, 180 e 240 min (alíquotas). Outras sínteses, por exemplo, sem agitação levaram até 11 dias.

Gaseificação: promovida pela agitação de uma pá com furos movida por um motor mecânico, gerada pela recirculação de CO<sub>2</sub> na câmara reacional (com uma bomba de gás) ou sem gaseificação ou agitação (síntese na interface líquido-gás).

Co-catalisador: sínteses com resinato de zinco (comercial e sintetizado), cloreto de zinco ou sem co-catalisador.

Antes da injeção de CO<sub>2</sub> foi feito vácuo (40 mmHg) e esse processo de injetar CO<sub>2</sub> e fazer vácuo foi repetido por três vezes, sempre que o reator foi aberto, para que se tivesse o máximo possível do CO<sub>2</sub> livre de contaminantes do ar atmosférico.

Nas sínteses realizadas (tanto dos ciclocarbonato como dos poliuretanos) as reações ocorreram sem a utilização de solventes, visando processos menos agressivos ao meio ambiente, com menor custo e sem a toxicidade, contaminação e inflamabilidade inerentes ao uso de solventes.

### 3.4. SÍNTESE DE POLIURETANOS

Os poliuretanos foram obtidos pelo ataque nucleofílico da amina ao grupo ciclocarbonato. Puderam-se obter poliuretanos com propriedades impares a partir da reação do diciclocarbonato de bisfenol A com diferentes diaminas.

As diaminas utilizadas nas sínteses de poliuretanos foram: 1,3 fenilenodiamina; 1,4 fenilenodiamina; 1,3 diaminopropano; melamina; 4,4' Oxidianilina; poli(dimetilsiloxano), bis(3-aminopropil) terminado (PDMS) e poli[dimetilsiloxano-co-(3-aminopropil)metilsiloxano] (PDMSco).

Foi surpreendente a diferença nas características físicas dos polímeros obtidos: polímeros pegajosos (com PDMSco), borrachosos (com PDMS), vítreos e frágeis (com 1,3 diaminopropano) e duros e resistentes (com 4,4' Oxidianilina).

As sínteses dos poliuretanos ocorreram em um erlenmeyer com uma rolha, na qual foi colocado um tubo e uma válvula para se fazer vácuo (40 mmHg) e injetar nitrogênio (processo repetido por três vezes) proporcionado uma atmosfera inerte para a polimerização. Foram utilizados ainda para a síntese: agitação magnética, manta para isolamento térmico e um termopar acoplado para monitoramento da temperatura.



Figura 15: Erlenmeyer utilizado como reator para síntese de poliuretanos, ao qual foi acoplado uma válvula para obtenção de atmosfera inerte.

As reações em solução (m-pirrol) não tiveram muito sucesso, possivelmente devido à baixa temperatura (70 °C). As polimerizações em massa, com temperatura de 120 °C e agitação magnética (proporciona apenas a mistura dos reagentes devido à alta viscosidade) resultaram em polímeros melhores.

A razão molar de ciclocarbonato/amina utilizada foi de 1/1 ou com excesso de diamina. O equivalente em ciclocarbonato (244 g/mol) foi obtido a partir do equivalente epóxi da resina (200 g/mol) adicionado da massa molar de uma molécula de CO<sub>2</sub>. O tempo de síntese variou de 48 h (para diaminas mais reativas com o ciclocarbonato - 1,3 diaminopropano) até 10 dias (para diaminas pouco reativas - PDMSco).

### **3.5. AJUSTES DE CURVAS TEÓRICAS AOS ESPECTROS DE FTIR**

A distribuição espectral obtida por FTIR representa a distribuição das populações vibracionais presentes na substância, o que permite o cálculo destas populações através das áreas das funções de distribuição. Para isto, é necessário a identificação, deconvolução e cálculo das áreas das curvas de distribuição.

O ajuste das curvas teóricas às bandas características do espectro de infravermelho, para o cálculo das áreas das bandas de interesse, permitiu a análise dos rendimentos obtidos em relação aos parâmetros utilizados nas sínteses de ciclocarbonatos.

Todos os espectros de FTIR foram obtidos com amostras em fase condensada (sólidas ou líquidas), desta forma pôde-se descartar a vibração-rotacional dos espectros. Neste caso, uma boa aproximação para a forma das bandas de absorção no infravermelho são lorentzianas [103].

Porém, na prática, a largura das bandas dos espectros em fase condensada termina antes do que a curva lorentziana típica. Portanto, o melhor ajuste das curvas teóricas às bandas dos espectros de FTIR é dado pela função pseudo-Voigt (Equação 1), combinação linear de gaussianas (distribuição normal – Equação 2) e lorentzianas (distribuição de Cauchy – Equação 3) [103].

$$M(x) = \alpha \cdot G(x) + (1 - \alpha) \cdot L(x) \quad (1)$$

$$\text{Equação 01: } G(x) = G(x) = h \cdot e^{-4 \ln 2 \left( \frac{x-x_0}{w} \right)^2} \quad (2)$$

$$\text{Equação 02: } L(x) = L(x) = \frac{h}{1 + 4 \cdot \left( \frac{x-x_0}{w} \right)^2} \quad (3)$$

Para as duas funções tem-se:

- h - intensidade do pico;
- $x_0$  - posição do pico e
- w - largura a meia altura (FWHM - *full width at half maximum*)

Para o ajuste das funções pseudo-Voigt às curvas experimentais foi utilizado o programa WinSpec. Os parâmetros da função pseudo-Voigt (chamada no programa WinSpec

por *Mixed singlet*): largura ( $w$ ), razão entre lorentzianas e gaussianas ( $\alpha$ ), intensidade do pico ( $h$ ) e posição do pico ( $x_0$ ) não foram fixados, permitindo o ajuste pelo método dos mínimos quadrados das funções de pseudo-Voigt ao espectro original considerando todas os parâmetros variáveis da função.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

As caracterizações dos produtos obtidos e a avaliação do rendimento e subprodutos das reações foram feitas utilizando-se principalmente a Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e a Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

Desta forma, pôde-se analisar a formação dos dicitlocarbonatos com o desaparecimento dos picos característicos (nos espectros de RMN e FTIR) do anel epóxi e aparecimento dos picos característicos do anel do ciclocarbonato.

A formação dos poliuretanos a partir dos dicitlocarbonatos também foi marcada por mudanças nos espectros, principalmente pelo desaparecimento da carbonila do ciclocarbonato.

### 4.1. CO-CATALISADOR

O resinato de zinco foi utilizado para estabilizar o íon alcóxido, favorecendo a formação dos carbonatos cíclicos e diminuindo a formação de subprodutos [16].

A Figura 16 mostra os espectros de FTIR do ácido abiético e do resinato de zinco obtidos em solução com aquecimento convencional. No espectro em vermelho observa-se o aparecimento da banda em  $1625\text{ cm}^{-1}$ , indicando que o carboxilato se coordena ao metal no modo unidentado [47]. A banda do ácido abiético em  $1693\text{ cm}^{-1}$  é uma insaturação no carbono alfa e/ou beta da carbonila [48]. A comparação dos espectros foi possível devido à normalização realizada, utilizando o pico em  $1280\text{ cm}^{-1}$  como referência.

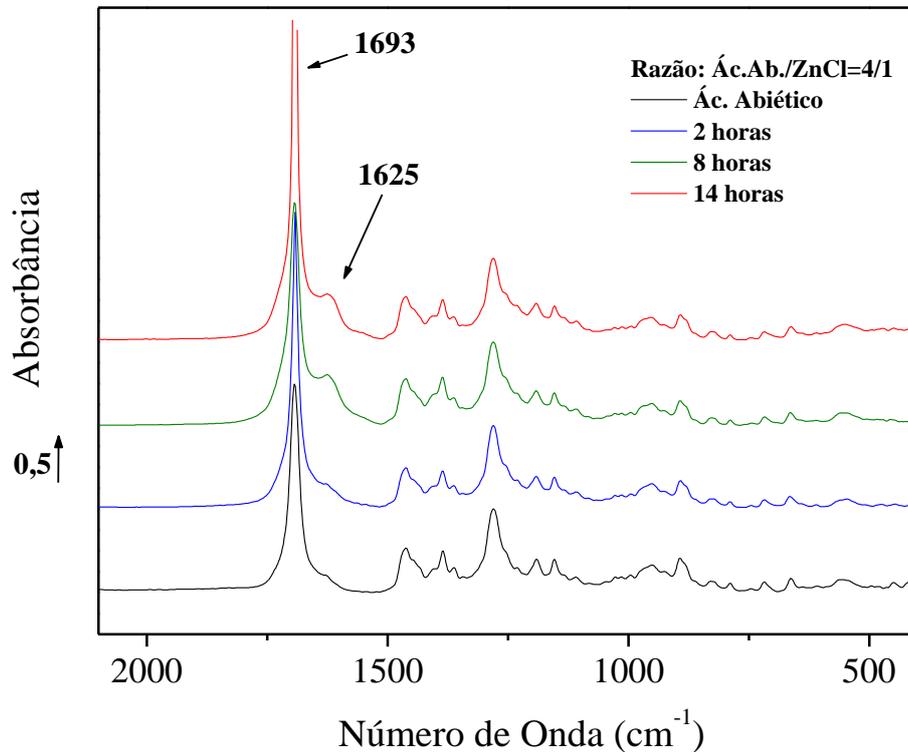


Figura 16: Espectros de FTIR do ácido abiético e de amostras de resinato de zinco sintetizadas a 80 °C em solução com 2, 8 e 14 h de reação.

## 4.2. CICLOCARBONATOS

O tempo de estocagem (*shelf life*) dos ciclocarbonatos obtidos foi bastante alto, pois os produtos das primeiras sínteses (com mais de dois anos armazenados) monitorados por FTIR não apresentaram nenhuma modificação nos ciclocarbonatos formados. O espectro de RMN apresentado a seguir (Figura 18) foi feito um ano após a síntese do ciclocarbonato e não apresentou nenhum indício de degradação como será discutido na seção 4.2.2.

O estudo dos espectros de RMN permitiu a determinação da estrutura química dos dicitricarbonatos (4.2.1) e a discussão sobre a seletividade da reação (ausência de subprodutos) nas condições de síntese e com os catalisadores utilizados (4.2.2).

#### 4.2.1. ESTRUTURA QUÍMICA DO CICLOCARBONATO

O composto apresentado na Figura 17 foi obtido como produto majoritário da reação entre resina epóxi e CO<sub>2</sub>. A estrutura química desta substância foi determinada através de experimentos de Ressonância Magnética Nuclear (RMN - 400 MHz, solvente: acetona deuterada) em uma de duas dimensões (1D e 2D).

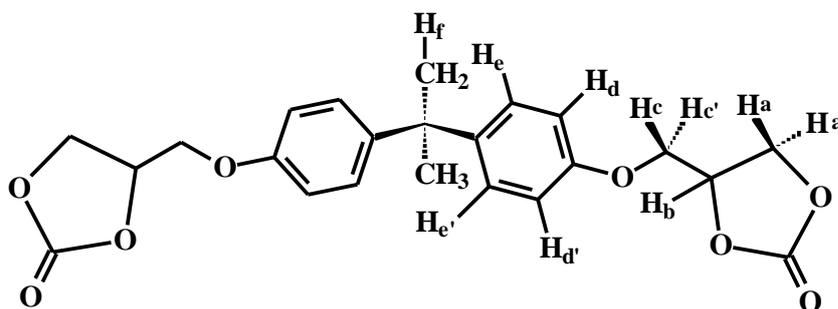


Figura 17: Estrutura química do dicitricarbonato de bisfenol A.

O Espectro de RMN <sup>1</sup>H (Figura 18) desta substância apresentou dois dubletos em  $\delta_H$  7,17 e  $\delta_H$  6,89 com constante de acoplamento de 8,8 Hz, na região característica de hidrogênios aromáticos do espectro, atribuídos aos hidrogênios H<sub>e</sub> e H<sub>d</sub> respectivamente. Com a livre rotação deste anel em torno de ligações sigma, observa-se a equivalência dos deslocamentos químicos dos hidrogênios  $\delta_{H_e} = \delta_{H_{e'}}$  e  $\delta_{H_d} = \delta_{H_{d'}}$ .

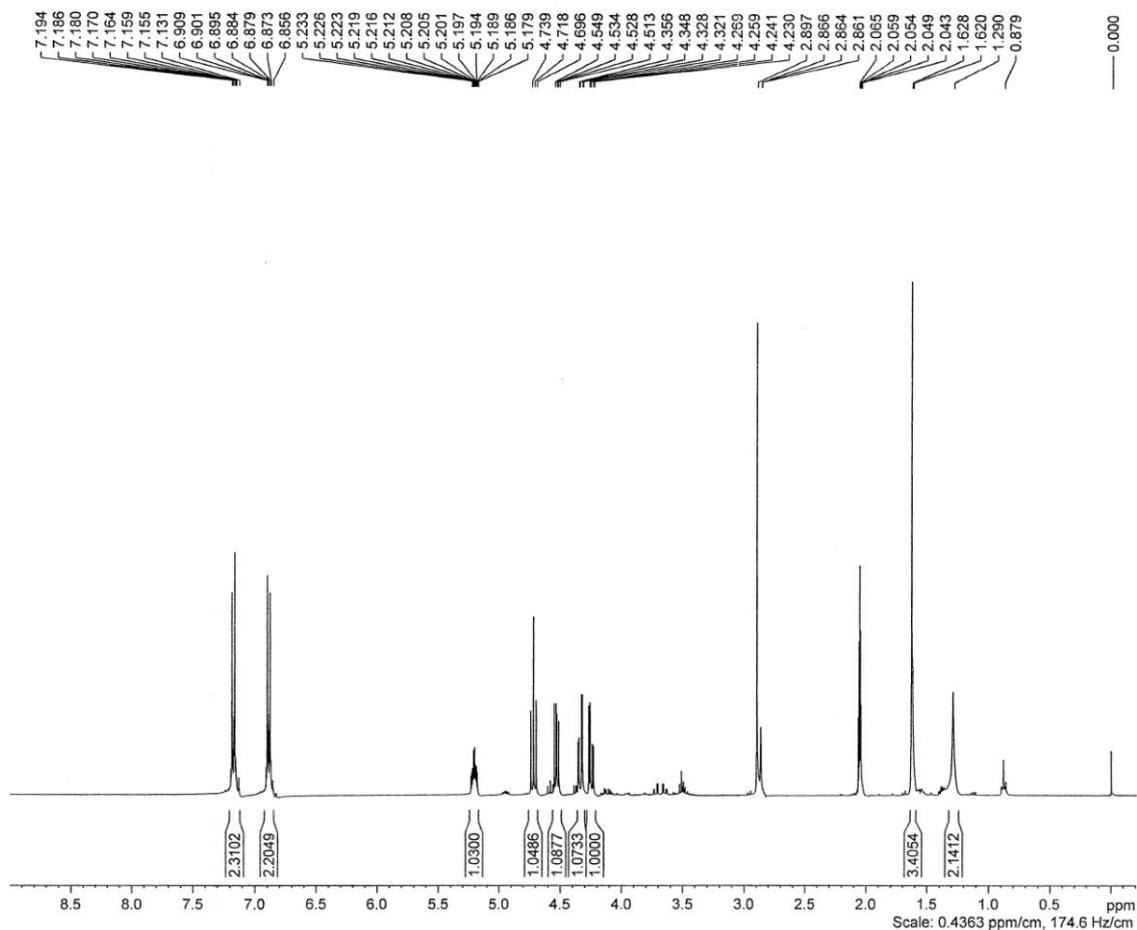


Figura 18: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do ciclocarbonato.

O espectro de HSQC (*Heteronuclear Single Quantum Coherence*) (Figura 19) mostrou a correlação do hidrogênio  $\text{H}_e$  com um carbono em  $\delta_{\text{C}}$  128,0 e de  $\text{H}_d$  com um carbono em  $\delta_{\text{C}}$  114,5 e o espectro de HMBC (Figura 20) mostrou a correlação destes hidrogênios com um carbono em  $\delta_{\text{C}}$  157,0 que por ser consideravelmente desblindado pode ser atribuído ao carbono  $\text{sp}^2$  oxigenado apresentado na Figura 21 (a).

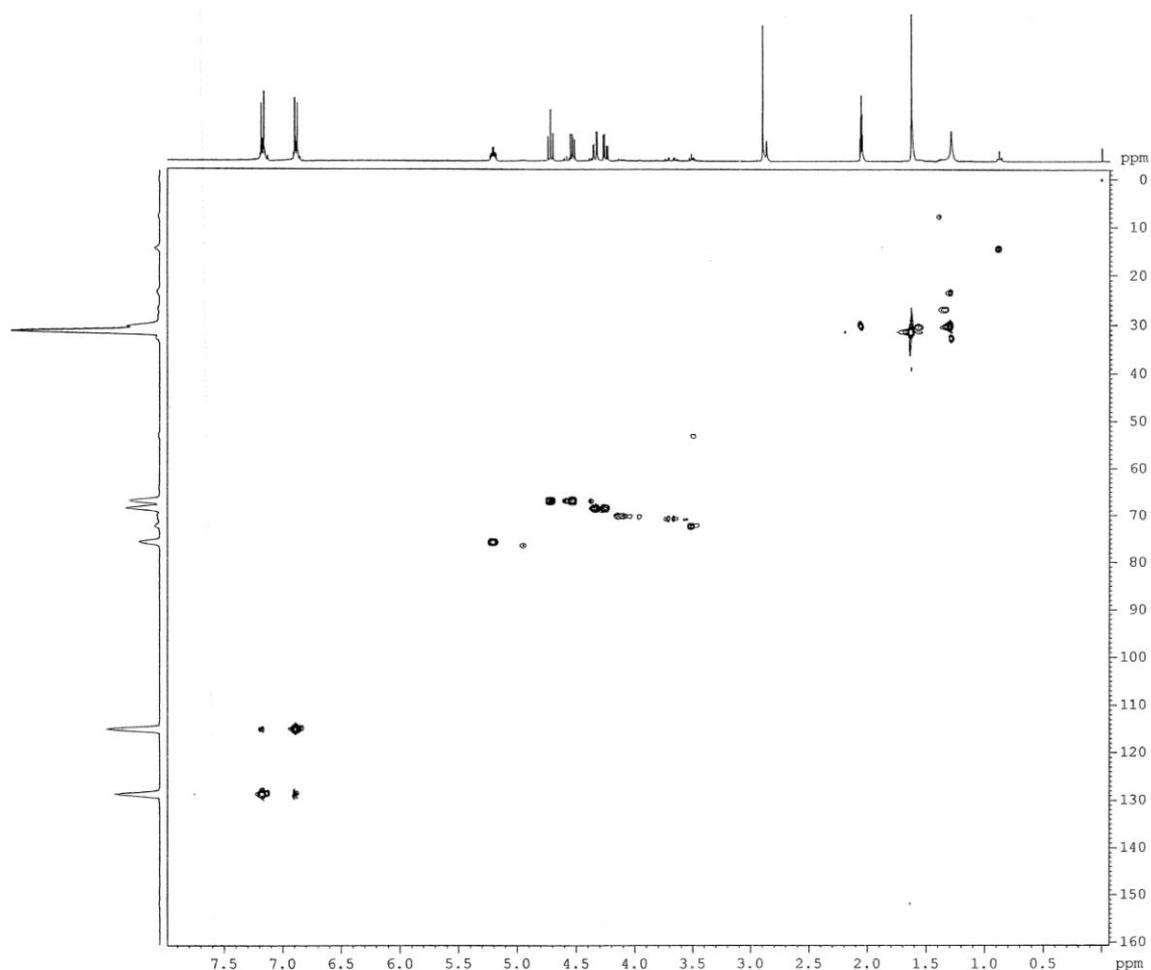


Figura 19: Espectro de HSQC (*Heteronuclear Single Quantum Coherence*) do ciclocarbonato CR4c.

Também foi possível observar a correlação do hidrogênio  $H_d$  no espectro de HMBC (*Heteronuclear Multiple Bond Coherence*) com sinais de carbonos em  $\delta_C$  145,0 e com o carbono ligado diretamente ao  $H_e$  ( $\delta_C$  128,0), conforme apresentado na Figura 21 (b). Para o hidrogênio  $H_e$ , no espectro de HMBC, foi observada a correlação com o carbono de  $H_d$  ( $\delta_C$  114,5) e com um carbono em  $\delta_C$  42,0 Figura 21 (c), que foi atribuído ao carbono ligado diretamente às metilas. Esta atribuição foi confirmada devido à correlação observada para os

hidrogênios das metilas ( $\delta_{\text{Hf}} 1,62$ ) no espectro de HMBC com o mesmo carbono em  $\delta_{\text{C}} 42,0$ , correlação apresentada na Figura 21 (d).

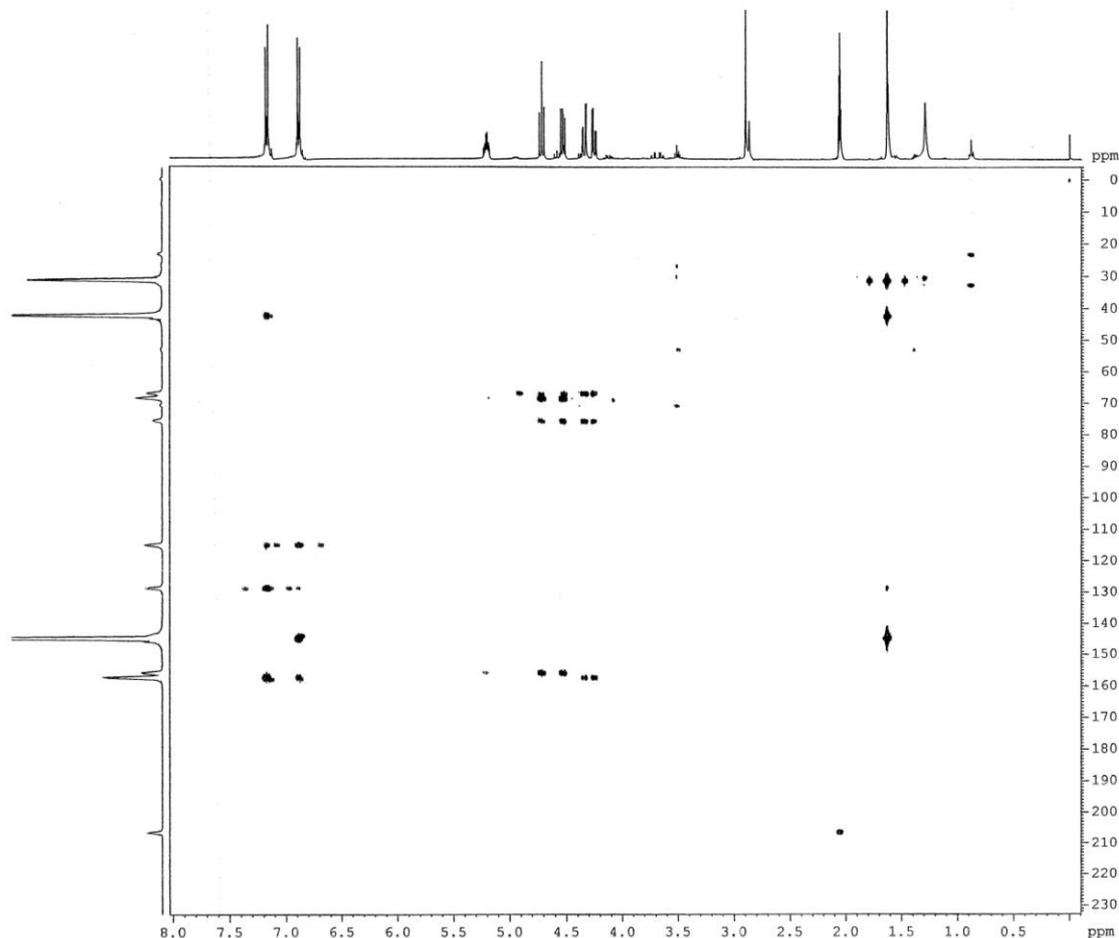


Figura 20: Espectro de HMBC (*Heteronuclear Multiple Bond Coherence*) do ciclocarbonato CR4c.

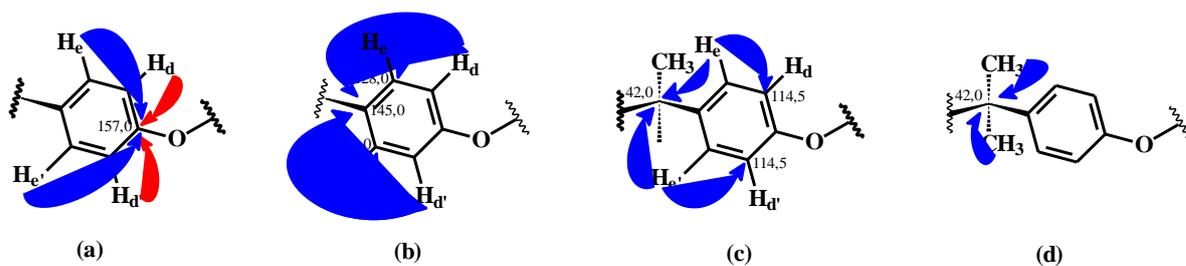


Figura 21: Correlações observadas no espectro de HMBC para  $H_c$  e  $H_d$ .

Ainda no espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 18) foi observado quatro duplos dubletos e um multipletto que sugerem a presença de dois grupos metilênicos vizinhos a um carbono quiral. A presença de hidrogênios diastereotópicos e de um carbono assimétrico foi confirmada através de espectroscopia de RMN em duas dimensões.

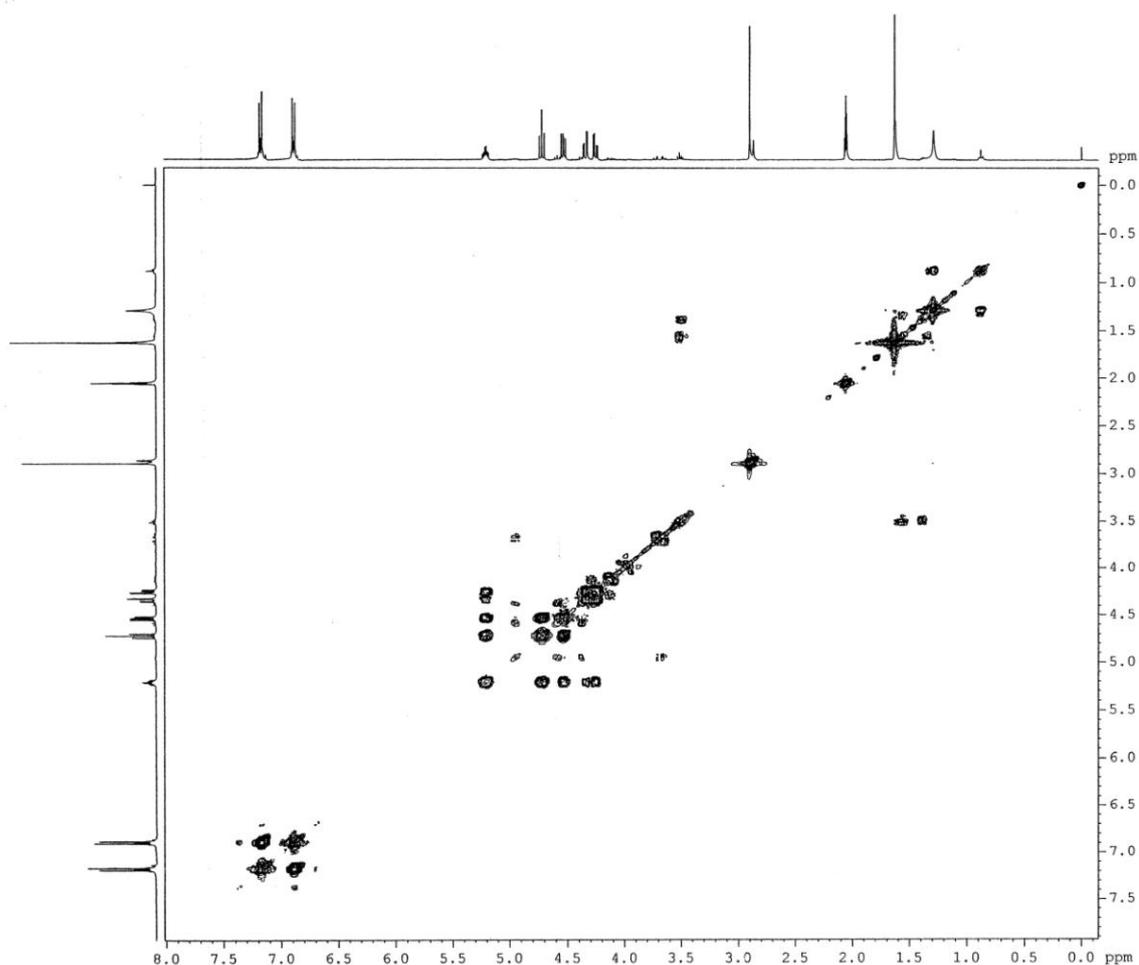


Figura 22: Espectro de COSY (CORrelated SpectroscopY)  $^1\text{H} \times ^1\text{H}$  do ciclocarbonato.

O espectro de COSY (Figura 22) mostrou o acoplamento entre os duplos dubletos em  $\delta_{\text{H}}$  4,34 ( $J = 11,2$  e  $3,2$  Hz) e  $\delta_{\text{H}}$  4,25 ( $J = 11,2$  e  $4,0$  Hz) e destes com o multipletto em  $\delta_{\text{H}}$  5,20, sendo que este último foi atribuído ao hidrogênio presente no centro

quiral ( $H_b$ ). A correlação observada através do espectro de HSQC para os hidrogênios em  $\delta_H$  4,34 e  $\delta_H$  4,25 com o mesmo carbono em  $\delta_C$  68,5 permitiu inferir que são hidrogênios diastereotópicos. O espectro de HMBC (Figura 20) mostra para estes hidrogênios a correlação com um carbono em  $\delta_C$  157,0, que já havia sido atribuído ao carbono  $sp^2$  oxigenado do anel aromático, indicando que estes hidrogênios são os que foram denominados de  $H_c$  e  $H_{c'}$  na Figura 17.

O segundo par de hidrogênios diastereotópicos  $H_a$  e  $H_{a'}$  foi atribuído aos duplos dubletos em  $\delta_H$  4,71 ( $J = 8,8$  e  $8,4$  Hz) e  $\delta_H$  4,53 ( $J = 8,4$  e  $6,0$  Hz), pois foi observado, através do espectro de COSY, o acoplamento destes com o hidrogênio do centro quiral  $H_b$  e através da análise do espectro de HSQC, para estes hidrogênios, observa-se a correlação com o mesmo carbono em  $\delta_C$  67,0, confirmando esta atribuição.

Através do espectro de HSQC, foi obtido o deslocamento químico do carbono assimétrico pela correlação de  $H_b$  com um carbono em  $\delta_C$  75,7, posteriormente, com a análise do espectro de HMBC, observou-se a correlação dos quatro hidrogênios diastereotópicos com este carbono (Figura 23 (a)). Ainda analisando o espectro de HMBC, foi observada a correlação dos hidrogênios em  $\delta_H$  4,71,  $\delta_H$  4,53 e  $\delta_H$  5,20 com um carbono em  $\delta_C$  156,0, que foi relacionado ao carbono carboxílico do ciclo carbonato (Figura 23 (b)).

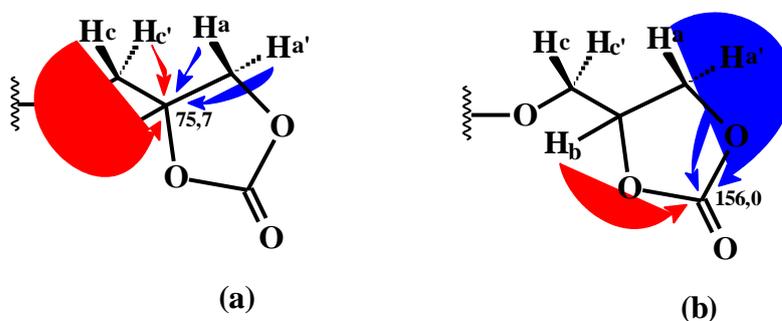


Figura 23: Correlações observadas no espectro de HMBC para os hidrogênios diastereotópicos e o hidrogênio do carbono quiral.

A simetria da molécula é confirmada pela ausência de sinais dos hidrogênios das metilas do bisfenol A se correlacionando com outros hidrogênios da molécula, ou seja, os deslocamentos químicos dos hidrogênios de metade da molécula são equivalentes aos seus análogos da outra metade da molécula.

#### 4.2.2. SUBPRODUTOS

A reação entre oxirano e CO<sub>2</sub> foi bastante eficiente, pois produtos resultantes com menos de três horas de síntese já não mostravam mais resquícios dos sinais da resina epóxi nos espectros de RMN, como pode ser observado na Figura 18 para o diciclocarbonato CR4c.

Os sinais característicos da resina epóxi (Figura 24 - par de hidrogênios diastereotópicos H<sub>a</sub> e H<sub>a'</sub>, atribuídos aos duplos dubletos em  $\delta_H$  4,25 e  $\delta_H$  3,82; hidrogênio do centro quiral H<sub>b</sub>, atribuído ao multiplete  $\delta_H$  3,26; par de hidrogênios diastereotópicos H<sub>c</sub> e H<sub>c'</sub>, atribuídos aos duplos dubletos em  $\delta_H$  2,80 e  $\delta_H$  2,67) sumiram completamente após a reação com CO<sub>2</sub>, conforme se nota na Figura 18.

Ainda na Figura 18, outros sinais ( $\delta_H$  3,68;  $\delta_H$  3,72;  $\delta_H$  4,37;  $\delta_H$  4,58;  $\delta_H$  4,95) poderiam ser atribuídos a possíveis subprodutos da reação, porém, com uma análise detalhada dos espectros de RMN em uma e duas dimensões e dos espectros das resinas, concluiu-se que estes sinais referiam-se ao solvente modificado (Figura 26) presente nas resinas DER324 e EpóxiGlass, nesta última, além desses sinais, houve também sinais de outras impureza presentes.

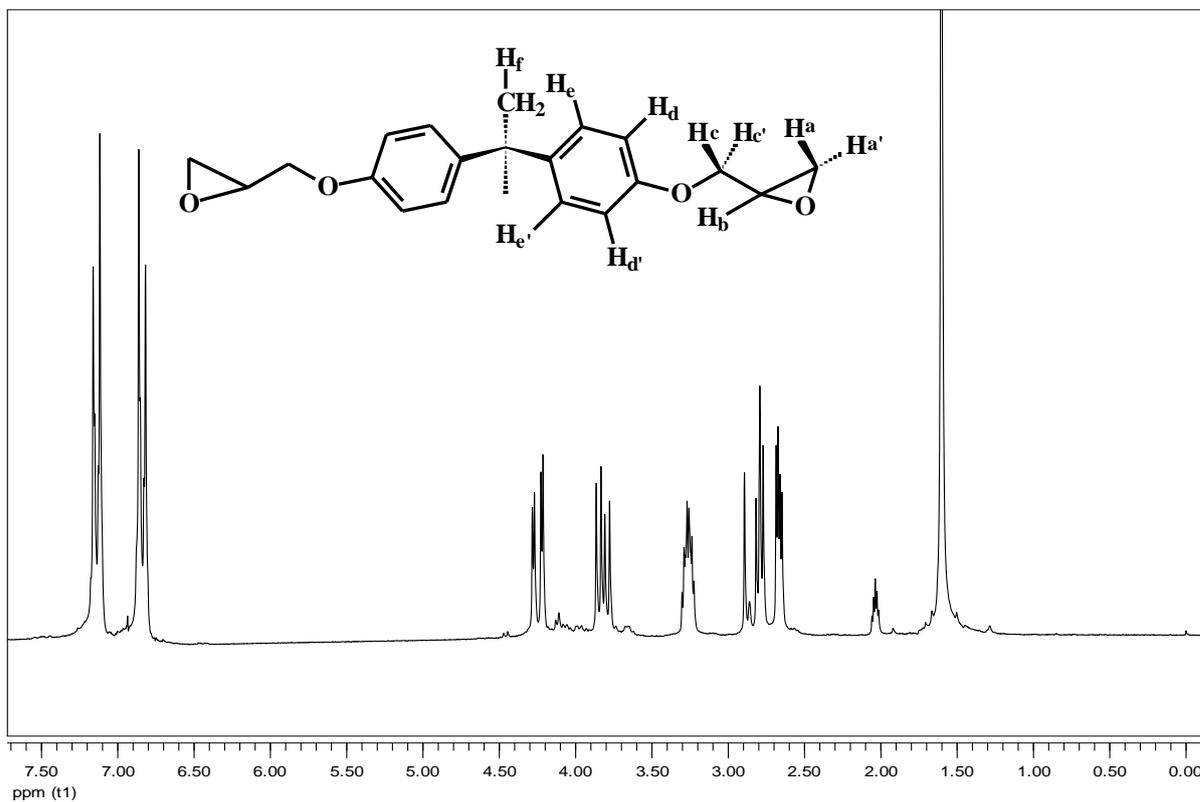


Figura 24: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  da resina epóxi DER331 e estrutura química da resina epóxi diglicidil éter de bisfenol A (DER331, DER324 e EpóxiGlass).

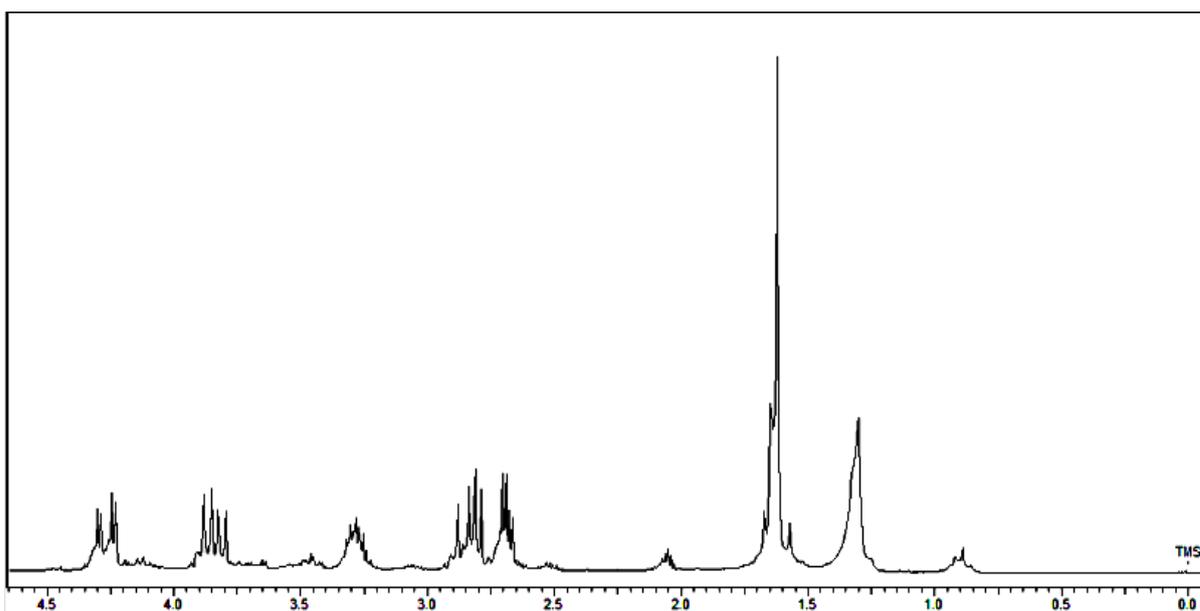


Figura 25: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  da resina epóxi DER324 mostrando a região na qual aparecem os picos do solvente glicidil éter alifático.

O ciclocarbonato CR4c, como exemplo, proveniente da resina DER324 (Figura 25), apresentou os sinais do solvente modificado conforme identificação a seguir.

O par de hidrogênios diastereotópicos  $H_a$  e  $H_{a'}$  (Figura 26-b) foi atribuído aos duplos dubletos em  $\delta_H$  4,58 e  $\delta_H$  4,37 ( $\delta_C$  67,0), pelo acoplamento no COSY (Figura 22) com o hidrogênio do centro quiral  $H_b$   $\delta_H$  4,95 ( $\delta_C$  76,5) e deste com o par de hidrogênios diastereotópicos  $H_c$  e  $H_{c'}$  (duplos dubletos em  $\delta_H$  3,72 e  $\delta_H$  3,68 -  $\delta_C$  70,7). Os deslocamentos dos carbonos foram encontrados no espectro de HSQC (Figura 19).

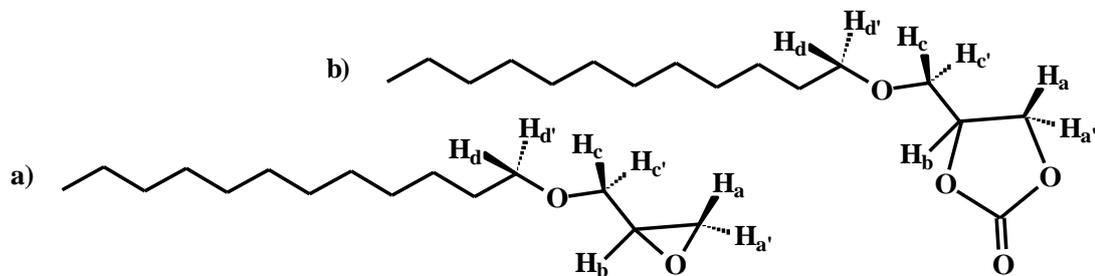


Figura 26: Estruturas químicas: **a)** glicidil éter alifático (C<sub>12</sub> – C<sub>14</sub>), diluente das resinas epóxis DER324 e EpoxiGlass; **b)** ciclocarbonato alifático proveniente da reação de a) com CO<sub>2</sub>.

O espectro de HMBC (Figura 27) mostrou que os hidrogênios diastereotópicos  $H_c$  e  $H_{c'}$  (Figura 26-b) vêem os carbonos dos hidrogênios  $H_a$ ,  $H_b$  e  $H_d$  ( $\delta_C$  67,0;  $\delta_C$  76,5 e  $\delta_C$  72,3 respectivamente).

Já os hidrogênios  $H_d$  e  $H_{d'}$  ( $\delta_H$  3,52) vêem os carbonos em  $\delta_C$  70,7;  $\delta_C$  53,0 (3,50) e  $\delta_C$  30,5 ( $\delta_H$  1,57) (HMBC - Figura 27), o primeiro é o carbono ligado a  $H_c$  e  $H_{c'}$ , os outros dois são CH<sub>2</sub> da cadeia alifática. Os hidrogênios destes CH<sub>2</sub> acoplam no COSY (Figura 22) e se vêem no HMBC (Figura 27).

Os outros sinais com deslocamento de hidrogênio próximo a  $\delta_H$  1,3 e de carbono próximo a  $\delta_C$  30 referem-se ao restante da cadeia alifática do diluente da resina epóxi. A integração realizada no pico em  $\delta_H$  1,29 revelou uma área 16 vezes maior que a área de referência (multipletto em  $\delta_H$  4,95 (Figura 18) – hidrogênio do carbono quiral, preferido ao  $CH_3$  terminal da cadeia alifática como referência, pois está bem definido numa região sem outros picos que influenciam no valor de sua área, diferente dos sinais de hidrogênio do  $CH_3$  terminal), o que corresponde a 8  $CH_2$ , mostrando que a cadeia alifática possui em média 12 carbonos, esses 8  $CH_2$  mais os  $CH_2$  em  $\delta_C$  72,3;  $\delta_C$  53,0 e  $\delta_C$  30,5 mais o  $CH_3$  final da cadeia.

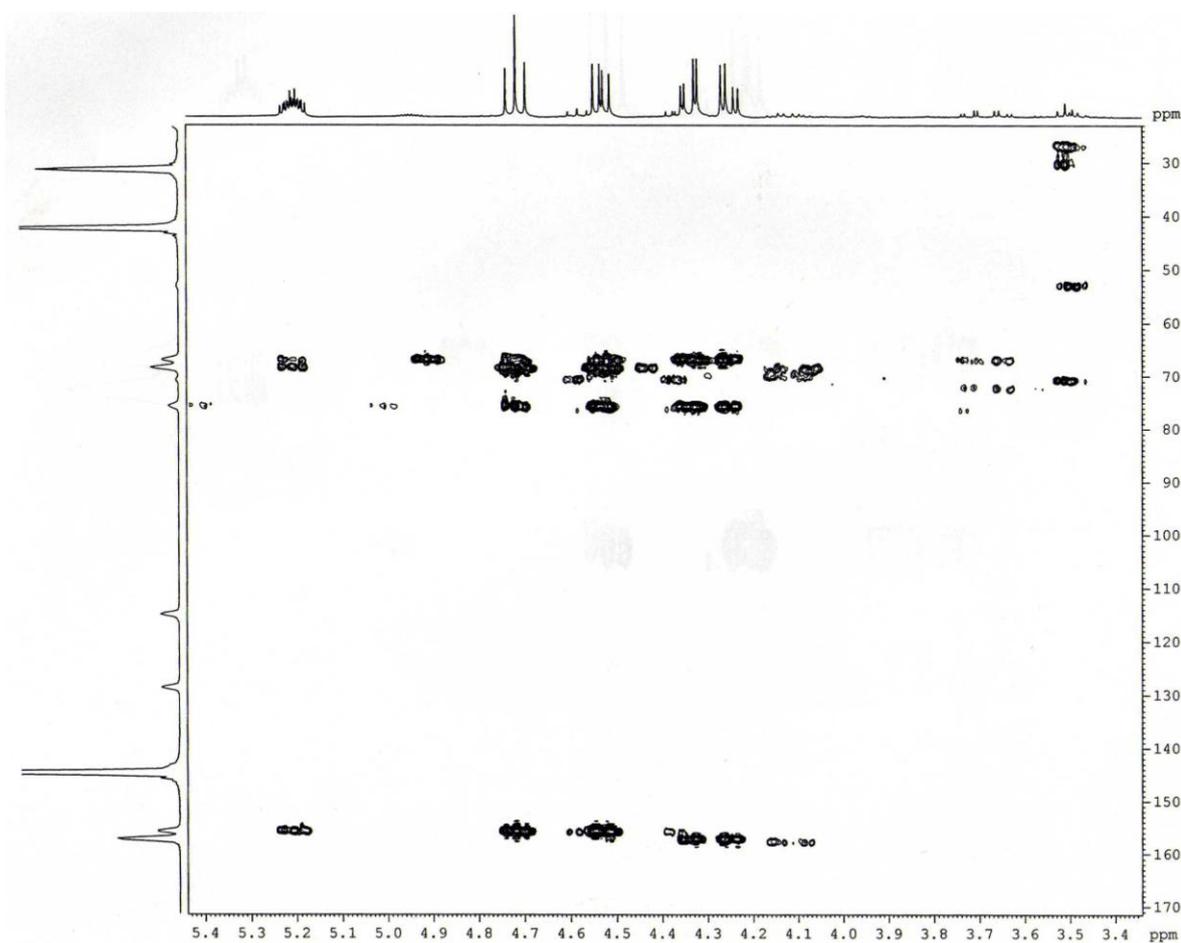


Figura 27: Ampliação do espectro de HMBC (*Heteronuclear Multiple Bond Coherence*) do ciclocarbonato CR4c da Figura 20.

### 4.2.3. VELOCIDADE DA REAÇÃO

#### 4.2.3.1. CONSUMO DE CO<sub>2</sub>

A velocidade da reação de formação de diciclocarbonato foi monitorada através do consumo de gás carbônico (diminuição da pressão de CO<sub>2</sub> em função do tempo) em síntese realizada com gaseificação por agitação mecânica lenta. Foram realizadas três sínteses nas mesmas condições, buscando-se uma maior confiabilidade dos resultados com a verificação da reprodutibilidade dos mesmos.

O consumo de uma quantidade molar fixa de CO<sub>2</sub> foi avaliado pela variação da pressão de 2,00 kgf/cm<sup>2</sup> para 1,80 kgf/cm<sup>2</sup>, medindo-se o tempo ( $t_a$ ) necessário para esse consumo.

Aplicando-se a equação empírica de van der Waals adaptada para o processo de consumo de CO<sub>2</sub> a volume e temperatura constantes (Equação 5), com os dados abaixo, pôde-se obter as quantidades molares de CO<sub>2</sub> antes e após a variação de pressão.

Temperatura do processo:  $T = 373 \text{ K}$

Volume de CO<sub>2</sub> no reator:  $V = 21,5^2 \cdot \pi \cdot 250 \text{ mm}^3 = 0,363 \text{ litro}$  (volume da câmara de CO<sub>2</sub>).

Variação da pressão: de  $P_1 = 1,96 \text{ bar}$  (2,00 kgf/cm<sup>2</sup>) até  $P_2 = 1,76 \text{ bar}$  (1,80 kgf/cm<sup>2</sup>).

Constantes da equação de Van der Waals para o CO<sub>2</sub>:  $a = 3,640 \text{ l}^2\text{bar/mol}^2$  e  $b = 0,04267 \text{ l/mol}$  [30].

Número de mols de CO<sub>2</sub> antes do processo:  $n_1 = 0,0231 \text{ mol}$  (calculado da 0, resolvendo a equação do 3º grau em  $n$ ;  $S = \{0,0231; 4,2420 + 2,8540i; 4,2420 - 2,8540i\}$ ).

$$\left(P_1 + \frac{n^2 a}{V_1^2}\right)(V_1 - nb) = nRT \quad (\text{equação empírica de Van der Waals}) \quad (4)$$

$$\left(P_1 + \frac{n_1^2 a}{V^2}\right) \frac{1}{n_1} = \left(P_2 + \frac{n_2^2 a}{V^2}\right) \frac{1}{n_2} \quad (\text{equação de Van der Waals adaptada para o processo de consumo de CO}_2 \text{ a volume e temperatura constantes}) \quad (5)$$

A quantidade molar de CO<sub>2</sub> consumida com a variação da pressão de 1,96 bar para 1,76 bar foi encontrada aplicando-se a Equação 5. Resolvendo-se a equação do 2º grau resultante, encontrou-se n<sub>2</sub> = 0,0205 mol de CO<sub>2</sub>. Conseqüentemente, a quantidade molar fixa de CO<sub>2</sub> consumida em cada tomada de tempo (t<sub>a</sub>) no decorrer da reação foi de: 0,0231 – 0,0205 = 0,0026 mol de CO<sub>2</sub> no intervalo avaliado.

Os erros experimentais e da aproximação pela equação de Van der Waals foram desconsiderados para avaliação do consumo de CO<sub>2</sub>. Para se obter a variação da concentração de resina epóxi no decorrer da síntese considerou-se o volume reacional (volume de resina líquida) como sendo fixo, sem se alterar pelas variações de pressão e pela formação do ciclocarbonato.

Será discutida, na seqüência, a obtenção da função consumo de CO<sub>2</sub> no transcorrer das sínteses realizadas a partir da quantidade molar fixa de CO<sub>2</sub> calculada e do tempo (t<sub>a</sub>) para este consumo.

Os valores de tempo (t<sub>a</sub>) para se consumir a quantidade fixa de CO<sub>2</sub> e os respectivos valores do consumo de CO<sub>2</sub> para os diversos tempos de síntese estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Consumo de CO<sub>2</sub> através da variação na pressão de 1,96 para 1,76 bar.

Tempo de síntese (min)	Síntese 1		Síntese 2		Síntese 3	
	t <sub>a</sub> (min)	0,0026 x 1/t (mol / s)	t <sub>a</sub> (min)	0,0026 x 1/t (mol / s)	t <sub>a</sub> (min)	0,0026 x 1/t (mol / s)
0	1,18	0,0022	1,48	0,00175	1,32	0,00197
10	1,72	0,0015	1,83	0,00142	1,50	0,00173
20	2,13	0,0012	2,50	0,00104	2,25	0,00116
40	2,63	9,87E-4	2,77	9,40E-4	2,68	9,69E-4
60	3,23	8,04E-4	3,17	8,21E-4	3,25	8,00E-4
80	3,93	6,67E-4	3,73	6,96E-4	3,83	6,78E-4
100	4,68	5,55E-4	4,12	6,32E-4	4,22	6,17E-4
120	5,53	4,70E-4	5,83	4,46E-4	5,42	4,80E-4
180	7,60	3,42E-4	7,12	3,65E-4	6,42	4,05E-4
300	11,87	2,19E-4	14,92	1,74E-4	13,58	1,91E-4

A partir destes dados pôde-se obter a curva descrevendo o comportamento do consumo de CO<sub>2</sub> (C) em função do tempo de síntese e realizar os ajustes exponenciais dos pontos médios das três medidas realizadas (Figura 28).

Figura 28: Consumo de CO<sub>2</sub> em função do tempo de síntese do dicitlocarbonato.

A partir do ajuste realizado encontrou-se a Equação 6 como descrição matemática do consumo de CO<sub>2</sub> em função do tempo e a Equação 7 (integral de C) como sendo a relação da variação da quantidade molar de CO<sub>2</sub> em função do tempo de síntese.

$$C = 0,000199 + 0,00175.e^{-\frac{t}{58,16}} \cong 0,00175.e^{-\frac{t}{58,16}} \quad (6)$$

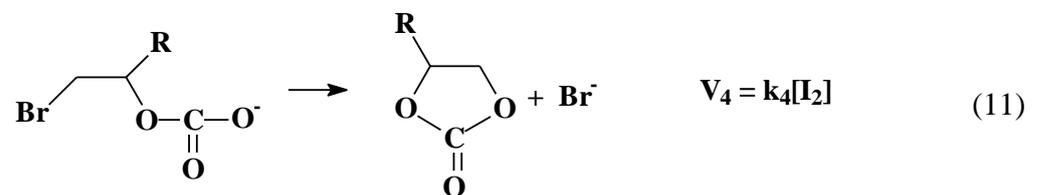
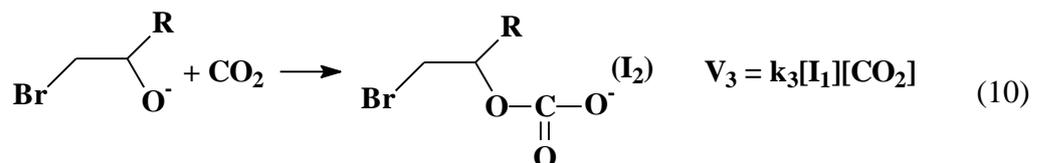
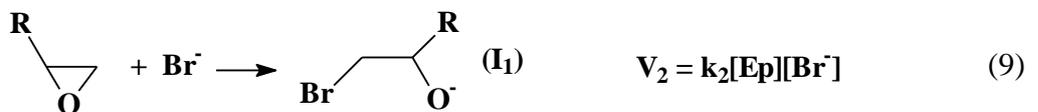
$$Q_{CO_2} = \int_0^t C dt = 0,000199.t + 0,102.(1 - e^{-0,0172t}) \cong 0,102.(1 - e^{-0,0172t}) \quad (7)$$

A velocidade de absorção de CO<sub>2</sub> no início da reação é muito intensa, Figovsky e Shapovalov descrevem um consumo médio nos primeiros 45 min de síntese, para o reator apresentado na Figura 7, de 2,4 g.min<sup>-1</sup>, utilizando 500 g de resina epóxi (0,0048 g.min<sup>-1</sup> por grama de resina utilizada) [22]. Para os dados obtidos o consumo de CO<sub>2</sub> em 45 min foi de:

$Q_{CO_2} = 0,102 \cdot (1 - e^{-0,0172 \cdot 45}) = 0,047 \text{ mol}$  (2,07 g de  $CO_2$ ), 0,046 g/min em uma quantidade total reativa de 25 g

#### 4.2.3.2. CINÉTICA DA REAÇÃO

As etapas da reação de formação dos diciclocarbonatos estão ilustradas nas equações a seguir, mostrando os dois intermediários  $I_1$  e  $I_2$  [19]. Desta forma, pode-se descrever as leis de velocidade para as etapas da reação de  $CO_2$  com a resina epóxi (Ep).



Considerando que os intermediários ( $I_1$  e  $I_2$ ) da reação estão em estado estacionário (permanente) e que a pressão de  $CO_2$  e a gaseificação promovida são constantes, conclui-se que as velocidades de consumo ou formação dos intermediários são nulas e a

concentração de  $CO_2$  no meio reacional é constante, conforme representado pelas equações abaixo:

$$\frac{d[I_1]}{dt} = 0 \Rightarrow k_2[Ep][Br^-] = k_3[I_1][CO_2] \quad (12)$$

$$\frac{d[I_2]}{dt} = 0 \Rightarrow k_3[I_1][CO_2] = k_4[I_2] \quad (13)$$

$$V = \frac{d[CC]}{dt} = -\frac{d[Ep]}{dt} = k_2[Ep][Br^-] = k[Ep] \quad (14)$$

A partir desta abordagem, a cinética da reação torna-se de primeira ordem (Equação 14), o que permite o ajuste dos dados obtidos na Figura 28 com a equação exponencial proveniente da integração da Equação 14 (Equação 15).

$$[Ep] = [Ep]_0 \times e^{-kt} \quad (15)$$

O volume da massa reativa ( $V = 0,023$  L) foi aproximado através da multiplicação da altura de resina epóxi líquida utilizada com a área da base interna do reator, na temperatura de síntese ( $100$  °C). Apenas um pouco maior que o volume a  $25$  °C ( $0,022$  L) obtido a partir da densidade da resina epóxi DER 331 ( $1,16$  g/ml) [126, 127].

Considerando que a função consumo de  $CO_2$  (C) ideal deve tender a zero para longos tempos síntese e que o coeficiente do termo linear ( $0,000199$ ) da função quantidade de  $CO_2$  consumido ( $Q_{CO_2}$ ) não é significativo no intervalo de síntese considerado (quando é feita a separação das funções linear e exponencial a contribuição da reta é desprezível no intervalo de síntese considerado), portanto, pode-se aproximar a função  $Q_{CO_2}$  para uma exponencial, conforme é mostrado na Equação 7.

A quantidade molar de grupos oxirano consumidos na síntese é igual a quantidade molar de CO<sub>2</sub> consumido (Equação 7), que pode ser transformada em concentração de grupos oxiranos reativos considerando o volume utilizado ( $[Ep] = Q_{Ep} / V$  em mol/L) (Equação 16).

$$Q_{Ep} = Q_{CO_2} \rightarrow [Ep] = [Ep]_0 - \frac{0,102}{0,023} \cdot (1 - e^{-0,0172t}) \quad (16)$$

$$[Ep] = 5,4 - 4,4 \cdot (1 - e^{-0,0172t}) = 1,0 + 4,4 \cdot e^{-0,0172t} \quad (17)$$

A concentração de grupos oxiranos reativos no início da síntese ( $[Ep]_0 = 5,4$  mol/L - sem solvente) foi obtida considerando o equivalente epóxi da resina (200 g/mol), a massa da resina (25 g - 0,1242 mol de oxirano) e o volume ocupado (0,023 L) - Equação 17.

A equação exponencial obtida do ajuste realizado (Equação 17) pode, então, ser comparada com a equação obtida da cinética de primeira ordem (Equação 15), resultando na constante de velocidade  $k = 0,0172$ , para a síntese nas condições apresentadas.

#### 4.2.4. RENDIMENTO

O cálculo de rendimento das reações de obtenção dos ciclocarbonatos foi feito com os resultados da espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio (FTIR), utilizando o *software* WinSpec para o ajuste das curvas e obtenção das áreas relativas das funções de distribuição espectral referentes aos grupos funcionais: oxirano e carbonato.

Como exemplo do procedimento realizado para o cálculo dos rendimentos das sínteses de ciclocarbonato utilizou-se os produtos obtidos a partir da resina DER 331, a 100

°C, 2 atm, com o catalisador TEBA e agitação mecânica lenta (2,5 Volts no variaque) para os tempos de síntese de: 10 min, 20 min e 7 h, amostras: CR15a, CR15b e CR15o, respectivamente (Figura 29).

A Figura 29 mostra o aparecimento do pico de carbonila em  $1791\text{ cm}^{-1}$  e o desaparecimento do pico de estiramento assimétrico ( $\nu_{\text{as}}$ ) do oxirano em  $914\text{ cm}^{-1}$ , indicando a formação do ciclocarbonato com a abertura do anel epóxi. Estes picos foram escolhidos por serem intensos e serem os melhores para análise quantitativa dos grupos funcionais que representam [122].

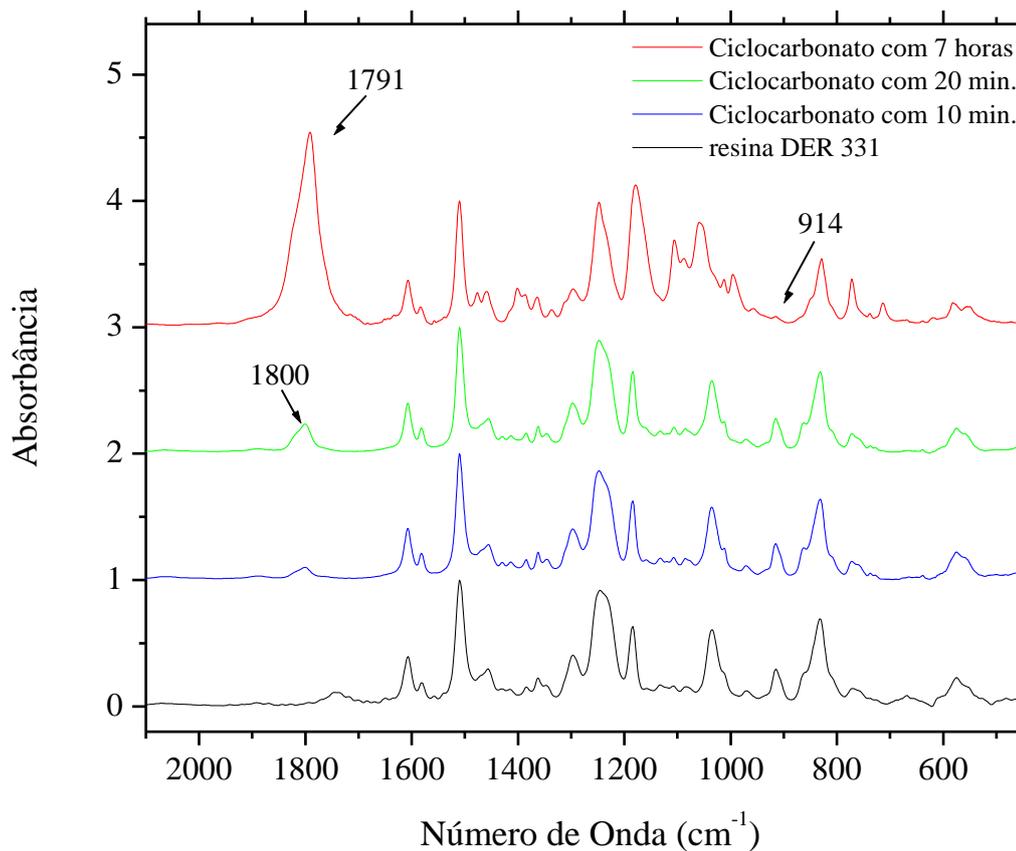


Figura 29: Espectro de FTIR da resina epóxi DER 331 e dos ciclocarbonatos obtidos com o catalisador TEBA a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  e 2 atm para vários tempos de síntese (amostras grupo CR15).

Para o cálculo da área do pico em  $914\text{ cm}^{-1}$  considerou-se as funções de pseudo-Voigt da deconvolução da distribuição espectral que têm influencia no pico de vibração de estiramento do oxirano (curvas coloridas - Figura 30).

Os picos da deconvolução apresentados na Figura 30 foram atribuídos as seguintes vibrações da molécula de resina DER331:  $832\text{ cm}^{-1}$  – vibração do p-fenileno [128],  $863\text{ cm}^{-1}$  - estiramento simétrico do anel epóxico no plano C-O-C [120 e 121],  $914\text{ cm}^{-1}$  – estiramento assimétrico do anel epóxico [122],  $968\text{ cm}^{-1}$  – deformação angular  $\gamma$  do CH aromático [123] e  $1035\text{ cm}^{-1}$ - estiramento do éter alifático [123].

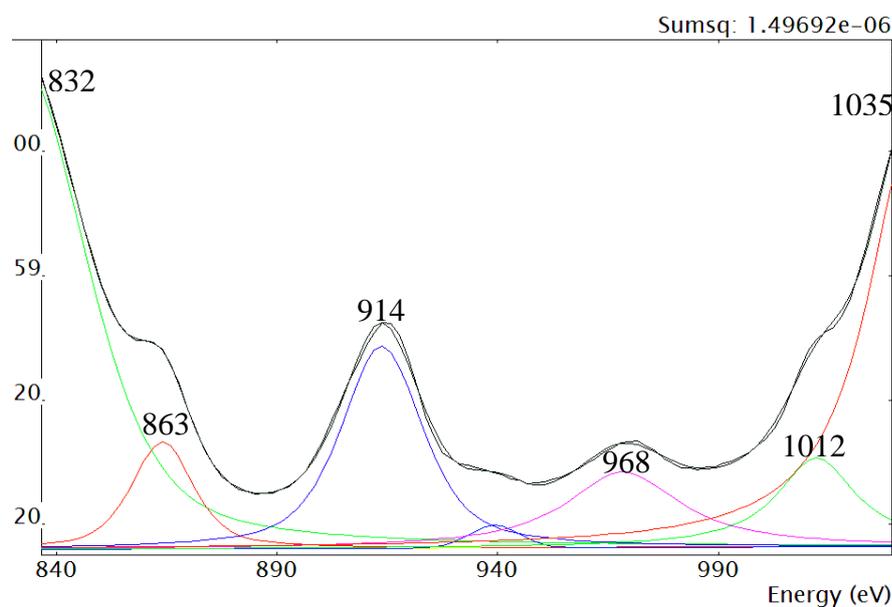


Figura 30: Ajuste do espectro de FTIR da resina epóxi DER 331 (curva preta sobreposta ao espectro) obtido com o *software* WinSpec entre  $840$  e  $1030\text{ cm}^{-1}$  ( $914\text{ cm}^{-1}$  - pico de  $\nu_{\text{as}}$  do epóxi), mostrando as funções de deconvolução de pseudo-Voigt das distribuições vibracionais consideradas.

Foi considerado como referência o pico em  $1510\text{ cm}^{-1}$  (pico de deformação axial da ligação C=C do anel aromático do bisfenol A) [49]. Para o cálculo da área do pico de

interesse utilizou-se as funções de pseudo-Voigt da deconvolução da distribuição espectral que influenciam na área do pico em  $1510\text{ cm}^{-1}$  (curvas coloridas - Figura 31).

Os picos da deconvolução apresentados na Figura 31 foram atribuídos as seguintes vibrações da molécula da resina epóxi:  $1457\text{ cm}^{-1}$  – deformação angular assimétrica ( $\delta_{as}$ ) de  $\text{CH}_2$  [119],  $1466\text{ cm}^{-1}$  – deformação angular simétrica ( $\delta_s$ ) de  $\text{CH}_2$  [119] e os picos em  $1510\text{ cm}^{-1}$ ,  $1581\text{ cm}^{-1}$  e  $1606\text{ cm}^{-1}$  – atribuídos as vibrações características do anel aromático do bisfenol A [123 e 124].

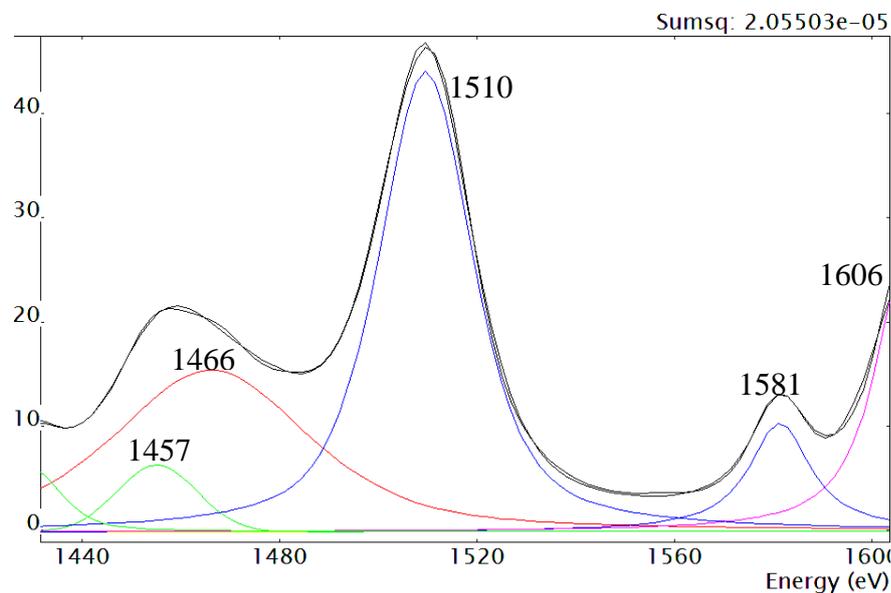


Figura 31: Ajuste do espectro de FTIR da resina epóxi DER 331 (curva preta sobreposta ao espectro) obtido com o *software* WinSpec entre  $1440$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$  ( $1510\text{ cm}^{-1}$  - pico de referência), mostrando as funções de deconvolução de pseudo-Voigt das distribuições vibracionais consideradas.

A Figura 32 mostra os ajustes feitos ao espectro de FTIR do ciclocarbonato CR15a (tempo de síntese de 10 min) na região entre  $840$  e  $1030\text{ cm}^{-1}$ , para obtenção da área do pico de deformação axial do oxirano ( $914\text{ cm}^{-1}$ ), neste caso, relativo à resina epóxi residual presente na amostra do ciclocarbonato.

As áreas dos picos de  $\nu_{as}$  do anel epóxico ( $914\text{ cm}^{-1}$ ) da resina DER331 (Figura 30) e das amostras de ciclocarbonatos sintetizadas (Figura 31) foram, então, normalizadas pelas áreas dos picos de referência ( $\nu\text{ C=C}$  do anel aromático do bisfenol A -  $1510\text{ cm}^{-1}$ ) das respectivas substâncias para posterior cálculo do rendimento da reação em função do tempo de síntese (Tabela 7).

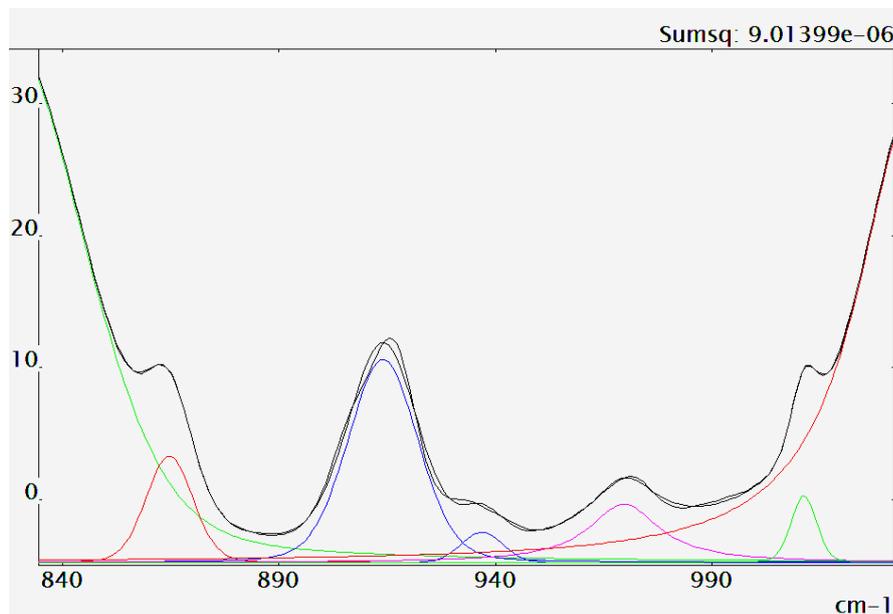


Figura 32: Ajuste do espectro de FTIR do ciclocarbonato CR15a (10 min de síntese) obtido com o programa WinSpec entre  $840$  e  $1030\text{ cm}^{-1}$  ( $914\text{ cm}^{-1}$  - pico de  $\nu_{as}$  do epóxi), mostrando as funções de deconvolução de pseudo-Voigt das distribuições vibracionais consideradas.

A Figura 33 mostra os ajustes feitos com o *software* WinSpec na região característica de vibração da deformação axial C=O [52] dos espectros de FTIR dos ciclocarbonatos CR15a (10 min de síntese), CR15b (20 min) e CR15o (7 h). A Figura 34 mostra os ajustes realizados na região entre  $1440$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$  para obtenção das áreas dos picos em  $1510\text{ cm}^{-1}$  (referências) utilizados nas normalizações dos picos de interesse.

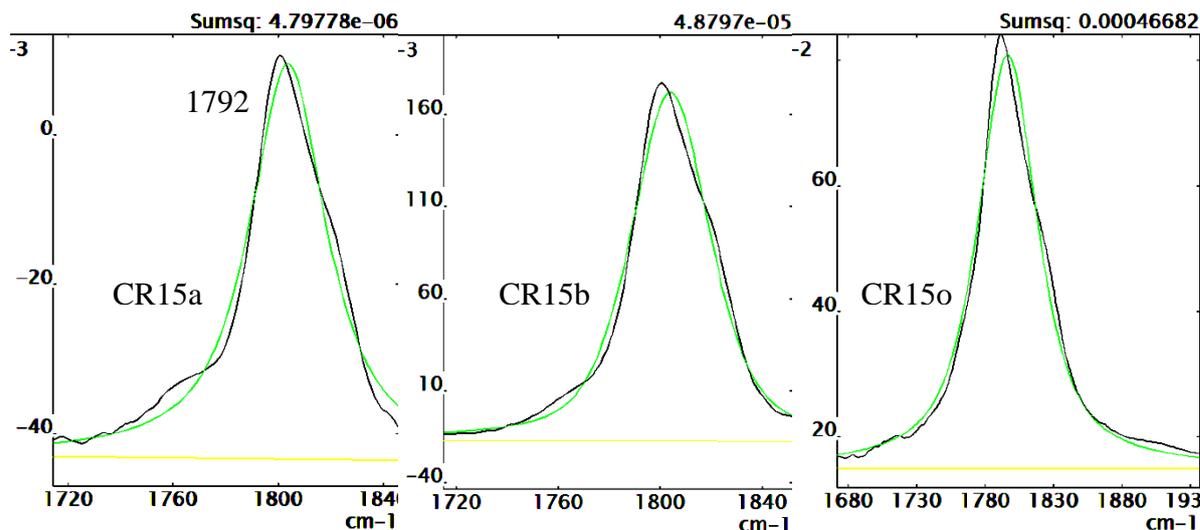


Figura 33: Ajustes dos espectros de FTIR dos ciclocarbonatos CR15a (10 min de síntese), CR15b (20 min) e CR15o (7 h) obtidos com o *software* WinSpec entre 1680 e 1930 cm<sup>-1</sup>, mostrando a função de distribuição das vibrações de C=O em 1792 cm<sup>-1</sup>.

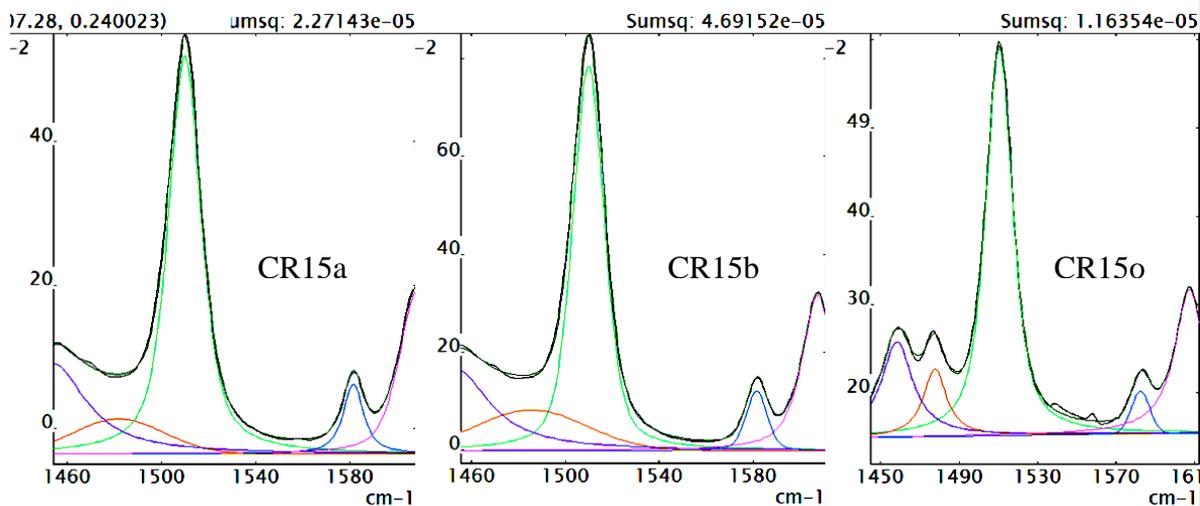


Figura 34: Ajustes dos espectros de FTIR dos ciclocarbonatos CR15a (10 min de síntese), CR15b (20 min) e CR15o (7 h) obtidos com o *software* WinSpec entre 1440 e 1600 cm<sup>-1</sup> (pico de referência em 1510 cm<sup>-1</sup>), mostrando as funções de deconvolução de pseudo-Voigt das distribuições vibracionais consideradas.

Obtendo-se o rendimento da primeira amostra retirada da síntese (com menor tempo de síntese) a partir da razão entre as áreas normalizadas dos picos em  $914\text{ cm}^{-1}$ , pôde-se normalizar o pico da carbonila para ser utilizado como padrão para o cálculo do rendimento das outras amostras com maior tempo de síntese.

Preferiu-se utilizar esta metodologia devido ao pico de deformação de estiramento do oxirano tornar-se pouco intenso no decorrer da reação, gerando grande erro no cálculo de sua área devido às dificuldades no ajuste da curva, enquanto o pico referente a carbonila do ciclocarbonato torna-se muito intenso e numa região sem a presença de picos correspondentes a outras vibrações.

Com as áreas dos picos (referente à deformação de estiramento do grupo oxirano) da resina epóxi e dos ciclocarbonatos normalizadas pela área do pico em  $1510\text{ cm}^{-1}$ , pôde-se compará-las para obtenção da conversão de oxirano em ciclocarbonato no decorrer da reação, ou seja, o rendimento da síntese (Tabela 7).

O rendimento é obtido através das áreas normalizadas, em que a área da  $\nu_{\text{as}}$  do anel epóxido (0,501) representa 100% de resina epóxi e ausência de ciclocarbonato, portanto a área de 0,479 da  $\nu_{\text{as}}$  do anel epóxido representa um consumo de 4,44% do epóxido  $((1 - \frac{0,479}{0,501}) \cdot 100\% = 4,44\%)$ . Com a obtenção do rendimento da primeira amostra (CR15a-

com 10 min de síntese) pode-se obter os rendimentos das demais amostras através da área da  $\nu$  do pico da carbonila do ciclocarbonato, por exemplo para a amostra CR15b:

$$\frac{0,540 \times 4,44}{0,220} \cdot 100\% = 10,9\% .$$

Os valores de rendimento das sínteses de ciclocarbonato apresentados neste trabalho foram calculados utilizando a metodologia descrita acima, possibilitando a análise dos parâmetros que influenciaram nas sínteses em relação à capacidade de conversão dos grupos epóxidos em ciclocarbonatos.

Tabela 7: Áreas dos picos de interesse dos espectros de FTIR obtidas pelo *software* WinSpec, para o cálculo do rendimentos das reações em função do tempo.

Picos ( $\text{cm}^{-1}$ )	Áreas			
	DER331	CR15a (10 min)	CR15b (20 min)	CR15o (7 h)
$\nu$ C=C – 1510 (referência)	5,117	12,709	16,114	10,351
$\nu_{\text{as}}$ Anel epóxido - 914	2,564	6,088	-	-
$\nu$ C=O - 1792	-	2,795	8,702	50,503
Pico oxirano (área normalizada)	0,501	0,479	-	-
Pico carbonila (área normalizada)	-	0,220	0,540	4,879
<b>Rendimento</b>	-	<b>4,4%</b>	<b>10,9%</b>	<b>98,5 %</b>

Pôde-se notar nos espectro de FTIR estudados um pequeno deslocamento dos picos da carbonila de amostras com pouco tempo de síntese (ainda líquida, com pouca conversão do epóxi em ciclocarbonato, pico de  $\nu$  da carbonila em  $1800 \text{ cm}^{-1}$  - Figura 29) em relação a amostras com grande conversão do oxirano em ciclocarbonato (sólidas, pico de  $\nu$  da carbonila em  $1791 \text{ cm}^{-1}$  - Figura 29).

A distribuição da população de vibrações numa banda em região de frequência determinada depende das massas dos átomos envolvidos e de suas posições relativas [105], porém a interação da molécula com o ambiente químico ao seu redor pode causar alterações nas vibrações e conseqüente deslocamento das bandas. Grandes diferenças na desordem das moléculas podem provocar mudanças nas ligações químicas causando o deslocamento da

freqüência de ressonância das ligações de moléculas desordenadas (material amorfo) em relação às moléculas organizadas em uma estrutura cristalina [105].

Além disso, materiais amorfos apresentam maior dispersão na distância das ligações dos elementos presentes e no ângulo das ligações, o que provoca o alargamento das bandas de absorção dos espectros [105] e é mais bem representado por uma distribuição Normal (função gaussiana), enquanto estados físicos da matéria com alto ordenamento possuem uma baixa distorção dos ângulos e a uma baixa dispersão das ligações refletindo-se em uma banda de absorção mais estreita e melhor representada pela distribuição de Cauchy (função lorentziana) [106 e 107].

No caso dos ciclocarbonatos apresentados na Figura 29, observa-se o deslocamento da banda de absorção da carbonila para menores números de onda (de  $1800\text{ cm}^{-1}$  – com maior fração de resina epoxi; para  $1971\text{ cm}^{-1}$  – amostras com alta fração de ciclocarbonato), portanto com vibrações  $\nu\text{ C=O}$ , na média, mais lentas.

Também se observou uma mudança no formato das curvas de distribuição, curvas com formato intermediário entre funções gaussianas e lorentzianas, com maior fração do componente gaussiano ( $\alpha$ ) da 0 ( $\alpha_{\text{CR15b}} = 0,52$  – calculado pelo programa WinSpec considerando os ajustes realizados) foram encontradas para amostras com alta fração de resina epoxi, e curvas com formato muito próximo da distribuição de Cauchy ( $\alpha_{\text{CR15o}} = 0,14$ ), para amostras com maior fração de ciclocarbonato. Este comportamento vibracional das amostras com alto teor de ciclocarbonatos sugere a presença de regiões cristalinas no material.

#### 4.2.5. PARÂMETROS AVALIADOS

A seguir será discutido o comportamento da reação de cicloadição de CO<sub>2</sub> à resina epóxi em função do tempo, temperatura, pressão, aquecimento, gaseificação e presença de co-catalisador na síntese.

##### 4.2.5.1. TEMPO DE SÍNTESE

A Figura 35 mostra os espectros de FTIR de amostras retiradas da síntese de ciclocarbonato ao longo do tempo. Observa-se a formação do carbonato cíclico com o crescimento do pico de  $\nu$  da carbonila e a diminuição do pico de  $\nu$  do epóxido (normalizados com o pico  $\nu$  C=C do aromático).

O resultado do estudo da velocidade de incorporação de CO<sub>2</sub> na resina epóxi durante a reação de cicloadição (para constante de velocidade  $k = 0,0172$ ) pôde ser comparado com os resultados de rendimento da reação em função do tempo obtidos através dos espectros de FTIR (Figura 36).

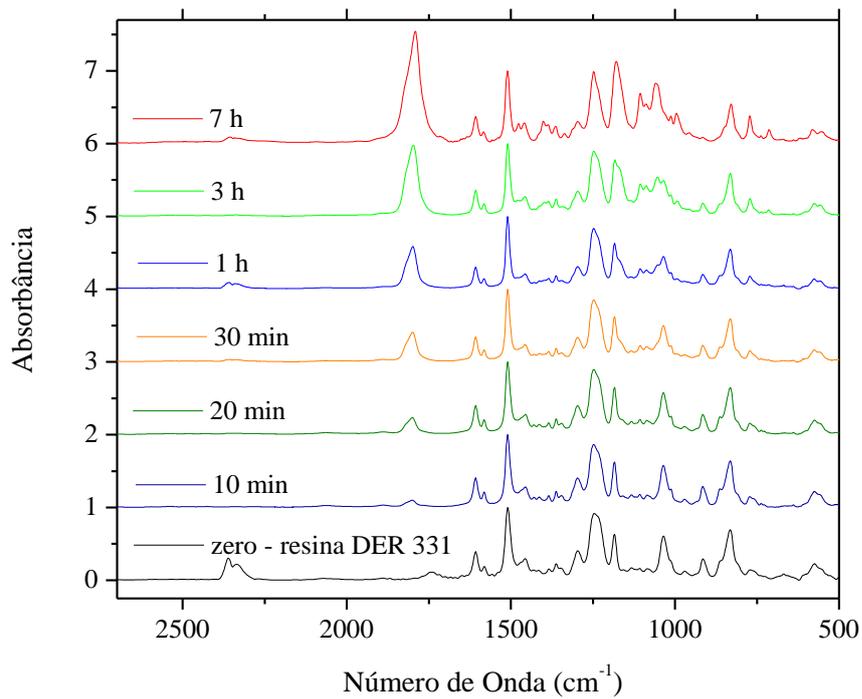


Figura 35: Espectros de FTIR dos ciclocarbonatos sintetizados a 100 °C, 2 atm, TEBA e agitação mecânica lenta (2,5 Volts no variaque), mostrando o progressivo aumento do pico de estiramento da carbonila em função do tempo de síntese: 10 min, 20 min, 30 min, 1 h e 7 h.

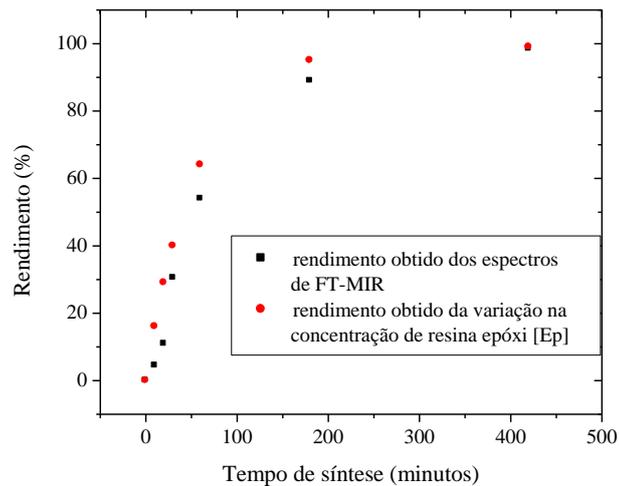


Figura 36: Rendimento da síntese de ciclocarbonato (100 °C, 2 atm, TEBA e agitação mecânica lenta) obtidos a partir dos espectro de FTIR e do estudo de consumo de CO<sub>2</sub>.

Os espectros de RMN podem ser analisados para corroborar os resultados obtidos em relação ao rendimento da reação de formação do ciclocarbonato a partir de  $\text{CO}_2$  (próximo a 100% de conversão), pois é indubitável o desaparecimento dos picos dos hidrogênios do anel epóxido (Figura 37) e aparecimento dos picos dos hidrogênios do ciclocarbonato (Figura 38).

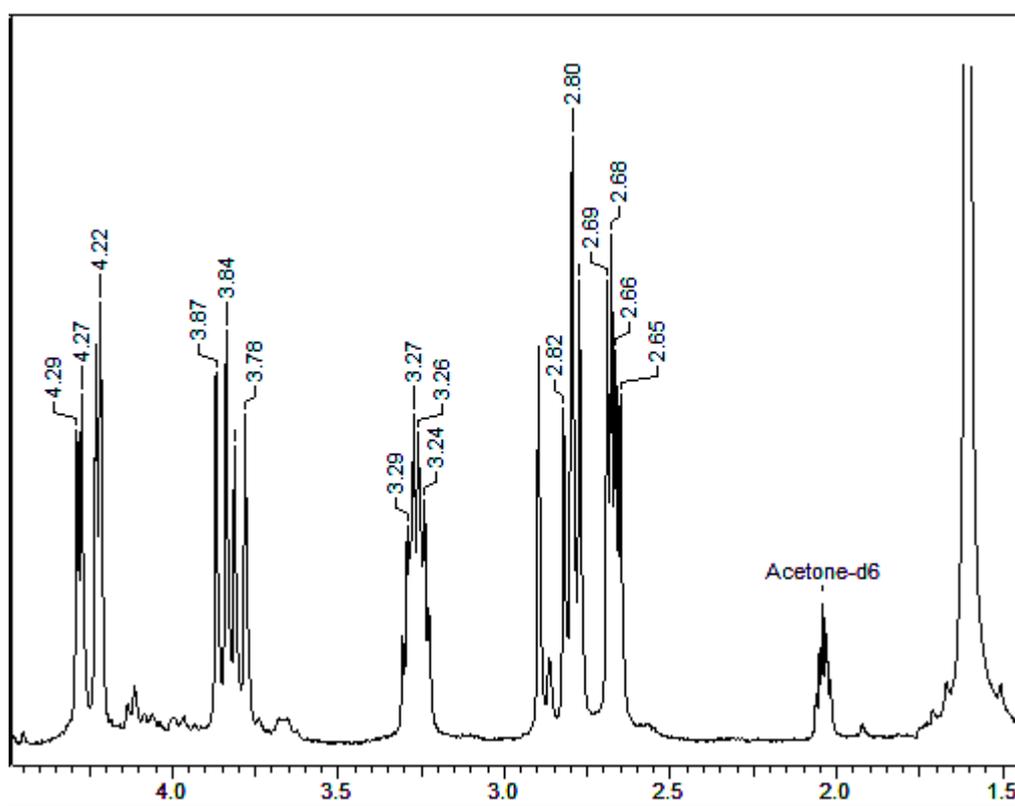


Figura 37: Espectro de RMN da resina epóxi DER331, mostrando a região característica dos picos dos hidrogênios do carbono quiral do anel epóxido e dos  $\text{CH}_2$  vizinhos a ele.



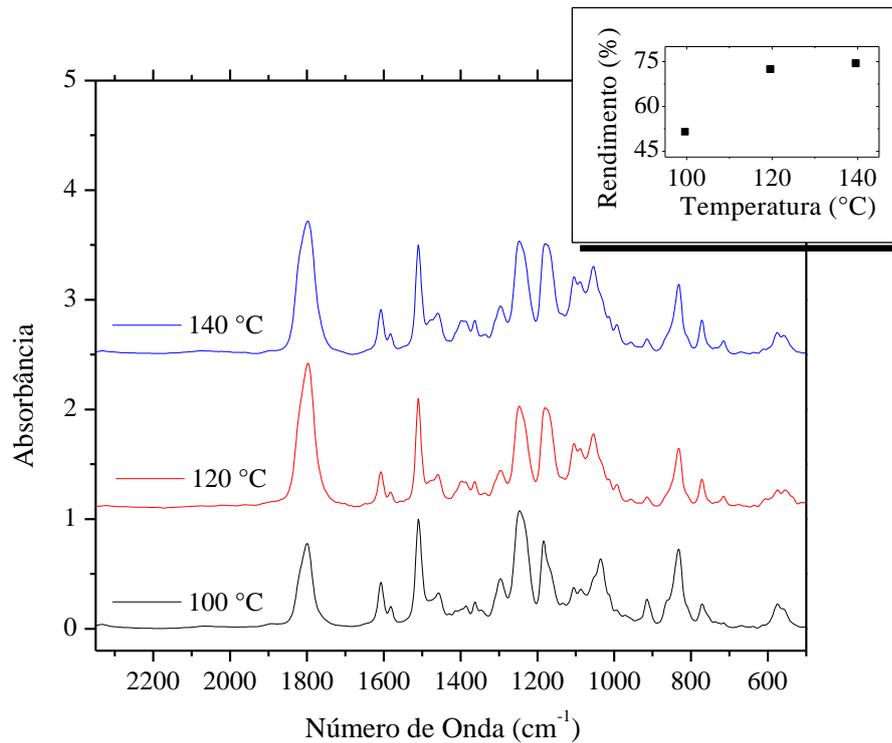


Figura 39: Espectros de FTIR de ciclocarbonatos sintetizados a 100 °C, 120 °C e 140 °C, 2 atm de pressão, agitação mecânica vigorosa (4,0 Volts no variaque), utilizando TEBA e resinato de zinco como catalisadores e tempo de síntese de 20 min para as três amostras.

As reações de cicloadição, cujos espectros dos ciclocarbonatos obtidos com 20 min de síntese estão apresentados na Figura 39, resultaram em rendimentos muito maiores que os das sínteses cujos espectros estão na Figura 35. Isto se deve, principalmente, as diferentes condições de gaseificação o que determina a taxa de difusão de CO<sub>2</sub>.

Acredita-se que a difusão de CO<sub>2</sub> na massa reativa seja o fator preponderante para o rendimento da síntese a 100 °C ter sido consideravelmente inferior ao rendimento das sínteses a 120 e 140 °C, pois a 100 °C a viscosidade da resina epóxi aumenta bastante dificultando a gaseificação.

### 4.2.5.3. PRESSÃO

Realizou-se reações a pressão positiva de 2 atm e sem pressão positiva, apenas promovendo a existência de uma câmara de CO<sub>2</sub> sobre a resina epóxi, à pressão atmosférica, para permitir a incorporação do gás a massa reacional.

Os resultados mostram que mesmo sem pressão positiva ocorre alta conversão de resina epóxi em ciclocarbonato, desde que ocorra gaseificação (Figura 40).

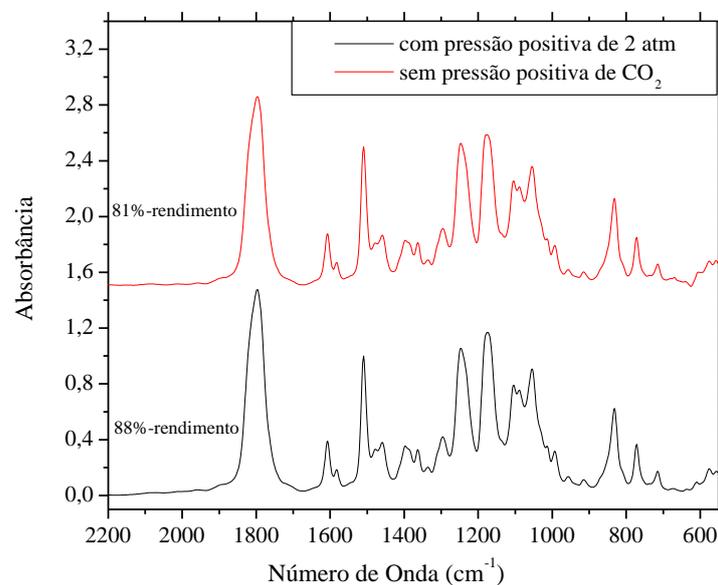


Figura 40: Espectros de FTIR de ciclocarbonatos (120 °C, 1 h, agitação mecânica vigorosa, com pressão positiva de CO<sub>2</sub> (2 atm) e sem pressão positiva (pressão atmosférica)).

### 4.2.5.4. AQUECIMENTO

A literatura descreve que o efeito não térmico da radiação de microondas somado a um aquecimento eficiente, seguro, sem ionização e livre de contato influenciam na

seletividade das reações [97 e 98]. No caso de moléculas contendo anel epóxi, a radiação de microondas auxilia na abertura do anel [84] favorecendo a reação de formação de ciclocarbonatos.

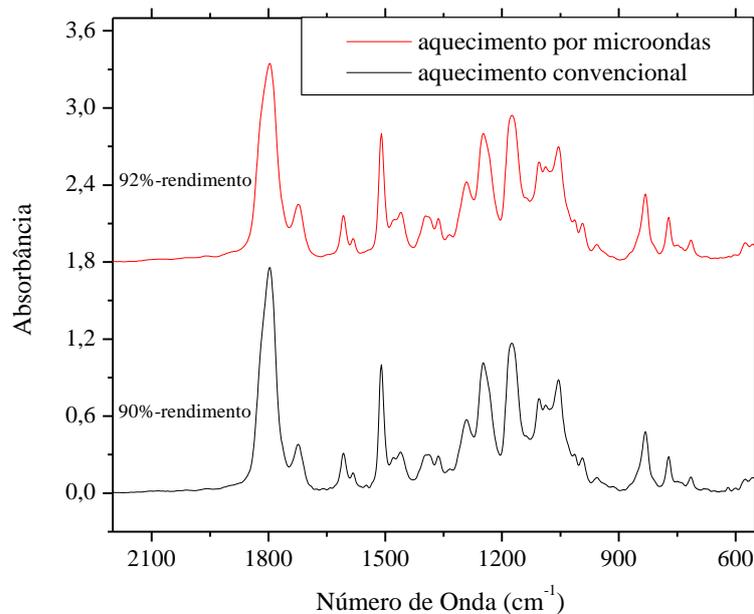


Figura 41: Espectros de FTIR dos ciclocarbonatos (120 °C, 2 atm, 1 h, gaseificação por borbulhamento, resina EpoxiGlass, com TEBA e resinato de zinco como catalisadores) mostrando o rendimento das sínteses com aquecimento convencional e por microondas.

O aquecimento por microondas mostrou-se muito eficiente em relação ao convencional que aquece os reagentes através de condução e convecção, porém com relação ao rendimento das reações não houve diferença significativa entre as formas de aquecimento (Figura 41).

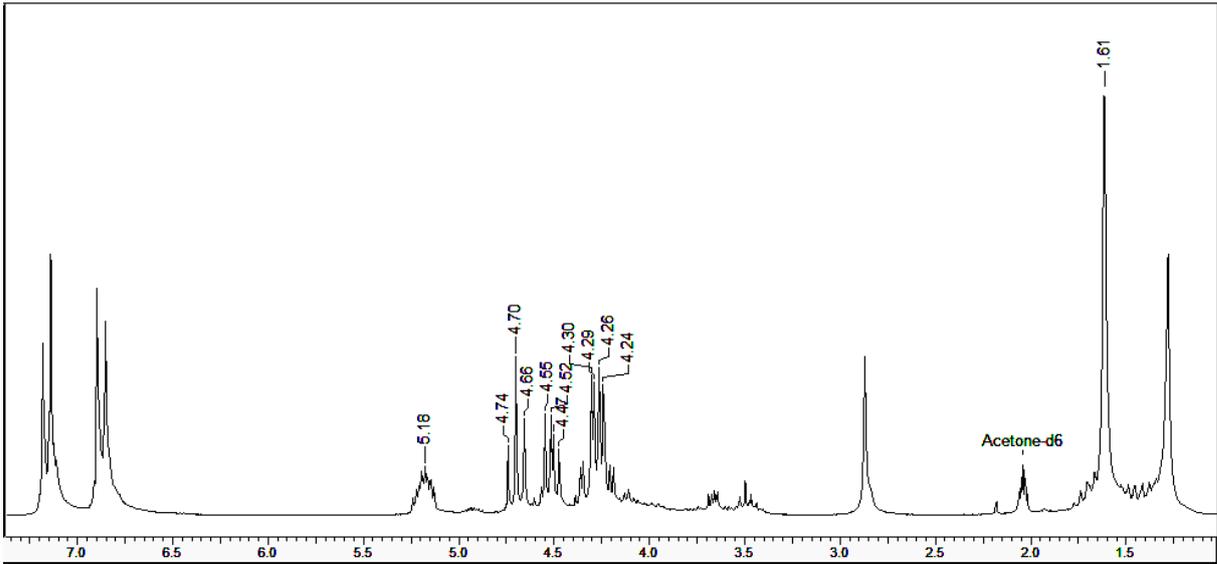


Figura 42: Espectro de RMN do ciclocarbonato sintetizado a 120 °C, 2 atm, 4 h, com TEBA e resinato de zinco, agitação magnética e aquecimento por radiação de microondas.

Não houve diferenças nos produtos obtidos com aquecimento por microondas em relação ao convencional, ocorrendo nos dois casos intensa formação de ciclocarbonatos sem ocorrência de reações paralelas ou subprodutos (Figura 42).

#### 4.2.5.5. GASEIFICAÇÃO

A Figura 43 mostra os espectros de FTIR dos produtos obtidos em sínteses realizadas com diferentes sistemas de gaseificação: agitação mecânica (lenta e vigorosa), borbulhamento e na interface (sem agitação).

A síntese na interface líquido-gás ocorreu sem a incorporação forçada de CO<sub>2</sub> na massa reacional, apenas pela difusão do gás a partir da superfície de contato entre a resina epóxi líquida e o gás CO<sub>2</sub>.

Esta síntese foi realizada durante sete dias contínuos, porém a partir do quarto dia houve a formação de uma camada sólida de ciclocarbonato na interface líquido-gás sobre a resina epóxi ainda líquida, resultando em uma barreira para a difusão do  $\text{CO}_2$  para a massa líquida.

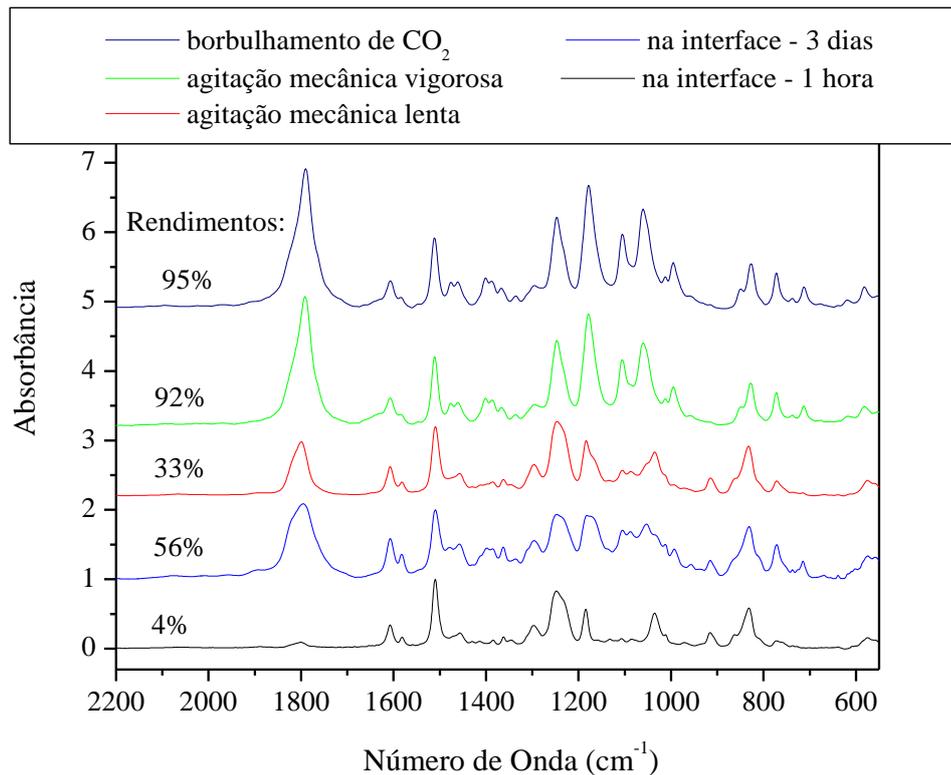


Figura 43: Espectros de FTIR dos ciclocarbonatos (120 °C, 2 atm e 1 h de síntese, TEBA) com gaseificação por difusão na interface, agitação mecânica lenta, agitação mecânica vigorosa e borbulhamento de  $\text{CO}_2$ .

A gaseificação por borbulhamento ocorreu por uma bomba de gás acoplado a uma haste de vidro com uma pedra porosa na ponta mergulhada no meio reacional e proporcionou uma gaseificação extremamente eficiente.

Os rendimentos apresentados na Figura 43 mostram que a reação de formação de ciclocarbonatos é totalmente influenciada pela área de contato entre os reagentes, sendo

que o método de gaseificação para promover o contato entre os reagentes é imensamente significativo, pois permite obter altos rendimentos em pouco tempo de síntese, enquanto a ausência de gaseificação não permite altos rendimentos nem com dias de síntese contínua.

#### 4.2.5.6. CO-CATALISADOR

Houve um sutil incremento no rendimento da reação de formação de ciclocarbonato a partir de  $\text{CO}_2$  com a utilização do co-catalisador resinato de zinco conforme apresentado na Figura 44.

O pico em  $1723 \text{ cm}^{-1}$ , ao lado do pico da carbonila do ciclocarbonato, que aparece no produto sintetizado sem co-catalisador (espectro preto da Figura 44) e não aparece no espectro vermelho da Figura 44, refere-se a impurezas da resina epóxi utilizada, pois nestas sínteses utilizaram-se resinas diferentes (DER324 – curva vermelha e EpoxiGlass – curva preta).

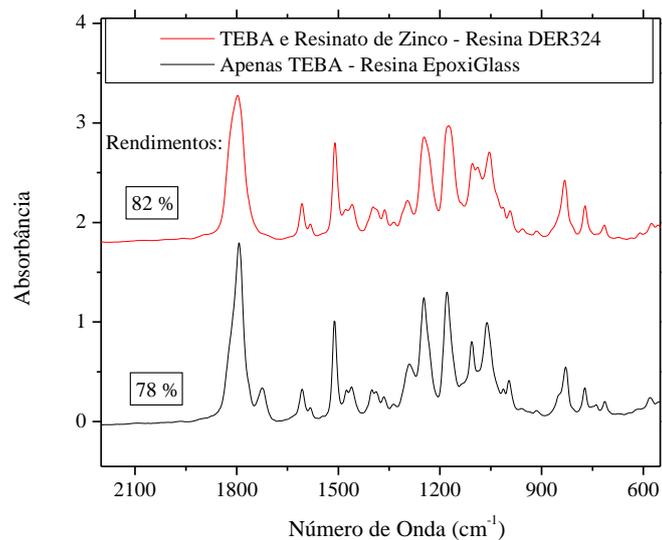


Figura 44: Espectros de FTIR dos ciclocarbonatos ( $120 \text{ }^\circ\text{C}$ , 2 atm, 1 h, agitação mecânica vigorosa) com e sem a utilização do co-catalisador resinato de zinco, mostrando o rendimento obtido em cada caso.

Comparando a Figura 45 (ciclocarbonato sintetizado utilizando TEBA como catalisador e sem a presença do co-catalisador resinato de zinco) com a Figura 18 (síntese com TEBA e resinato de zinco, 120 °C, 2 atm, 4 h) observa-se nos dois casos a ausência de subprodutos das reações, como já foi discutido.

Nas condições de síntese do produto apresentado na Figura 45, o tempo de reação de 2,5 h foi suficiente para gerar uma pasta esbranquiçada consistente impossibilitando a agitação mecânica e a continuidade da síntese na temperatura de 120 °C.

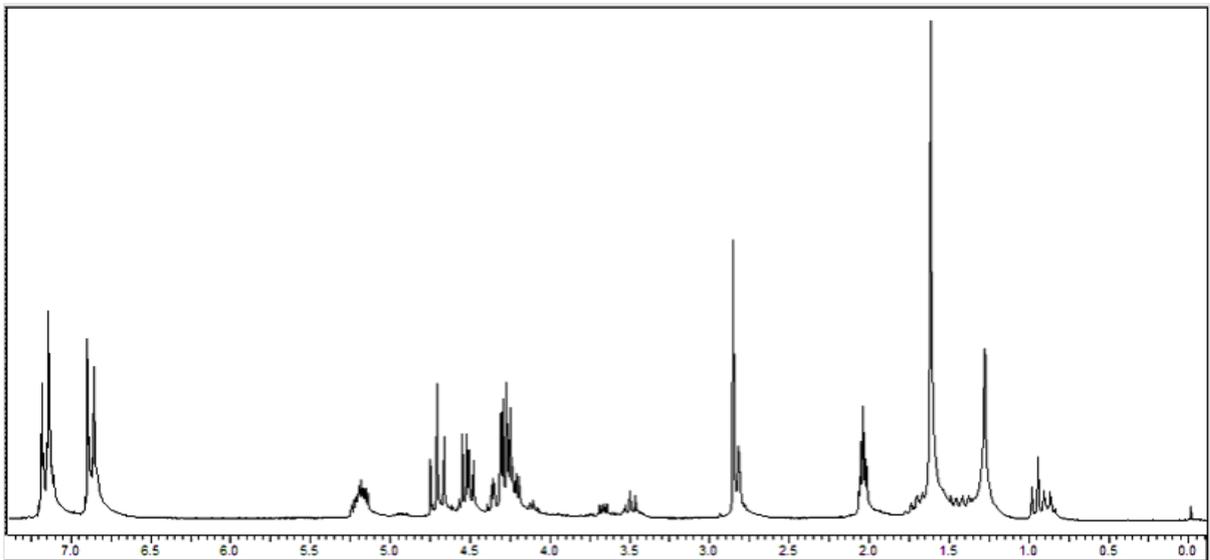


Figura 45: Espectro de RMN <sup>1</sup>H do ciclocarbonato CR8f, sintetizado a partir da resina EpoxiGlass, a 120 °C, 2 atm, por 2,5 h, agitação mecânica vigorosa, com TEBA como catalisador, sem co-catalisador.

### 4.3. POLIURETANOS

A formação dos poliuretanos dependeu decisivamente das diaminas utilizadas, contudo a reação ocorreu mesmo com diaminas pouco reativas, como as aromáticas. A

eletrofilicidade da carbonila, que depende do efeito indutivo (eletrônico) dos substituintes, possibilita a reação com a amina através do ataque nucleofílico [21].

Não foi acrescentado nenhum outro catalisador específico na polimerização, porém o brometo de tetraetilamônio (TEBA), já utilizado como catalisador na síntese do ciclocarbonato e ainda presente no meio reacional também é um potencial catalisador da reação de polimerização [21].

A presença do TEBA, do mesmo modo como é relatado em [21] para outros catalisadores como brometo de tetrabutílamônio e a trietilamina, promove a diminuição da energia de ativação da reação de polimerização e a elevação abrupta da viscosidade, resultando em um curto tempo de cura.

### **4.3.1. ESTRUTURA QUÍMICA**

#### **4.3.1.1. CARACTERIZAÇÃO POR FTIR**

Os espectros de FTIR dos poliuretanos obtidos a partir da reação do diciclocarbonato (CR4 – sintetizado a 120 °C, 2 atm, com TEBA e resinato de zinco como catalisador) com o 1,3 diaminopropano (PU1) e com o 1,3 fenilenodiamina (PU2) estão apresentados nas Figuras 46 e 47, respectivamente. Os outros poliuretanos sintetizados apresentaram comportamento semelhante.

Na Figura 46, é evidente o desaparecimento do pico de estiramento da carbonila do ciclocarbonato ( $1791,7\text{ cm}^{-1}$ ) e o aparecimento do pico de estiramento da carbonila do uretano em  $1700\text{ cm}^{-1}$  [51] e das deformações axiais de N-H e O-H do NIPU (banda larga próxima a  $3410\text{ cm}^{-1}$ ) [51 e 52], tanto para o PU1a (120°C, 12h) como para o PU1b (120°C, 18h).

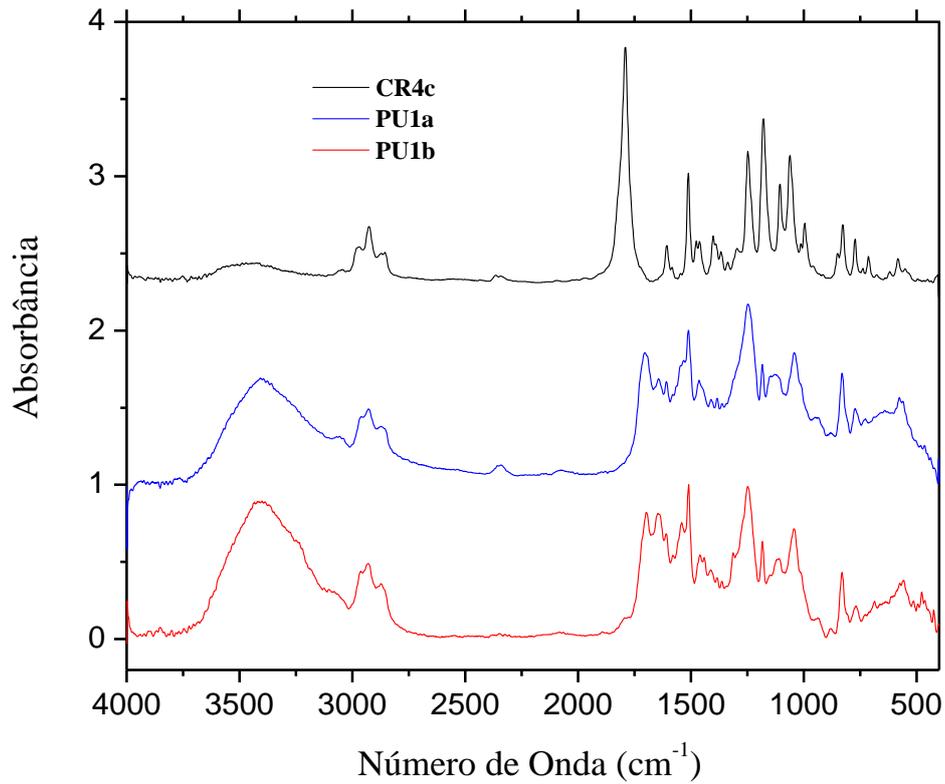


Figura 46: Espectro de FTIR dos poliuretanos sintetizados a partir do ciclocarbonato CR4c e 1,3 diaminopropano. PU1a: 120 °C e 12h; PU1b: 120 °C e 18h. Normalizados com o pico em 1510  $\text{cm}^{-1}$ .

Estas observações se aplicam também ao poliuretano sintetizado a partir do 1,3 fenilenodiamina (Figura 47), porém a reação é muito mais lenta. Mesmo com a pequena formação do poliuretano, o ataque da diamina aromática ao ciclocarbonato (para formação da uretana) ocorre em temperatura inferior (120 °C) a relatada para ocorrer (150 °C) [21].

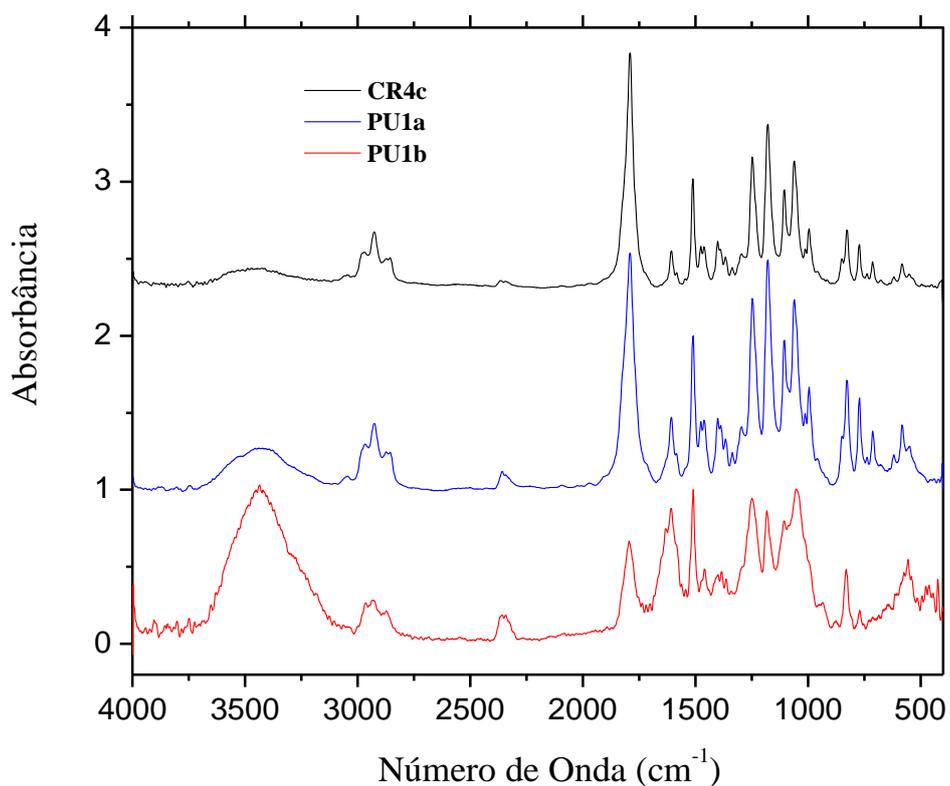


Figura 47: Espectro de FTIR dos poliuretanos sintetizados a partir do ciclocarbonato CR4c e 1,3 fenilenodiamina. PU2a: 120 °C e 12h; PU2b: 120 °C e 132h). Normalizados com o pico em 1510 cm<sup>-1</sup>.

A reação de formação de NIPU a partir da p-difenileno diamina é mais lenta devido ao meio altamente viscoso, menor constante de difusão da diamina e maior deslocalização (ressonância) o que promove uma menor reatividade.

### 4.3.1.2. CARACTERIZAÇÃO POR RMN

Para os poliuretanos sintetizados, a identificação da estrutura química da macromolécula polimérica revela o processo de a abertura do anel de ciclocarbonato para a formação do grupo uretano.

O poliuretano formado a partir do diciclocarbonato (CR4c) e de 1,3 diaminopropano (PU6c) e escolhido para avaliação por RMN em duas dimensões (HSQC, HMBC e COSY), por ter melhor rendimento, apresentou, no entanto, sinais dos contaminantes presentes na resina epóxi utilizada na formação do diciclocarbonato, o que dificultou a interpretação dos resultados.

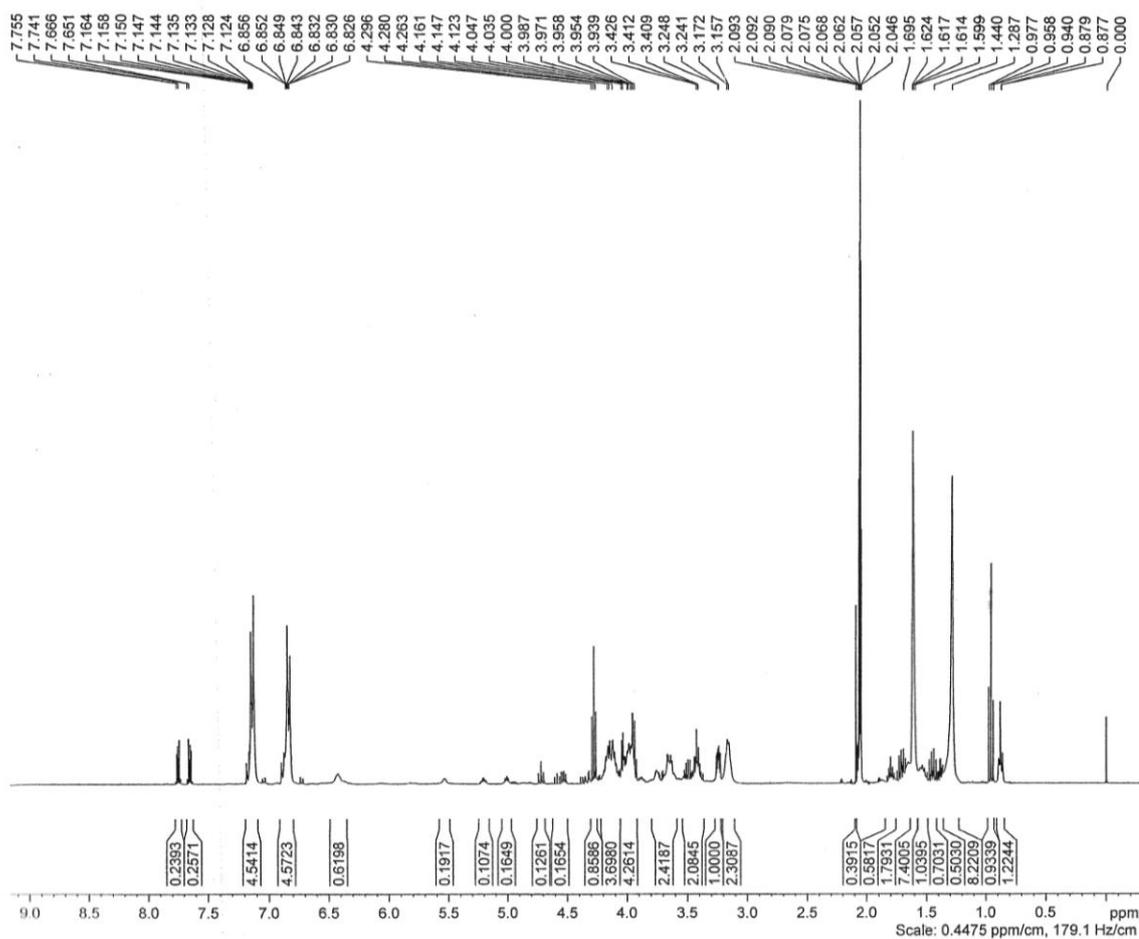


Figura 48: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do poliuretano PU6c.

Na Figura 48, espectro de RMN  $^1\text{H}$  do PU6c, observa-se o desaparecimento dos sinais característicos do diciclocarbonato CR4c ( $\delta_{\text{H}}$  4,34,  $\delta_{\text{H}}$  4,25 e  $\delta_{\text{H}}$  5,20 dos hidrogênios diastereotópicos e do multiplete do carbono quiral respectivamente - Figura 18) e o aparecimento de sinais característicos da ligação uretana (6,43) e das hidroxilas ( $\delta_{\text{H}}$  5,21,  $\delta_{\text{H}}$  5,01).

No espectro de COSY do poliuretano PU6c (Figura 49), identifica-se o hidrogênio da uretana pelo seu acoplamento com os hidrogênios  $\text{CH}_2$  do propano, conforme discutido na referência 44.

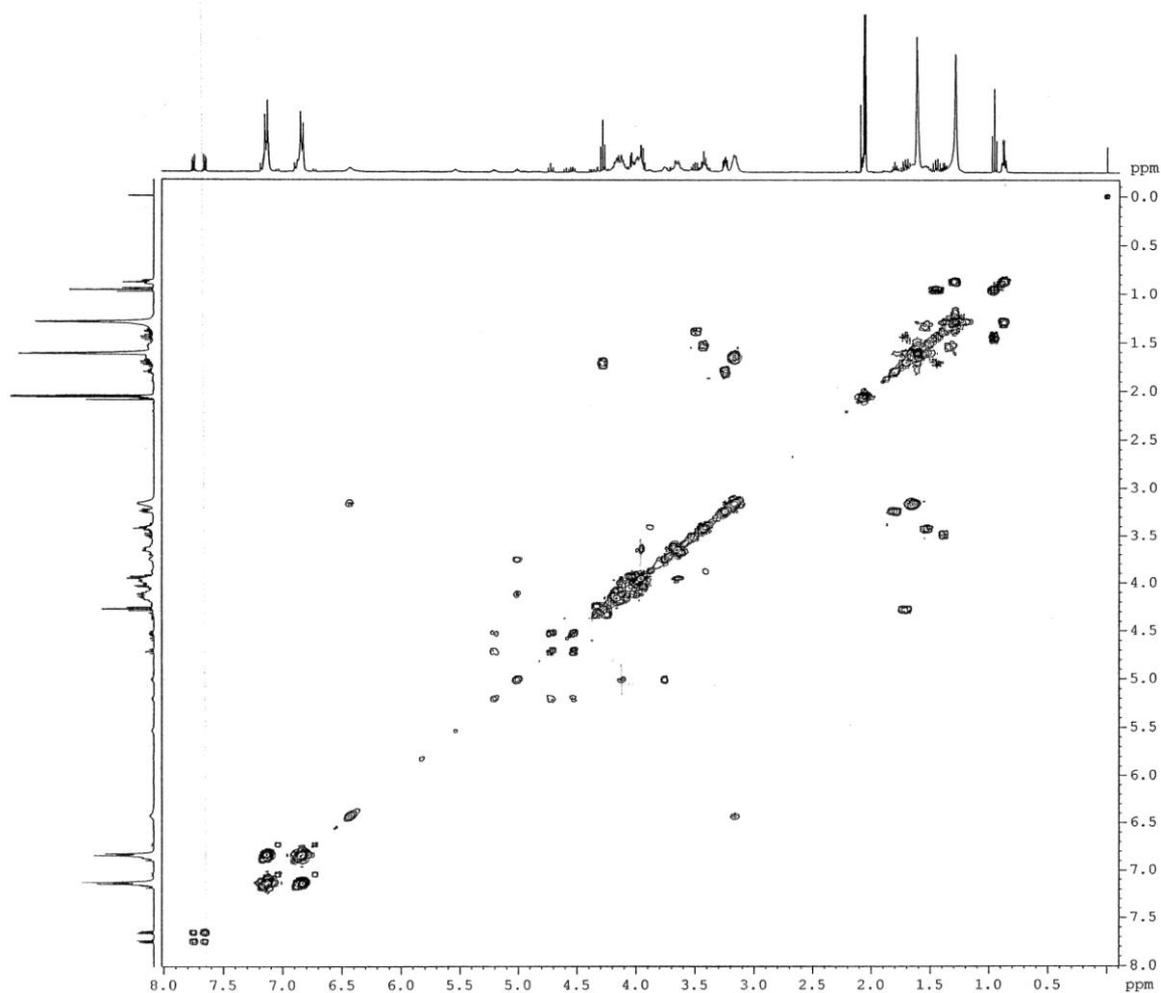


Figura 49: Espectro de COSY (CORrelated SpectroscopY)  $^1\text{H} \times ^1\text{H}$  do poliuretano PU6c.

Na tentativa de se analisar melhor o poliuretano formado, houve a necessidade de se obter novas análises de RMN com poliuretanos sem contaminantes provenientes da resina epóxi, cujos diciclocarbonato foram sintetizados a partir da resina epóxi DER 331.

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$ , COSY, HSQC e HMBC (400 MHz, solvente: acetona; Figuras: 50, 51, 52 e 53, respectivamente) abaixo se referem ao poliuretano obtido a partir do diciclocarbonato proveniente da resina epóxi DER 331 e do 1,3 diaminopropano (PU12b – 48 h, razão molar 1:1).

Na análise dos resultados, procurou-se identificar a estrutura química do poliuretano sem isocianato formado, com segmentos de cadeia do bisfenol A e segmentos de propano interligados pelas ligações uretanas.

O polímero formado pode apresentar diferentes estruturas químicas dependendo do lado em que ocorreu a abertura do anel de cinco membros. O resultado do ataque nucleofílico da amina ao ciclocarbonato gera diferentes ramificações na cadeia principal do polímero, podendo ser hidroxila (-OH) ou hidroximetila (-CH<sub>2</sub>OH).

A identificação destas ramificações permite o estudo do lado do anel do ciclocarbonato de bisfenol A mais susceptível a abertura.

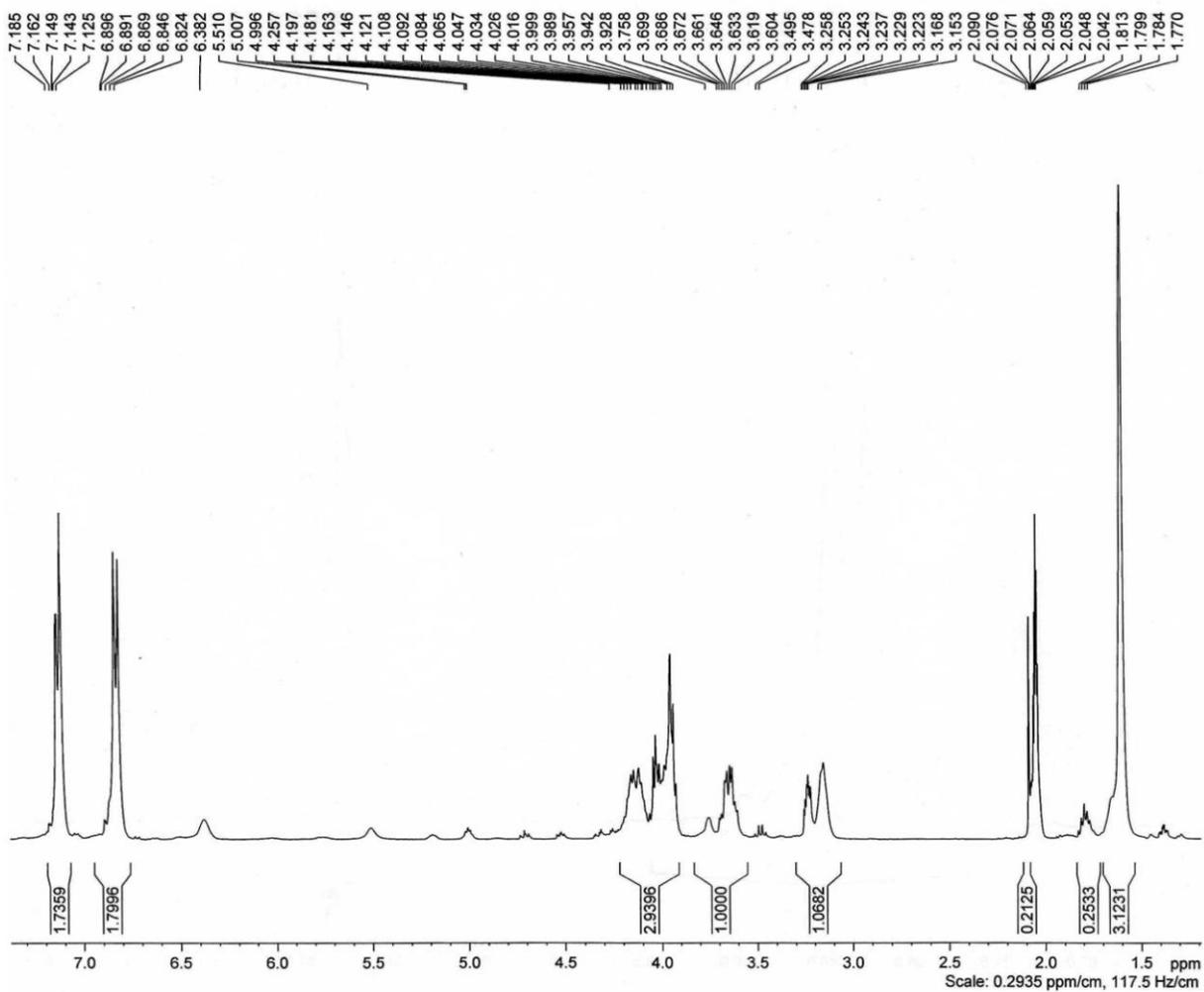


Figura 50: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do poliuretano PU12b.

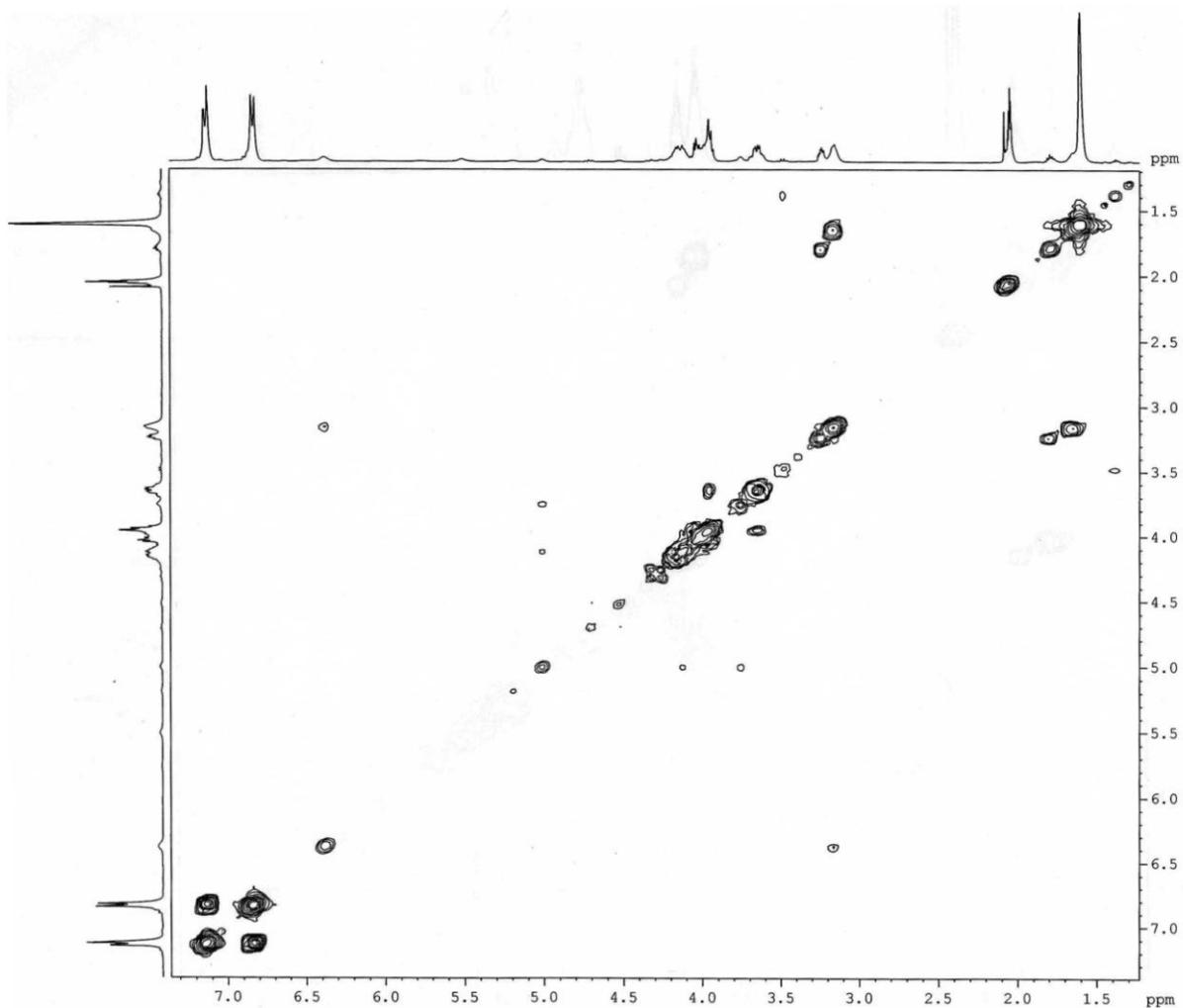


Figura 51: Espectro de COSY (COrelated SpectroscopY)  $^1\text{H} \times ^1\text{H}$  do poliuretano PU12b.

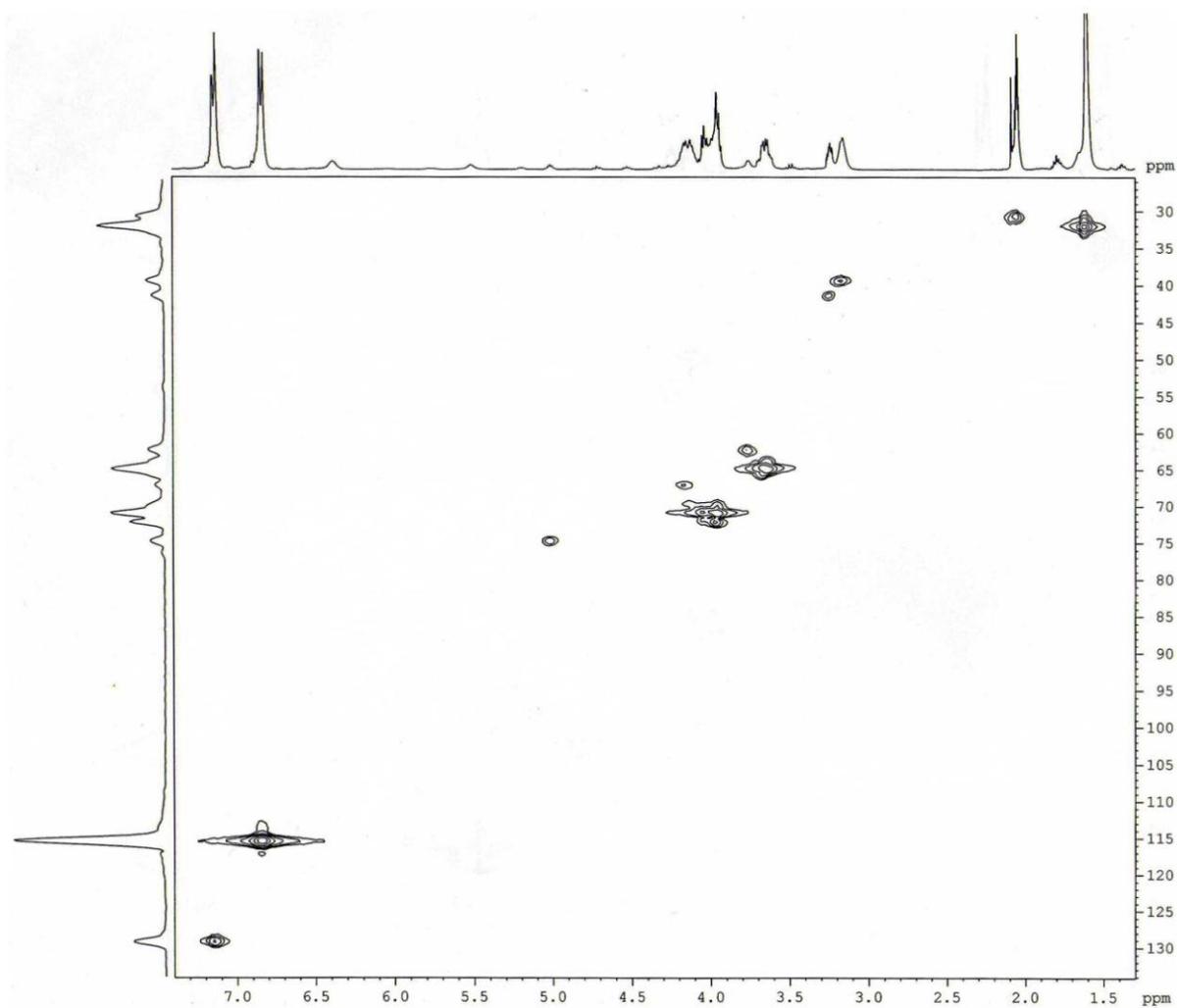


Figura 52: Espectro de HSQC (*Heteronuclear Single Quantum Coherence*) do poliuretano PU12b.

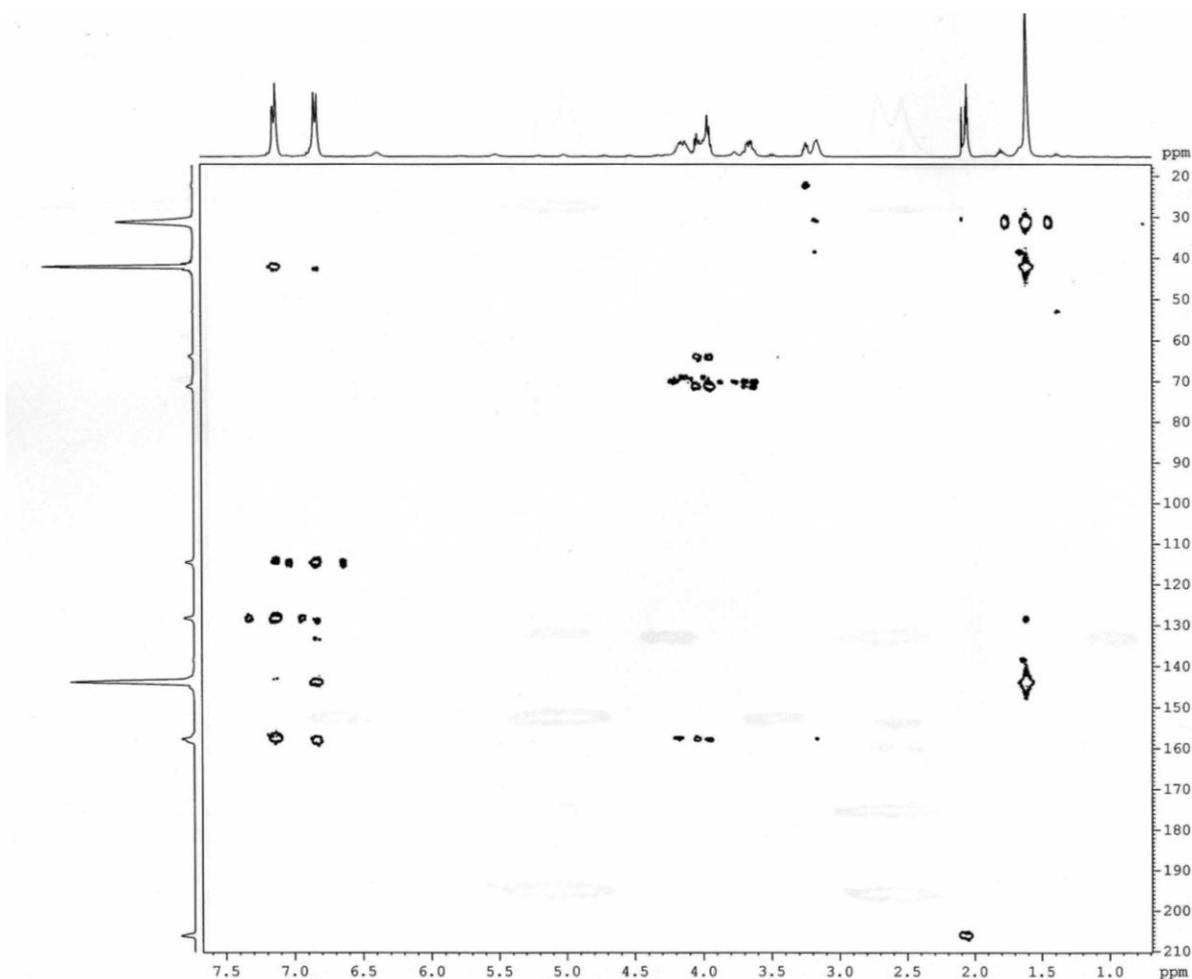


Figura 53: Espectro de HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Coherence) do poliuretano PU12b.

Foi proposta a estrutura química da Figura 54 como resultado majoritário da polimerização com base na análise dos resultados de RMN em duas dimensões e nas bibliografias utilizadas [119]. Os deslocamentos químicos atribuídos aos carbonos numerados na Figura 54 e seus respectivos hidrogênios estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Deslocamentos de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  do poliuretano de propano e bisfenol A (PU12b).

<b>Carbono</b>	<b>Deslocamento H <math>\delta_{\text{H}}</math> (ppm)</b>	<b>Deslocamento C <math>\delta_{\text{C}}</math> (ppm)</b>
<b>1</b>	1,62	32,0
<b>2</b>	-	42,5
<b>3</b>	-	144,0
<b>4</b>	7,14	129,0
<b>5</b>	6,84	115,0
<b>6</b>	-	158,3
<b>7a</b>	4,03	71,0
<b>7b</b>	3,95	
<b>8</b>	3,95	72,0
<b>8 (OH)</b>	3,17	-
<b>9a</b>	3,67	65,0
<b>9b</b>	3,62	
<b>10</b>	-	158,5
<b>11a</b>	3,16	39,5
<b>11b</b>	3,16	
<b>12</b>	1,66	-
<b>13a</b>	3,26	41,5
<b>13b</b>	3,24	

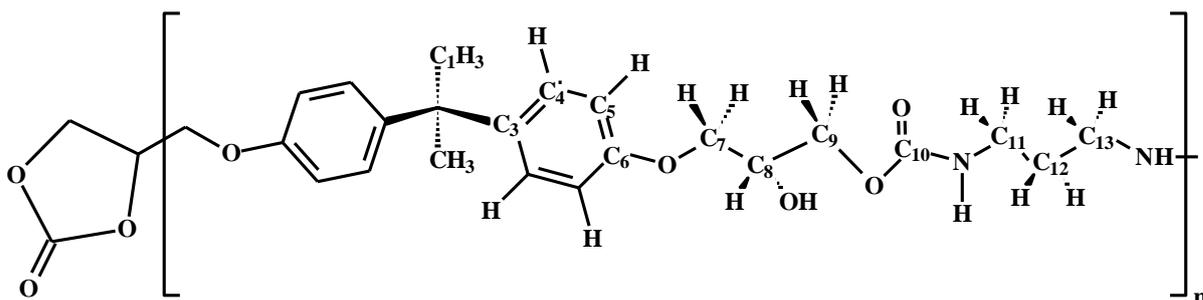


Figura 54: Estrutura química do poliuretano PU12b mostrando o grupo lateral à cadeia –OH ligado ao C<sub>8</sub>.

#### 4.3.2. ABERTURA DO ANEL CICLOCARBONATO

A síntese de poliuretanos sem isocianato gera diferentes produtos dependendo do lado de abertura do anel de cinco membros dos ciclocarbonatos. Tomita e colaboradores relataram que a abertura do anel epóxido ocorre preferencialmente do lado próximo ao substituinte, com maior comprimento da ligação C-O do ciclo, conforme Figura 55 [119].

A razão entre a formação de álcool secundário (Figura 54) e primário (Figura 56) na cadeia polimérica depende do ambiente químico. Tomita relatou que a razão a variação de 73:27 a 85:15, entre álcool secundário e primário, dependendo do solvente utilizado (tolueno ou dimetilsulfoxido) e da temperatura (30, 50 e 70 °C) e do tempo (30 ou 40 dias).

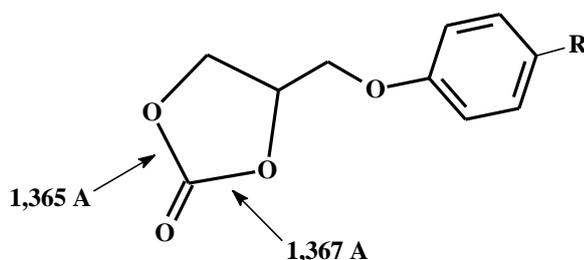


Figura 55: Comprimentos das ligações químicas do ciclocarbonato calculadas por método *ab initio* [119].

Na síntese realizada neste trabalho do poliuretano de glicidil éter de bisfenol A com diaminopropano não houve a utilização de solventes, permitindo a utilização de temperatura mais elevada (120 °C), proporcionando alta conversão em curto tempo e gerando uma razão entre álcool secundário e primário de: 79:21, obtida com 1/2 da área do pico com deslocamento químico de 3,76 (Figura 50) correspondente aos dois hidrogênios do carbono 9 (Figura 56) conforme discutido na literatura [119], sobre 1/3 da área do pico em 1,62 correspondente à metila.

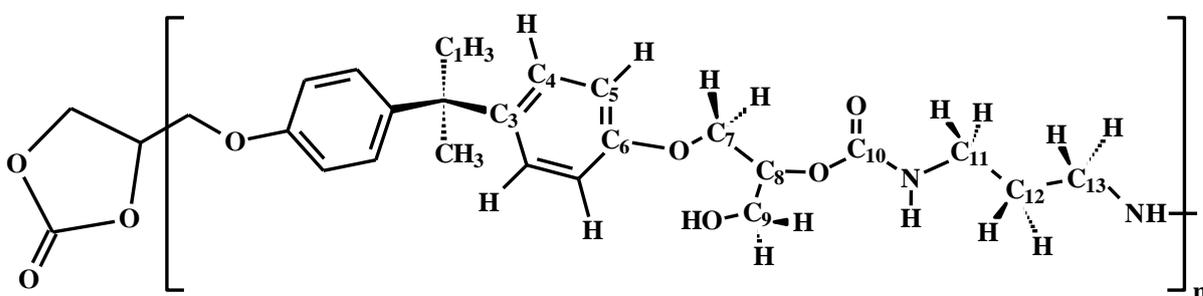


Figura 56: Estrutura química do poliuretano PU12b mostrando  $-\text{CH}_2-\text{OH}$  como grupo lateral à cadeia ligado ao  $\text{C}_8$ .

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

---

O reator de síntese mostrou-se muito eficiente, com obtenção de grande rendimento da reação entre oxirano e CO<sub>2</sub>, facilidade no controle dos parâmetros de síntese, utilização de CO<sub>2</sub> sem desperdícios e desnecessidade do uso de solventes.

Com relação à pressão de CO<sub>2</sub> na síntese, não houve diferença importante na formação de ciclocarbonatos com utilização ou não de pressão positiva de CO<sub>2</sub>, porém a atmosfera de CO<sub>2</sub> e a gaseificação são determinantes para a velocidade da reação.

Com relação à temperatura de síntese, verificou-se a diminuição da velocidade da reação em temperaturas mais baixas, devido à dificuldade de gaseificação promovida pelo aumento na viscosidade do meio reacional.

O parâmetro analisado que mais influenciou no rendimento da reação de cicloadição em função do tempo foi, sem dúvida, a gaseificação, pois a promoção eficiente do contato líquido-gás entre os reagentes é determinante para a taxa de conversão de resina epóxi em ciclocarbonato.

A caracterização do carbonato sintetizado mostrou a seletividade da reação nas condições apresentadas, pois se obteve exclusivamente carbonatos cíclicos, sem indícios de formação de policarbonato ou outros subprodutos.

O tempo de estocagem (*shelf life*) dos ciclocarbonatos foi bastante alto, mostrando a estabilidade dos ciclocarbonatos no estado sólido.

A caracterização do produto majoritário da polimerização permitiu a confirmação do lado mais favorável para a abertura do anel ciclocarbonato, com a formação do álcool secundário como grupo lateral à cadeia polimérica.

A produção de NIPU como um processo de fixação de CO<sub>2</sub> poderá ter sua viabilidade econômica alcançada com a obtenção de polímeros inovadores e com maior valor

agregado do que os poliuretanos convencionais, portanto preferível em comparação aos caros processos de transporte e armazenamento de gases de efeito estufa idealizados na atualidade.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BRUNDTLAND, G. H. e outros; *Comissão Mundial sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento - Nosso Futuro Comum (Relatório Brundtland)*, 2ª ed., Ed. da Fundação Getúlio Vargas, RJ (1991) 9.
2. CORDANI, U. G.; As Ciências da Terra e Mundialização das Sociedades. *Estudos Avançados* 9 - 25 (1995) 13-27.
3. JACOB, P.; *Educação Ambiental, Cidadania e Sustentabilidade*, Cadernos de Pesquisa, n. 118 (2003) 189-205.
4. CAVALCANTI, C. e outros; *Desenvolvimento e Natureza: Estudos para uma Sociedade Sustentável*, INPSO/FUNDAJ, Instituto de Pesquisas Sociais, Fundação Joaquim Nabuco, Ministério de Educação, Governo Federal, Recife, Brasil (1994) 250-251.
5. TEAM, C. W.; PACHAURI, R. K.; REISINGER, A. e outros; *Climate Change 2007: Synthesis Report*, Published for the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), Geneva, Switzerland., Suíça (2007) 36.
6. BNDES e CGEE; *Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável*. Rio de Janeiro: BNDES (2008). (<http://www.bioetanoldecana.org/>).
7. MIGUEZ, J. D. G.; PACIORNIK, N.; *Inventário de Emissões e Remoções Antrópicas de Gases de Efeito Estufa não Controlados pelo Protocolo de Montreal*, Comunicação Nacional Inicial do Brasil à Convenção-Quadro Das Nações Unidas sobre Mudança do Clima, Ministério da Ciência e Tecnologia (2004) 81-85.
8. MIGUEZ, J. D. G.; PACIORNIK, N.; *Resultados Preliminares do Segundo Inventário Brasileiro das Emissões e Remoções Antrópicas de Gases de Efeito Estufa*, Ministério da Ciência e Tecnologia (2009) 1-19.
9. METZ, B.; DAVIDSON, O.; CONINCK, H., LOOS, M.; MEYER, L. e outros; *Carbon Dioxide Capture and Storage*, Published for the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), Cambridge University Press, UK (2005) 4.
10. PORTO, S. I.; SILVA, A. C. P.; OLIVEIRA, E. P. e outros; *Acompanhamento da Safra Brasileira Cana-de-açúcar - Safra 2008*, terceiro levantamento – dezembro /2008/ Companhia Nacional de Abastecimento, Brasília: CONAB, (2008).  
[http://www.conab.gov.br/conabweb/download/safra/3\\_levantamento\\_2008\\_dez2008.pdf](http://www.conab.gov.br/conabweb/download/safra/3_levantamento_2008_dez2008.pdf) (consulta: 02/12/2009).
11. SOLOMON, S.; QIN, D. e outros; *Climate Change 2007 - The Physical Science Basis*, Published for the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), Cambridge University Press, UK (2007) 101.
12. Protocolo de Quito, Artigo 2 (1997) 4.

13. SHAPOVALOV, L.; FIGOVSKY, O. L.; **Journal “Scientific Israel – Technological Advantages”**, Vol. 6, Issues 3-4 (2004) 45-52.
14. VILAR, W. D.; *Química e Tecnologia dos Poliuretanos*. Vilar Consultoria, Rio de Janeiro, 3<sup>a</sup> ed. (2004).
15. SAUNDERS, M. J.; FRISCH, K. C.; *Polyurethane, Chemistry and Technology*. Vol 1, 2 Intercience. New York (1964).
16. LOPES, J. H.; *Obtenção de Ciclocarbonatos Oligoméricos via Reação com CO<sub>2</sub> e seu Uso na Preparação de Poliuretana: Uma Alternativa ao Uso de Isocianatos*. Dissertação – USP – Área de Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais (2004).
17. ZHOU, C. H.; BELTRAMINI, J. N.; FAN, Y. X.; LU, G. Q.; **Chem. Soc. Rev.**, Vol. 37 (2008) 527-549.
18. MARTINS, L.; CARDOSO, D.; **Química Nova**, Vol. 28 , nº 2 (2005) 264-273.
19. FIGOVSKY, O. L.; SHAPOVALOV, L.; AXENOV, O; **Surface Coating International Part B: Coating Transactions**, 87 B2 (2004) 71-148.
20. FIGOVSKY, O.; SHAPOVALOV, L.; KARCHEVSKY, V.; IOELOVICH, M.; HAIT **Journal of Science and Engineering A**, Vol. 2, Issue 1 (2005) 2-10.
21. FIGOVSKY, O. L.; SHAPOVALOV, L. D.; **Encyclopedia of Surface & Colloid Chemistry**, Vol. 3 (2005) 1633-1658.
22. FIGOVSKY, O.; SHAPOVALOV, L.; Patente número: WO2003028644-A2; EP1432488-A2; AU2002337780-A1; US2004192803-A1; *Derwent Primary Accession Number*: 2003-468158 [23].
23. DARENSBOURG, D, J; SUMMER, M, S; *Copolymerization and Terpolymerization of CO<sub>2</sub> and Epoxides Using a Soluble Zinc Cratonate Catalyst precursor*. **Macromolecules**, 32 (1999) 2127-2140.
24. SHAIKH, A. G.; SIVARAM, S.; **Chem. Rev.**, 96 (1996) 951-976.
25. OCHIAI, B.; MATSUKI, M.; MIYAGAWA, T.; NAGAI, D.; ENDO, T.; **Tetrahedron**, 61 (2005) 1835–1838.
26. BLANK, N.; FIGOVSKY, N.; **Proceedings of International Adhesion Symp**, Japan (1994) 87-88.
27. VIDIGAL, C.; Comissões/Mudanças Climáticas, Agência Senado (05/10/2009) – [HTTP://www.senado.gov.br/agencia](http://www.senado.gov.br/agencia).
28. LEI FEDERAL nº 12.187; Art. 2º; Institui a Política Nacional sobre Mudança do Clima (2009).
29. MIGUEZ, J. D. G. (Coordenador Geral de Mudanças Globais de Clima); PACIORNIK, N. (Coordenador Técnico do Inventário); *Primeiro Inventário Brasileiro de*

*Emissões Antrópicas de Gases de Efeito Estufa*, Ministério da Ciência e Tecnologia (2006).

30. WEAST, R. C.; *Handbook of Chemistry and Physics*, Cleveland: Chemical Rubber Co., Ed. 53 (1972).
31. SILVA, R. B.; TORRES, J. C.; GARDEN, S. J.; VIOLANTE, F. A.; REZENDE, M. J. C.; SILVA, B. V.; PINTO, A. C.; **Química Nova**, Vol. 31, No. 4 (2008) 924-929.
32. ALÉSSIO, P.; *Poliuretana Contendo Corante Azóico e Espaçador Tipo Bis-Carbonato Como Material para Fabricação de Filmes Nanoestruturados*. Dissertação – UNESP – Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (2008).
33. RASPOET, G.; NGUYEN, M. T.; MCGARRAGHY, M.; HEGARTY, A. F.; **Journal of Organic Chemistry**, 63 (1998) 6878.
34. HOWARD, G. T.; **International Biodeterioration & Biodegradation**, 49 (2002) 245.
35. JAMES, N. R.; PHILIP, J.; JAYAKRISHNAN, A.; **Biomaterials**, 27 (2006) 160.
36. XUE, L.; GREISLER, H. P.; **Journal of Vascular Surgery**, 37 (2003) 472.
37. ZHENG, Y.; YANFUL, E. K.; BASSI, A. S.; **Critical Reviews in Biotechnology**, 25 (2005) 243.
38. KRÓL, P. **Progress in Materials Science**, 52, 6 (2007) 915.
39. KIM, H. S.; KIM, J. J.; KIM, H.; JANG, H. G.; **Journal of Catalysis**, 220 (2003) 44-46.
40. KIM, J. S.; REE, M.; SHIN, T. J.; HAN, O. H.; CHO, S. J.; HWANG, Y. T.; BAE, J. Y.; LEE, J. M.; RYOO, R.; KIM, H.; **Journal of Catalysis**, 218 (2003) 209-219.
41. KIM, J. S.; REE, M.; LEE, S. W.; OH, W.; BAEK, S.; LEE, B.; SHIN, T. J.; KIM, K. J.; KIM, B.; LÜNING, J.; **Journal of Catalysis**, 218 (2003) 386-395.
42. SATAS, D; *Handbook of Pressure sensitivity adhesive Technology*. Van Nostrand Reinhold, New York (1989).
43. CONSIDINE, D, M; *Chemical and Process Technology Encyclopedia*. McGraw Hill (1973) 894-996.
44. OCHIAI, B.; Et Al; Synthesis and Crosslinking Reaction of Poly(hydroxyurethane) Bearing a Secondary Amine Structure in the Main Chain. **Wiley InterScience**, 10.1002 (2005) 5899-5905.
45. ARESTA, M.; DIBENEDETTO, A.; PASTORE, C.; **Catal. Today**, 115(1-4) (2006) 88-94.
46. ARESTA, M.; DIBENEDETTO, A.; NOCITO, F.; PASTORE, C.; **J. Mol. Catal. A: Chem.**, 257(1-2) (2006) 149-153.
47. NAKAMOTO, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*; 4th ed., Wiley, New York (1986) 231-233.

48. RAO, C. N.; *Chemical Applications of Infrared Spectroscopy*; Academic Press, New York (1963) p.193.
49. RAO, C. N.; *Chemical Applications of Infrared Spectroscopy*; Academic Press, New York (1963) p.195.
50. RAO, C. N.; *Chemical Applications of Infrared Spectroscopy*; Academic Press, New York (1963) p.189.
51. MATTOS, E. C.; DUTRA, R. C. L.; DINIZ, M. F.; IHA, K.; Avaliação do Uso de *Técnicas FT-IR para Caracterização de Cobertura Polimérica de Material Energético*; **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 14, nº 2 (2004) p. 63-68.
52. SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*; Editora LTC, 6ª ed. (2000) p. 128 e 130.
53. LI, Z.; ZHAO, Y.; YAN, S.; WANG, X.; KANG, M.; WANG, J.; XIANG, H.; **Catal. Lett.**, 123 (2008) 246–251.
54. LU, Y.; LAROCK, R. C.; **Biomacromolecules**, 9 (2008) 3332–3340.
55. SACRISTÁN, M.; RONDA, J. C.; GALIÀ, M.; CÁDIZ, V.; **Biomacromolecules**, 10 (2009) 2678–2685.
56. LIU, Z.; ERHAN, S. Z.; AKIN, D. E.; BARTON, F. E.; **Journal Agricultural and Food Chemistry**, 54 (2006) 2134–2137.
57. PATEL, Y.; GEORGE, J.; PILLAI, S. M.; MUNSHI, P.; **Green Chem.**, 11 (2009) 1056–1060.
58. BIERMANN, U.; FRIEDT, W.; LANG, W.; LÜHS, W.; MACHMÜLLER, G.; METZGER, J. O.; KLAAS, M. R. G.; SCHÄFER, H. J.; SCHNEIDER, M. P.; **Angewandte Chemie International**, 39, 13 (2000) 2206-2224.
59. TAMAMI, B., SOHN, S., WILKES, G. L.; **J. Appl. Polym. Sci.**, 92 (2004) 883.
60. WILKES, G. L.; SOHN, S.; TAMAMI, B.; **U.S. Patent 7045577**.
61. DOLL, K. M.; ERHAN, S. Z.; **Green Chem**, 7 (2005) 849.
62. PARZUCHOWSKI, P. G.; KOWALSKA, M. J.; RYSZKOWSKA, J.; ROKICKI, G.; **J Appl Polym Sci**, 102 (2006) 2904.
63. YOUNG, V.; *Las Microondas*. Ediciones Urmo, (1970) 60-131.
64. OTA, M. I. N.; *Um texto de Eletromagnetismo e Relatividade Baseado no Conhecimento Estrutural*. USP – Instituto de Física (1985).
65. DHAWAN, S.K.; SINGH, N.; VENKATACHALAM, S.; **Synthetic Metals**, 125 (2002) 389-393.
66. HAYT, W. H.; *Eletromagnetismo*. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 3ª ed. (1983).

67. GRIGAS, J.; *Microwave Dielectric Spectroscopy of Ferroelectrics and Related Materials*. Gordon and Breach Publishers (1996) 43-46.
68. ROSINI, F.; NASCENTES, C. C.; NÓBREGA, J. A.; **Química Nova**, vol. 27, nº 6, (2004) 1012-1015.
69. REH, C. T.; GERBER, A.; **Food Chem.**, 82, (2003) 125.
70. ORTIZ, A. I. C.; ALBARRAN, Y. M.; RICA, C. C.; **J. Anal. At. Spectrom.**, 17 (2002) 1595.
71. RAO, V. V. N. S. R.; RAVIKANTH, S.; REDDY, G. V.; MAITRAIE, D.; YADLA, R.; RAO, P. S.; **Synth. Commun.**, 33 (2003) 1523.
72. SUBASSI, R.; MATHEWS, T.; SWAMINATHAN, K.; SREEDHARAN, O. M.; **J. Alloys Compd.**, 354 (2003) 193.
73. CONCHA-GRANA, E.; BARRIADA-PEREIRA, M.; TURNES-CAROU, M. I.; MUNIATEGUI-LORENZO, S.; LOPEZ-MAHIA, P.; RODRIGUEZ, D. P.; **Anal. Bioanal. Chem.**, 375 (2003) 1225.
74. SHU, Y. Y.; KO, M. Y.; CHANG, Y. S.; **Microchem. J.**, 74 (2003) 131.
75. MCCARLTHY, H. T.; ELLIS, P. C.; **J. Assoc. Off. Anal. Chem.**, 74 (1991) 566.
76. ALONSO, E. V.; DE TORRES, A. G.; PAVON, J. M. C.; **Analyst**, 117 (1992) 1157.
77. COSTA, L. M.; SILVA, F. V.; GOUVEIA, S. T.; NOGUEIRA, A. R. A.; NÓBREGA, J. A.; **Spectrochim. Acta, Part B**, 56 (2001) 1981.
78. PEREIRA-FILHO, E. R.; *Sistemas Mecanizados Acoplados a Fornos de Microondas para a Mineralização em Linha de Amostras de Interesse Alimentício: Determinação de Ferro e Cobalto*. Dissertação – UNICAMP – Instituto de Química – Química Analítica (1999) 1-32.
79. KLOCK, P. R.; LAMOTHE, P. J.; **Talanta**, 33 (1986) 495.
80. RANTALA, R. T. T.; LORING, D. H.; **Anal. Chim. Acta**, 220 (1989) 263.
81. MAGALHÃES, R. S.; LIMA, R. M. F.; SOUZA, H. A.; **Rem: Revista Escola de Minas**, vol. 56, nº 4 (2003) 255-259.
82. JAISINGHANI, H. G.; KHADILKAR, B. M.; **Tetrahedron Letters**, vol. 38, nº 39 (1997) 6875-6876.
83. MAJETICH, G.; HICKS, R.; **Radiat. Phys. Chem.**, vol. 45, nº 4 (1995) 567-579.
84. GLAS, H.; THIEL, W. R.; **Tetrahedron Letters**, 39 (1998) 5509-5510.
85. BENHALILIBA, H.; DERDOUR, A.; BAZUREAU, J. P.; BOULLET, F. T.; HAMELIN, J.; **Tetrahedron Letters**, 39 (1998) 541-542.

86. SOUKRI, M.; GUILLAUMET, G.; BESSON, T.; AZIANE, D.; AADIL, M.; ESSASSI, E. M.; AKSSIRA, M.; **Tetrahedron Letters**, 41 (2000) 5857-5860.
87. GIGUERE, R. J.; BRAY, T. L.; DUNCAN, S. M.; **Tetrahedron Letters**, vol. 27, nº 41 (1986) 4945-4948.
88. VARMA, R. S.; KUMAR, D.; **Tetrahedron Letters**, 40 (1999) 7665-7669.
89. VARMA, R. S.; DAHIYA, R.; SAINI, R. K.; **Tetrahedron Letters**, vol. 38, nº 51 (1997) 8819-8820.
90. LOUPY, A.; MONTEUX, D.; PETIT, A.; AIZPURUA, J. M.; DOMÍNGUEZ, E.; PALOMO, C.; **Tetrahedron Letters**, vol. 37, nº 45 (1996) 8177-8180.
91. COTTERILL, I. C.; USYATINSKY, A. Y.; ARNOLD, J. M.; CLARK, D. S.; DORDICK, J. S.; MICHELS, P. C.; KHMELNITSKY, Y. L.; **Tetrahedron Letters**, 39 (1998) 1117-1120.
92. CHAKRABARTY, M.; BASAK, R.; GHOSH, N.; **Tetrahedron Letters**, 42 (2001) 3913-3915.
93. MIRZAI, P. M.; MANAK, H.; MACWHINNIE, W. R.; SNAPE, C. E.; SIRKECIOGLU, O.; ANDRESEN, J.; **Fuel**, vol. 77, 5 (1998) 369-374.
94. VEGA, J. A.; VAQUERO, J. J.; ALVAREZ-BUILLA, J.; EZQUERRA, J.; HAMDouchi, C.; **Tetrahedron Letters**, 55 (1999) 2317-2326.
95. PARKER, M. C.; BESSON, T.; LAMARE, S.; LEGOY, M. D.; **Tetrahedron Letters**, vol. 37, nº 46 (1996) 8383-8386.
96. GILLARD, A. C.; FABIS, F.; JOLIVET-FOUCHET, S.; RAULT, S.; **Tetrahedron Letters**, 38, nº 13 (1997) 2271-2274.
97. OUSSAÏD, A.; THACH, L. N.; LOUPY, A.; **Tetrahedron Letters**, 38, nº 14 (1997) 2451-2454.
98. VEGA, J. A.; CUETO, S.; RAMOS, A.; VAQUERO, J. J.; GARCÍA-NAVIO, J. L.; ALVAREZ-BUILLA, J.; **Tetrahedron Letters**, vol. 37, nº 35 (1996) 6413-6416.
99. TAREEV, B.; *Physics of Dielectric Materials*, Mir Publishers, Moscow (1979).
100. GUERRA, J. S.; *Dispersão Dielétrica em Materiais Ferroelétricos*. Tese - UFSCar - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia – Departamento de Física (1993).
101. BLAKEMORE, S. J.; *Solid State Physics*, Cambridge University Press (1995).
102. BÁSSORA, L. A.; *Caracterização Dielétrica de Materiais Ferroelétricos na Região de Microondas*. Tese - UFSCar - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia – Departamento de Física (1999).
103. GRIFFITHS, P. R.; HASETH, J. A.; *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, John Wiley e Sons, New Jersey (2007) 3-13.

104. HÓRAK, M.; VÍTEK, A.; *Interpretation and processing of Vibrational Spectra*, **John Wiley & Sons**, New York (1978).
105. OLIVEIRA, A. R.; *Estudo da Viabilidade de Fabricação de Dispositivos Semicondutores Baseados em Filmes de Carbeto de Silício Crescidos por PECVD*, Tese – USP – Escola Politécnica (2006) 85-86.
106. MUSUMECI, P.; REITANO, R.; CALCAGNO, R.; ROCCAFORTE, F.; MACKHTARI, A.; GRIMALDI, M. G.; **Phil. Mag. B**, 76 (1997) 323.
107. KERDILES, S.; BERTHELOT, A. ; GOURBILLEAU, F.; RIZK, R.; **Appl. Phys. Lett.**, 76 (2000) 2373.
108. BASA, D. K. ; SMITH, F. W.; **Thin Solid Films**, 192 (1990) 121.
109. MUSUMECI, P.; REITANO, R.; CALCAGNO, L.; ROCCAFORTE, F.; MAKHTARI, A.; GRIMALDI, M. G.; **Philosophical Magazine Part B**, 76(3) (1997) 323-333.
110. KERDILES, S.; BERTHELOT, A.; GOURBILLEAU, F.; RIZK, R.; **Appl. Phys. Lett.**, 76 (2000) 2373-2375.
111. BOGDAL, D.; *Microwave-Assisted Organic Synthesis: One Hundred Reaction Procedures*, **Tetrahedron Organic Chemistry Series**, vol. 25 (2005) 1-22.
112. HOOPES, T.; NEAS, E.; MAJETICH, G.; **Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.**, 201 (1991) 231.
113. BAGHURST, D. R.; MINGOS, D. M. P.; **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, 9 (1992) 674.
114. DINULOVIC, M.; RASUO, E. B.; **FME Transactions**, 37 (2009) 117-122.
115. LIDE D. R.; *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press LLC (2005) 6-12 e 6-13.
116. ZONG, L.; KEMPELL, L. C.; HAWLEY, M. C.; **IEEE Xplore**, vol. 1 (2004) 333-336.
117. SANCTUARY, R.; BALLER, J.; KRÜGER, J. K.; SCHAEFER, D.; BACTAVATCHALOU, R.; WETZEL, B.; POSSART, W.; ALNOT, P.; **Thermochimica acta**, 445 (2006) 111-115.
118. TOMITA, H.; SANDA, F.; ENDO. T.; **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, 39 (2001) 851–859.
119. DUTRA, R. C. L.; TAKAHASHI, M. F. K.; DINIZ, M. F.; **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, (1995) 41-47.
120. ROMÃO, B. M. V.; DINIZ, M. F.; AZEVEDO, M. F. P.; LOURENÇO, V. L.; PARDINI, L. C.; DUTRA, R. C. L.; BUREL, F.; **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 13, 3 (2003) 173-180.

121. PESSANHA, M. C. R.; DIAS, D. P.; FILGUEIRA, M.; PARANHOS, R. P. R.; FARIAS, O. L.; **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 18, 1, (2008) 70-75.
122. PIRES, G.; PEREIRA, D. S.; DIAS FILHO, N. L.; VECCHIA, G. D.; **Revista Matéria**, 10, 2, (2005) 317 – 330.
123. PAN, G.; DU, Z.; ZHANG, C.; LI, C.; YANG, X.; LI, H.; **Polymer**, 48 (2007) 3686-3693.
124. MAILHOT, B.; MORLAT-THÉRIAS, S.; BUSSIÉRE, P. O.; GARDETTE, J. L.; **Macromol. Chem. Phys.**, 206 (2005) 585–591.
125. GOSWAMI, T. H.; NANDAN, B.; ALAM, S.; MATHUR, G. N.; **Polymer**, 44 (2003) 3209–3214.
126. DOW. Product Information - Dow Chemical Company: D.E.R. 331 Liquid Epoxy Resin, 1-5.
127. DOW. Product Information - Dow Chemical Company: D.E.R. 324 Liquid Epoxy Resin, 1-5.
128. XIAO, G. Z.; SHANAHAN, M. E. R.; **Journal of Applied Polymer Science**, 69, (1998) 363–369.