**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS**

**Monômeros sintetizados a partir de óleos vegetais para ROMP catalisada
por complexos de rutênio: estudo térmico, microestrutural e de
intumescimento dos polímeros obtidos**

Marcella de Sousa Ferreira

Orientador: Prof. Dr. Benedito dos Santos Lima Neto

São Carlos, 2018

Marcella de Sousa Ferreira

**Monômeros sintetizados a partir de óleos vegetais para ROMP catalisada
por complexos de rutênio: estudo térmico, microestrutural e de
intumescimento dos polímeros obtidos**

**Tese apresentada ao Instituto de Química de São
Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos
requisitos para obtenção do título de Doutor em
Ciências.**

Área de Concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Benedito dos Santos Lima Neto

São Carlos, 2018

DEDICATÓRIA

*“Como fui levando, não sei lhe explicar
Fui assim levando, ele a me levar
E na sua meninice, ele um dia me disse
Que chegava lá...
Olha aí! Olha aí! Olha aí!
Aí o meu guri, olha aí!
Olha aí! É o meu guri e ele chega!”*
O meu guri – Chico Buarque

Aos meus pais, com todo o amor do mundo.

“Filtro solar!

Nunca deixem de usar o filtro solar

Se eu pudesse dar só uma dica sobre o futuro seria esta:

Usem o filtro solar!

Os benefícios a longo prazo

Do uso de filtro solar estão provados

E comprovados pela ciência

Já o resto de meus conselhos

Não tem outra base confiável

Além de minha própria experiência errante

Mas agora eu vou compartilhar

Esses conselhos com vocês”...

Filtro Solar – Pedro Bial

Aos meus avos, **Francisco, Francisca (*in memória*), Josefina e Luiz (*in memória*)**, fontes de honra e sabedoria. Muito obrigada por cada momento que eu pude viver e aprender com vocês!!!

“As coisas sempre parecem impossíveis até que sejam feitas.”

Nelson Mandela

Ao professor **Benedito dos Santos Lima Neto**, por
sempre incentivar nosso senso de pesquisa, pela
amizade e pelo convívio durante quase 7 anos!
Que venham as parcerias agora!!!

AGRADECIMENTOS

“E pela lei natural dos encontros, eu deixo e recebo um tanto...”

Luiz Galvão/Moraes Moreira

À Deus, por me guiar e me permitir chegar até aqui, pela saúde, pela família e pelos amigos.

À minha família, meus tios (Luiz, José, Carlos, Valdirene, Neocide, etc), meus primos (Edinayra, Elis, Júnior, Thalessa, Felipe, Ana, Vitória, Liúria, etc), meu irmão Leonardo e meu afilhado Davi que sempre torceram muito por mim.

Aos amigos, Glauco, Max, Isabella, Larissa, Aline, Vanessa, Mayara e Dani por emanarem boas energias, por tornarem minha jornada aqui muito mais divertida, pelos conselhos e pela amizade.

À Letícia, Beatriz e Nayara, por esses anos de amizade e convivência. Foi muita sorte minha ter encontrado vocês para dividir apê!!!

Ao Henrique, por toda a paciência e auxílio nas sínteses e reações, por encarar os desafios da pesquisa comigo!!!

À família do Laboratório de Química Inorgânica e Analítica, desde 2012 eu pude acompanhar chegadas e partidas, eu só tenho a agradecer pelo convívio com cada um de vocês. Larissa, Mayara, Tiago, Marcela, Carlos, Patrícia, Danielle, João, Eliada, Fernando, Vinicius e a todos os outros, muito obrigada pelos cafés compartilhados e pelos momentos de descontração e conhecimento.

Aos técnicos de laboratórios e do CAQI, André, Márcio, Silmara, Audimar, Silvana, Thiago, Carlinhos, Paulo, Virgínia e Jeniffer pela paciência, pelas conversas e pela disponibilidade, muito obrigada!!!

Aos professores José Luiz, Geraldo, Reginaldo, e a todos do Geratec, por me acolherem em seu laboratório, pela disponibilidade, pelos momentos de diversão e de estudo.

Ao grupo de “caronas p THE”, por toda a ajuda quando eu tinha que viajar para São Carlos ou precisava ir com urgência para Teresina fazer alguma análise, por todas as conversas e viagens compartilhadas.

À Veroneide, Gislei, Cláudia, Eliane, Sílvia e Gustavo pela amizade, carinho e por sempre auxiliar nos processos e serviços burocráticos.

Ao Instituto de Química de São Carlos – USP, pelo apoio institucional.

À Capes, pela concessão da bolsa.

RESUMO

Na busca por materiais alternativos, o Grupo de Química Inorgânica e Analítica vem estudando a síntese de novos monômeros para ROMP (*Ring Opening Metathesis Polymerization*). Os estudos envolvem a funcionalização de olefinas cíclicas com triglicerídeos, ésteres, álcoois, etc, derivados de óleos vegetais, buscando agregar valor aos mesmos. Os óleos de buriti e pequi, mais facilmente encontrados nas regiões centro-oeste e nordeste do Brasil, são ricos em ácido oléico, ganhando notoriedade dentre os óleos vegetais por viabilizar a funcionalização, tanto do éster quanto do triglicerídeo. Foi realizada a síntese de quatro novos monômeros para reações de ROMP, são eles: norbonenil éster de buriti (**NEB**), norbonenil óleo de buriti (**NOB**), norbonenil éster de pequi (**NEPE**) e norbonenil óleo de pequi (**NOPE**). Tais sínteses envolveram a transesterificação das cadeias de triglicerídeos nos casos em que se trabalhou com cadeias ésteres, a epoxidação das insaturações presentes nos triglicerídeos ou ésteres e a funcionalização dos anéis oxiranos com um grupamento norbornenil. Todas as etapas foram acompanhadas por análises de RMN de ^1H e FTIR, as quais indicaram sucesso em todas as reações. Todos os monômeros foram testados em reações de ROMP. Em todos os casos, foram obtidos homopolímeros dos monômeros sintetizados a 60 °C, os quais possuíam aspecto macio e quebradiço. Foram realizadas reações de ROMCP com norborneno variando a proporção em 80, 60, 40 e 20%. Os materiais obtidos foram analisados por SEM, apresentando morfologias que variam de lisas a rugosas, as quais diferem da morfologia tipicamente observada para o polinorborneno. Quanto maiores as proporções dos novos monômeros, mais fechadas foram as microestruturas dos materiais copolímericos obtidos. Quanto maior a quantidade de catalisador, mais lisas eram as morfologias observadas. Foram testados três catalisadores: o catalisador de Grubbs de 2ª geração e dois pré-catalisadores desenvolvidos pelo **GQIA**. Os catalisadores testados não apresentaram variações quanto à morfologia das microestruturas, bem como o número de sítios ativos para ROMP. As curvas termogravimétricas mostraram etapas de degradação similares, com degradação de 50% do material em torno de 400 °C em todos os casos. Os materiais obtidos com proporções médias dos novos monômeros e norborneno (60 e 40%) apresentaram maior estabilidade térmica em temperaturas mais baixas indicando que a polimerização deve ter sido mais eficiente nestas proporções. Os pré-catalisadores **PIP** e **PEP** proporcionaram materiais com estabilidade térmicas parecidas e que não distinguem muito do comportamento dos materiais obtidos quando **GII** foi empregado. As matrizes copolímericas obtidas a partir dos monômeros norbornenil ésteres de buriti ou pequi com norborneno foram mais estáveis termicamente que as matrizes com norbornenil óleo dos mesmos óleos,

indicando que a polimerização é mais efetiva e mais bem organizada quando grupamentos laterais menores são empregados. Foram realizados também testes de intumescimento em diversos solventes. Os testes em clorofórmio apresentaram maior grau de intumescimento, além disso, o grau de intumescimento foi inversamente proporcional ao teor do novo monômero utilizado. Os monômeros derivatizados com cadeias ésteres proporcionaram materiais copolímericos que absorveram maiores quantidades de clorofórmio. Foram realizadas análises para determinar o parâmetro de solubilidade e densidade de ligações cruzadas.

ABSTRACT

In the search for alternative materials, the Inorganic and Analytical Chemistry Group (**GQIA**) develops new monomers for ROMP (Ring Opening Metathesis Polymerization). The studies involve the functionalization of cyclic olefins with triglycerides, esters, alcohols, etc., derived from vegetable oils, in order to add value to them. The oils of buriti and of pequi are easily found in the central-western and northeastern regions of Brazil. They are rich in oleic acid, with notoriety among the vegetable oils for allowing the functionalization of both ester and triglyceride molecules. In this work, four novel monomers were synthesized for ROMP reactions: **NEB**, **NOB**, **NEPE** and **NOPE**. Such syntheses involve the transesterification of triglyceride molecules, epoxidation of unsaturations present in the chains, followed by functionalization of the oxirane rings with norbornenyl groups. All steps were followed by ^1H -NMR and FTIR spectroscopy techniques and the novel monomers were successfully tested in ROMP reactions. In all the cases, homopolymers of the monomers synthesized at 60 °C were obtained, resulting in soft and brittle appearance. Copolymerization reactions (ROMCP) with norbornene were performed by varying the ratio at 80, 60, 40 and 20%. The obtained materials were analyzed by SEM, presenting morphologies ranging from smooth to rough, with different morphology from typically observed for polynorbornene. Higher the amount of the novel monomers in the syntheses, more closed were the microstructures of the obtained copolymeric materials. Higher the amount of catalyst, smoother were the morphologies. Three catalysts were tested in the ROMP: the 2nd generation Grubbs catalyst and two pre-catalysts developed by **GQIA**, **without** variations regarding the microstructures of the isolated polymers, as well as regarding the number of olefins active for ROMP. Thermogravimetric curves showed similar degradation steps, with 50% loss of material around 400 °C in all the cases. The materials obtained with 60 and 40% of the novel monomers presented higher thermal stability at lower temperatures indicating that the polymerizations are more efficient with these amounts. The **PIP** and **PEP** pre-catalysts produced materials with similar thermal stabilities and did not distinguish from the materials obtained with **GII**. The copolymers obtained with the norbornenyl esters from buriti or pequi with norbornene were more thermally stable than the norbornenyl oil matrices from the same oils, indicating that polymerizations are more effective and better organized when less steric hindrance occurs. Several solvents were tested for swelling, with chloroform presenting the highest degree of swelling. The degree of swelling was inversely proportional to the amount of the new monomer in the syntheses. Monomers with ester chains showed copolymeric materials with high degree of swelling in

chloroform. Analyzes were performed to determine the parameter of solubility and density of crosslinks.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura de um triglicerídeo derivado de óleo vegetal, onde R ₁ , R ₂ e R ₃ representam cadeias de ácidos graxos.....	17
Figura 2 – Representação simplificada dos possíveis produtos de hidrólise de triglicerídeos. Adaptada da referência 3.....	18
Figura 3 – Mecanismo simplificado da reação de metátese de olefinas.....	22
Figura 4 – Etapas da ROMP.....	22
Figura 5 – Ilustração da reação de ROMP de norborneno.....	23
Figura 6 – Exemplos de catalisadores de Grubbs.....	24
Figura 7 – Exemplos de complexos pré-catalisadores do tipo [RuCl ₂ (PPh ₃) _x L _y].....	24
Figura 8 – Ilustração da rota de síntese de monômeros derivatizados com óleos vegetais para ROMP a partir da insaturação do triglicerídeo, passando por um intermediário epóxido, o qual reage com a carboxila da olefina bicíclica ³⁷ . Adaptada da referência 3.....	26
Figura 9 – a) Ilustração da etapa de iniciação da ROMP de um monômero derivatizado com triglicerídeo; b) Ilustração da unidade mínima do polímero. Adaptada da referência 3.....	27
Figura 10 – Imagens da palmeira, da fruta e do óleo de buriti.....	27
Figura 11 – Imagens da palmeira, da fruta e do óleo de pequi.....	28
Figura 12 – Ilustração da rota de síntese para obtenção dos monômeros NOB e NOPE; a quantidade de sítios funcionalizados em cada monômero está associada à quantidade de insaturações presentes nos óleos vegetais puros. Adaptada da referência 3.....	31
Figura 13 – Ilustração da rota de síntese para obtenção dos monômeros NEB e NEPE, a quantidade de sítios funcionalizados em cada monômero está associada à quantidade de insaturações presentes nos óleos vegetais puros. Adaptada da referência 3.....	32
Figura 14 – Ilustração das cadeias mais comuns de ácidos graxos e indicações das posições dos átomos de hidrogênios mais característicos para análises por RMN de ¹ H.....	38
Figura 15 – Espectro do óleo de buriti obtido por RMN de ¹ H em CDCl ₃	39
Figura 16 – Espectro do óleo de pequi obtido por RMN de ¹ H em CDCl ₃	39
Figura 17 – Espectros de RMN de ¹ H em CDCl ₃ ; (a) óleo de buriti puro (OB); (b) óleo de buriti epoxidado (OBE); (c) norbornenil óleo de buriti (NOB).....	42
Figura 18 – Espectros de FTIR em pastilha de silício; (a) óleo de buriti puro (OB); (b) óleo de de buriti epoxidado (OBE); (c) norbornenil óleo de buriti (NOB).....	43
Figura 19 – Espectros de RMN de ¹ H em CDCl ₃ ; (a) óleo de buriti puro (OB); (b) óleo de buriti transesterificado (OBT); (c) éster de buriti epoxidado (EBE); (d) norbornenil éster de buriti (NEB).....	44

Figura 20 – Esquema da síntese do monômero a partir de uma insaturação: na primeira etapa a insaturação do triglicerídeo é epoxidada e na segunda etapa a função epóxido reage com a carboxila da olefina bicíclica. Adaptada da referência 3.....	45
Figura 21 – Degradação de anel oxirano gerando um diol. Adaptada da referência 3.....	45
Figura 22 – Espectros de FTIR em pastilha de silício; (a) óleo de buriti puro (OB); (b) óleo de buriti transesterificado (OBT); (c) éster de buriti epoxidado (EBE); (d) norbornenil éster de buriti (NEB).....	46
Figura 23 – Espectros de RMN de ^1H em CDCl_3 ; (a) óleo de pequi puro (OP); (b) óleo de pequi epoxidado (OPE); (c) norbornenil óleo de pequi (NOPE).....	47
Figura 24 – Espectros de RMN de ^1H em CDCl_3 ; (a) óleo de pequi puro (OP); (b) óleo de pequi transesterificado (OPT); (c) éster de pequi epoxidado (EPE); (d) norbornenil éster de pequi (NEPE).....	48
Figura 25 - Ilustração de uma possível estrutura para o poliNEB ou poliNEPE mostrando o impedimento estérico causado pelos grupos laterais do monômero. Adaptada da referência 3.....	50
Figura 26 - Ilustração de uma possível estrutura para o poliNOB ou poliNOPE mostrando o impedimento estérico causado pelos grupos laterais do monômero. Adaptada da referência 3.....	50
Figura 27 – Amostras sintetizadas com 80, 60, 40 e 20% de NEB ou NOB após completa gelificação.....	54
Figura 28 – Ilustração do copolímero aleatório formado entre os monômeros sintetizados e NBE livre. Em azul, anéis derivados do NBE livre após ROMP e os anéis restantes provenientes da ROMP do NEB/NOB. Adaptada da referência 3.....	54
Figura 29 – Ilustração do copolímero poli(NEB-co-NBE). Adaptada da referência 3.....	55
Figura 30 – Ilustração do copolímero poli(NOBB-co-NBE). Adaptada da referência 3.....	55
Figura 31 – Imagens das microestruturas dos copolímeros obtidos com diferentes proporções de NEB; a) NEB = 80%; b) NEB = 60%; c) NEB = 40% e d) NEB = 20%.....	57
Figura 32 – Imagens das microestruturas dos copolímeros obtidos com diferentes proporções de NOB; a) NOB = 80%; b) NOB = 60%; c) NOB = 40% e d) NOB = 20%.....	58
Figura 33 – Imagens das microestruturas dos copolímeros obtidos com diferentes razões molares monômero/catalisador; a) $[\text{M}]/[\text{C}] = 500$ e NEB = 80%; b) $[\text{M}]/[\text{C}] = 1000$ e NEB = 80%; c) $[\text{M}]/[\text{C}] = 500$ e NEB = 20% e d) $[\text{M}]/[\text{C}] = 1000$ e NEB = 20%.....	59
Figura 34 – Imagens das microestruturas dos copolímeros obtidos com diferentes razões molares monômero/catalisador; a) $[\text{M}]/[\text{C}] = 500$ e NOB = 80%; b) $[\text{M}]/[\text{C}] = 1000$ e NOB = 80%; c) $[\text{M}]/[\text{C}] = 500$ e NOB = 20% e d) $[\text{M}]/[\text{C}] = 1000$ e NOB = 20%.....	60
Figura 35 – Imagens das microestruturas dos poli[NEB-co-NBE] com NEB=60% obtidos com diferentes tipos de catalisadores; a) GII; b) PIP; c) PEP.....	61

Figura 36 – Imagens das microestruturas dos poli[NOB-co-NBE] com NOB=60% obtidos com diferentes tipos de catalisadores; a) GII; b) PIP; c) PEP.....	62
Figura 37 – Imagens das microestruturas dos copolímeros obtidos com diferentes monômeros; a) NEB; b) NOB; c) NEPE e d) NOPE.....	63
Figura 38 – Imagens das microestruturas dos copolímeros obtidos utilizando PEP como pré-catalisador e diferentes monômeros; a) NEB; b) NOB e c) NEPE.....	64
Figura 39 – Curvas de TGA e DTG obtidas para o poliNOB quando a razão monômero/catalisador é igual a 500 e o catalisador utilizado é o GII.....	65
Figura 40 – Curvas de TGA e DTG obtidas para o poliNEB quando a razão monômero/catalisador é igual a 500 e o catalisador utilizado é o GII.....	66
Figura 41 – Termogramas de amostras na razão [M]/[C]=500, quando são utilizadas diferentes proporções de NEB (20, 40, 60 e 80%).....	67
Figura 42 – Curvas de variação dos valores de T ₅ , T ₁₀ e T ₅₀ na razão [M]/[C]=500, quando são utilizadas diferentes proporções de NEB (20, 40, 60 e 80%).....	68
Figura 43 – Termogramas de amostras na razão [M]/[C]=500, quando são utilizadas diferentes proporções de NOB (20, 40, 60 e 80%).....	69
Figura 44 – Termogramas e curvas de DTG obtidas para o poli[NEB-co-NBE] quando a temperatura de ROMCP é 30 °C, a porcentagem de NEB é 80% e a razão monômero/catalisador varia em 500 e 1000.....	70
Figura 45 – Termogramas e curvas de DTG obtidas para o poli[NEB-co-NBE] quando a temperatura de ROMP é 30 °C, a porcentagem de NEB é 80%, a razão monômero/catalisador é de 500 e varia-se o catalisador empregado.....	71
Figura 46 – Curvas de variação dos valores de T ₅ , T ₁₀ e T ₅₀ na razão [M]/[C]=500 e proporção de NEB de 60%, quando são utilizados diferentes catalisadores (GII, PIP e PEP).....	72
Figura 47 – Termogramas e curvas de DTG obtidas para o poli[NEPE-co-NBE] quando a temperatura de ROMP é 30 °C, a porcentagem de NEPE é 80%, a razão monômero/catalisador é de 500 e varia-se o catalisador empregado.....	73
Figura 48 – Termogramas e curvas de DTG obtidas para o poli[NOB-co-NBE] quando a temperatura de ROMP é 30 °C, a porcentagem de NOB é 80%, a razão monômero/catalisador é de 500 e varia-se o catalisador empregado.....	73
Figura 49 – Termogramas e curvas de DTG obtidas para o poli[X-co-NBE] onde X pode ser NEB, NOB, NEPE ou NOPE na proporção de 60%.....	75
Figura 50 – Curvas DSC obtidas para o poliNEB e poliNOB quando a razão monômero/catalisador é igual a 500 e a temperatura de ROMP é 60 °C.....	76
Figura 51 – Curvas DSC obtidas para o poli[NEB-co-NBE] e para o poli[NOB-co-NBE] quando a razão [M]/[C] = 1000 e proporção de NEB = 80%.....	77
Figura 52 – Curvas do grau de intumescimento em função do tempo para o poli[NEB-co-NBE] de razão monômero/catalisador igual a 1000 com 80% NEB e 20% NBE em diversos solventes.....	78
Figura 53 – Curvas do grau de intumescimento obtidas em diversos solventes: copolímeros de razão monômero/catalisador igual a 1000 com 80% NOB e 20% NBE	

(símbolos vazios) e utilizando o copolímero de mesma razão monômero/catalisador com 80% NEB e 20% NBE (símbolos preenchidos).....	79
Figura 54 – Curvas de entumescimento a 30 °C em CHCl ₃ para poliNOB e poliNEB com razão monômero/catalisador igual a 500.....	80
Figura 55 – Curvas de intumescimento a 30 °C em CHCl ₃ para copolímeros com razão monômero/catalisador igual a 500 e variando a proporção de NEB e NBE.....	81
Figura 56 – Curvas de entumescimento a 30 °C em CHCl ₃ para copolímeros com razão monômero/catalisador igual a 500 e variando a proporção de NOB e NBE.....	82
Figura 57 – Curvas de entumescimento a 30 °C em CHCl ₃ para copolímeros com proporções de NEB iguais a 80 e 20%, e variação da razão monômero/catalisador.....	83
Figura 58 – Curvas de entumescimento a 30 °C em CHCl ₃ para copolímeros com razão monômero/catalisador igual a 500, proporção de NEB igual a 80% e variação do catalisador empregado.....	84
Figura 59 – Curvas de entumescimento a 30 °C em CHCl ₃ para copolímeros catalisados com PIP e com variação dos co-monômeros.....	85
Figura 60 – Determinação do parâmetro de solubilidade para o material sintetizado com razão monômero/catalisador igual a 500 e 80% NEB.....	88
Figura 61 – Cromatogramas SEC das frações solúveis extraídas para os copolímeros contendo NEB, NEPE, NOB ou NOPE, na proporção de 60% quando emprega-se como catalisador: a) GII; b) PEP e c) PIP.....	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Estrutura molecular de alguns ácidos graxos.....	18
Tabela 2 – Composição graxa de alguns óleos vegetais.....	19
Tabela 3 – Razões monômero/catalisador e proporções das espécies monoméricas utilizadas.....	34
Tabela 4 – Composição do óleo de buriti e pequi medida e da literatura.....	41
Tabela 5 – Resumo da quantidade de insaturações, anéis oxiranos e anéis de NBE por cadeia em cada um dos monômeros sintetizados.....	48
Tabela 6 – Quantidades de monômero e catalisador G2 utilizadas nas reações de ROMP.....	49
Tabela 7 – Variedade dos materiais obtidos a partir dos quatro monômeros sintetizados.....	51
Tabela 8 – Condições de copolimerização e características dos materiais obtidos.....	53
Tabela 9 – Dados para determinação do parâmetro de solubilidade do polímero.....	87
Tabela 10 – Valores de M_c determinados para copolímeros com razão monômero/catalisador igual a 500 e variando a proporção de NEB e NBE.....	89

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- Ác-NBE** – biciclo[2,2,1]hept-5-eno-2-carboxaldeído (ácido-5-norborneno-2-carboxílico);
- ADMET** - Acyclic Diene Metathesis (Metátese em Dienos Acíclicos);
- CM** – Cross Metathesis (Metátese Cruzada);
- DMA** – Dynamic Mechanical Analysis (Análise Dinâmico Mecânica);
- DSC** – Differential Scanning Calorimetry (Calorimetria Exploratória Diferencial);
- EDA** – Etildiazoacetato;
- GPC** - Gel Permeation Chromatography (Cromatografia de Permeação em Gel);
- IPD** - Índice de polidispersividade;
- MM** – Massa molar;
- M_n** - Massa Molecular Numérica Média;
- M_w** - Massa Molecular Ponderal Média;
- NBE** – Norborneno;
- NEB** – Norbornenil éster de buriti;
- NEPE** – Norbornenil éster de pequi;
- NOB** – Norbornenil óleo de buriti;
- NOPE** – Norbornenil óleo de pequi;
- pip** – Piperidina;
- PolinBE** – Polinorborneno;
- RMN** – Ressonância Magnética Nuclear;
- RCM** – Ring Closing Metathesis (Metátese por Fechamento de Anel);
- ROM** – Ring Opening Metathesis (Metátese por Abertura de Anel);
- ROMP** – Ring-opening Metathesis Polymerization (Polimerização via Metátese por Abertura de Anel);
- ROMCP** – Ring-opening Metathesis Copolymerization (Copolimerização via Metátese por Abertura de Anel);
- SEM** – Scanning Electron Microscopy (Microscopia Eletrônica de Varredura);
- TEA** – Trietilamina;
- T_g** - Temperatura de Transição Vítrea;
- TGA** – Thermogravimetric Analysis (Análise Termogravimétrica);

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	16
1.1 Sobre a busca por fontes alternativas.....	16
1.2 Sobre os óleos vegetais.....	17
1.3 Sobre os óleos vegetais aplicados no desenvolvimento de polímeros.....	20
1.4 Sobre as reações de ROMP.....	21
2 JUSTIFICATIVA DO TRABALHO.....	25
3 OBJETIVOS.....	29
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	30
4.1 Materiais.....	30
4.2 Sínteses dos monômeros.....	30
4.2.1 Síntese do norbornenil óleo de buriti (NOB) e norbornenil óleo de pequi (NOPE).....	30
4.2.2 Síntese do norbornenil éster de buriti (NEB) e norbornenil éster de pequi (NEPE).....	31
4.3 Síntese dos catalisadores.....	33
4.3.1 Síntese do complexo $[RuCl_2(PPh_3)_3]$	33
4.3.2 Síntese do complexo $[RuCl_2(PPh_3)_2(pip)]$ (PIP).....	33
4.3.3 Síntese do complexo $[RuCl_2(PPh_3)_2(pez)]$ (PEP).....	33
4.4 ROMP e ROMCP utilizando os monômeros obtidos.....	33
4.4.1 ROMP.....	33
4.4.2 ROMCP com norborneno.....	34
4.5 Caracterização dos monômeros, polímeros e copolímeros.....	34
4.5.1 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear.....	34
4.5.2 Espectrofotometria de absorção na região do infravermelho.....	35
4.5.3 Microscopia eletrônica de varredura.....	35
4.5.4 Análise Termogravimétrica.....	35
4.5.5 Calorimetria exploratória diferencial.....	35
4.5.6 Testes de intumescimento.....	36
4.5.7 Cromatografia de permeação em gel.....	36
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37

5.1 Síntese dos Monômeros.....	37
5.1.1 Caracterização dos óleos puros por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹H).....	37
5.1.2 Análise dos produtos obtidos nas rotas de síntese dos monômeros.....	42
5.3 Polimerizações.....	49
5.4 Copolimerizações.....	51
5.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	56
5.4.2 Análise Termogravimétrica.....	64
5.4.3 Calorimetria Exploratória Diferencial.....	75
5.4.4 Testes de Intumescimento.....	77
5.4.5 Cromatografia de Permeação em Gel.....	89
6 CONCLUSÕES.....	92
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	94

1 INTRODUÇÃO

1.1 Sobre a busca por fontes alternativas

Devido ao impacto ambiental, à poluição crescente e ao esgotamento gradual das reservas petrolíferas, a busca por substituintes do petróleo e dos seus derivados têm se destacado em pesquisas acadêmicas e industriais¹⁻⁴. Dentre as fontes renováveis, os óleos vegetais apontam como uma alternativa promissora por sua característica renovável, que gera produtos não-tóxicos e estimula o desenvolvimento da zona rural¹.

Além da natureza renovável, os óleos vegetais proporcionam materiais com características definidas e moldáveis, como biodegradabilidade e biocompatibilidade¹. O Brasil é um país de vasta área territorial e com grande potencial agrícola, sendo privilegiado por conseguir produzir alimento e energia sem que ocorra competição por área e recursos naturais. Estes fatores habilitam o país para o desenvolvimento de novas tecnologias utilizando recursos renováveis oriundos de fontes agrícolas².

Neste contexto, pesquisas sobre o desenvolvimento de novas rotas sintéticas e de novos processos que tornem a produção de materiais oriundos de fontes renováveis viável técnica e economicamente têm ganhado notoriedade^{3,4}. Nos estudos, a minimização de fatores como a geração de resíduo, o uso de substâncias tóxicas e o tempo de degradação do material são fundamentais³.

Em química, áreas como catálise e síntese de materiais poliméricos têm atingido esses objetivos. Na área de catálise, isso é possível devido ao uso de substâncias catalíticas que aumentam a velocidade da reação sem alterar a energia livre de Gibbs da mesma. Dessa forma, os produtos obtidos e os reagentes utilizados são os mesmos havendo alteração apenas no mecanismo de reação. Em síntese de materiais poliméricos já é conhecida a produção de termorrígidos renováveis a base de óleos vegetais via ROMP (*Ring Opening Metathesis Polymerization* – Polimerização via Metátese por Abertura de Anel) de NBE (norborneno) funcionalizado com álcool graxo derivado do óleo de soja, dentre outras, visando materiais “amigos do meio ambiente”^{3,4}.

1.2 Sobre os óleos vegetais

Os óleos vegetais são comumente extraídos de plantas, frutas e/ou sementes⁵. A palavra “óleo” é utilizada para os triglicerídeos (Figura 1), os quais são constituídos por glicerol e por três cadeias de ácidos graxos esterificados, sendo normalmente líquidos à temperatura ambiente⁶. Sua composição é complexa uma vez que pode conter componentes diversos, como carotenóides e esteróis.

Figura 1 – Estrutura de um triglicerídeo derivado de óleo vegetal, onde R_1 , R_2 e R_3 representam cadeias de ácidos graxos.

Ácidos graxos são ácidos carboxílicos com cadeias carbônicas longas, geralmente de 12 a 18 átomos de carbono, sendo que estas podem ser totalmente saturadas ou possuir ao longo de sua estrutura insaturações, hidroxilas laterais ou anéis oxiranos (Tabela 1). As propriedades físico-químicas dos óleos vegetais são diretamente influenciadas pelos ácidos graxos que os constituem, mais precisamente, dependem do comprimento das cadeias dos ácidos graxos e da quantidade e localização das insaturações nos mesmos.

Tabela 1 – Estrutura molecular de alguns ácidos graxos.

Ácido Graxo	Fórmula	Razão nC:olefina	Estrutura
Palmítico	$C_{16}H_{32}O_2$	16:0
Oléico	$C_{18}H_{34}O_2$	18:1
Linoléico	$C_{18}H_{32}O_2$	18:2
Linolênico	$C_{18}H_{30}O_2$	18:3
Ricinoléico	$C_{18}H_{34}O_3$	18:1

Os óleos vegetais são extraídos, em geral, por prensagem dos frutos ou sementes de plantas oleaginosas, este processo pode ser associado com a variação de temperatura visando aumentar o rendimento da prensagem. Nos casos em que se utiliza temperatura elevada, pode ocorrer a degradação dos triglicerídeos gerando diacilgliceróis, monoacilgliceróis e ácidos graxos (Figura 2). As moléculas de ácidos graxos formadas podem ser associadas à acidez dos óleos vegetais, a qual pode ser utilizada para classificação dos mesmos³.

Figura 2 – Representação simplificada dos possíveis produtos de hidrólise de triglicerídeos.
Adaptada da referência 3.

A variedade de ácidos graxos associada ao fato de que uma unidade de triglicerídeo possui três cadeias de ácidos graxos as quais podem ser totalmente diferentes entre si proporciona uma vasta gama de óleos vegetais (Tabela 2)^{7,8}. Muitos destes óleos já são beneficiados e comercializados devido à sua disponibilidade, propriedades e aplicações⁷. As propriedades e aplicações destes óleos estão intrinsecamente associadas aos tipos de ácidos graxos ligados à molécula de glicerol.

A diversidade agrícola, a riqueza dos tipos de climas, a variação nos tipos de solo e a abrangente extensão territorial habilita o Brasil para a produção de óleos vegetais. Segundo a Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais (ABIOVE), só a produção de soja no ano de 2017 chegou a 113 milhões de toneladas. No Brasil, os óleos vegetais mais produzidos são os de milho, soja, palma, algodão e amendoim, gerando tanto produção energética (óleo) como produção protéica (farelos). Outros óleos são mais específicos de alguma região, como os óleos de babaçu, buriti, favela, pequi, os quais são óleos de excelentes qualidades, além de serem viáveis para produção energética.

Tabela 2 – Composição graxa de alguns óleos vegetais^{7,8}.

Ácido graxo	Óleo de palma	Óleo de soja	Óleo de mamona	Óleo de milho	Óleo de oliva
Mirístico (14:0)	2,5	0,4	-	-	-
Palmítico (16:0)	40,8	10,9	2	10,9	13,7
Esteárico (18:0)	3,6	3,2	1	2,0	2,5
Oléico (18:1)	45,2	24	6	25,4	71,1
Linoléico (18:2)	7,9	54,5	3	59,6	10,0
Linolênico (18:3)	-	6,9	-	1,2	0,6
Ricínoléico (18:1 + OH)	-	-	87	-	-
Saturados totais	46,9	14,7	4	12,9	16,2
Insaturados totais	53,1	85,3	96	86,2	81,7

Dentre os óleos produzidos no país, os óleos de buriti e pequi diferenciam-se pelo elevado teor de compostos monoinsaturados e poliinsaturados, respectivamente. Ambos sendo ricos também em vitaminas e carotenóides, possuindo grandes quantidades de β -caroteno^{9,10}. Mesmo com uma vasta área com potencial de cultivo no Brasil e com a ocorrência destas oleaginosas em quase todas as regiões do país, tanto o óleo de buriti como o óleo de pequi são

pouco explorados pela indústria brasileira, possuindo apenas algumas aplicações pontuais em farmacológica, cosméticos e culinária^{9,10}.

1.3 Sobre os óleos vegetais aplicados no desenvolvimento de polímeros

Em meio ao desgaste ambiental cada vez mais evidente ao redor do mundo, especialistas têm defendido a implementação e ampliação do emprego de energias renováveis para diminuir impactos ambientais, como a emissão de gases de efeito estufa e o aquecimento global. Uma maneira promissora de se atingir este objetivo é a substituição do petróleo, protagonista da matriz energética global, por energias eficientes e “limpas”, como a energia solar, eólica, hídrica e de biomassa. Com o intuito de atender às novas políticas ambientais, se aproximar da química verde e ainda assim produzir materiais com propriedades definidas, os óleos vegetais têm ganhado notoriedade como compostos a serem transformados quimicamente por diferentes rotas de síntese^{5,6, 11-14}.

Os óleos vegetais por serem extraídos de plantas, frutas e/ou sementes são fontes renováveis consideradas “limpas” que se regeneram espontaneamente ou através da intervenção humana formando resíduos quase nulos na natureza. Eles possuem estrutura química diversificada permitindo uma vasta possibilidade de modificações químicas. Muitas dessas modificações podem ser empregadas na indústria de polímeros possibilitando a obtenção de produtos mais compatíveis com o novo cenário ambiental.

Neste sentido, diversas publicações têm surgido no cenário científico relatando a síntese e modificação de materiais poliméricos utilizando óleos vegetais¹⁵⁻²⁰. Estas pesquisas são impulsionadas pelo aumento da proporção de óleos vegetais em aplicações não-alimentícias, como a produção de biocombustíveis. Uma aplicação mais específica dos óleos vegetais é na derivatização de monômeros de origem petrolífera para reações de ROMP. Isso é possível devido aos ácidos graxos que constituem as unidades de triglicerídeos presentes nos óleos vegetais possuírem grupos funcionais que possibilitam a funcionalização.

Pesquisas nas quais olefinas cíclicas são quimicamente ligados nos grupos funcionais existentes em óleos de mamona, soja e linhaça para a produção de termorrígidos com propriedades mecânicas diversas foram relatadas por Larock e Kessler^{4,13,21-27}. A copolimerização de norbornenil óleo de mamona com norbornenil álcool de mamona proporcionou a obtenção de termorrígidos²³. Meier explorou os óleos vegetais utilizando

diversos métodos de reação, atuando desde a modificação química das moléculas de triglicerídeos até síntese de polímeros^{5,6,28}.

1.4 Sobre as reações de ROMP

Nos últimos 50 anos, a ciência de polímeros expandiu-se extensivamente ocupando espaços inimagináveis, barateando os custos da produção, gerando riquezas e criando facilidades. Junto com o crescimento dos materiais poliméricos aumentaram os estudos que dizem respeito às reações de produção e aos catalisadores envolvidos no processo. Uma das reações que visa à produção de materiais poliméricos é a reação de ROMP, a qual encontra aplicações nas mais diversas áreas, sendo empregada na polimerização de óleos vegetais funcionalizados, na fabricação de copolímeros que possuam qualidades específicas ou na regeneração de matrizes poliméricas.

Esta reação tem grande destaque na síntese de polímeros insaturados a partir de monômeros cíclicos insaturados, diferindo-se dos outros tipos de polimerização, como a catálise pelos compostos de Ziegler-Natta, que permite a produção de poliolefinas de maneira controlada. Esta particularidade da ROMP faz com que a mesma seja bastante utilizada na obtenção de polímeros reticulados, os quais podem apresentar grandes vantagens em relação à cadeia linear. Isso se deve ao aprimoramento das características mecânicas, químicas e térmicas, melhorando relativamente a resposta ao atrito e tornando a matriz polimérica mais resistente ao desgaste abrasivo^{8,29,33}.

Metátese de olefinas tem sido um dos mais instigantes desenvolvimentos na área de catálise, adquirindo relevância na produção de novos materiais. A metátese de olefinas consiste na reação entre duas olefinas produzindo duas novas olefinas³⁰. Este processo, apesar de ser termodinamicamente possível, é cineticamente lento, o que leva a necessidade da utilização de catalisadores que aumentam a eficiência e a velocidade do processo. Para tanto, os sistemas catalíticos para metátese de olefinas são compostos por um metal de transição contendo um carbeno na esfera de coordenação, tal como $M=CHR$, mimetizando uma olefina. A reação inicia-se pela coordenação da olefina ao complexo metalo-carbeno ocorrendo, então, a formação do intermediário instável metalociclobutano. Devido a sua instabilidade, este intermediário tem as ligações redistribuídas, formando uma nova espécie metalo-carbeno e liberando uma nova olefina, como pode ser observado na Figura 3.

Figura 3 – Mecanismo simplificado da reação de metátese de olefinas.

O mecanismo para a ROMP baseia-se no mecanismo geral de reações de polimerização e é dividido em três etapas (Figura 4): **iniciação**, onde a espécie metalo-carbeno se coordena a primeira unidade monomérica formando um metalociclobutano, o qual, devido à instabilidade, tem as ligações rompidas e redistribuídas, formando uma nova espécie ativa e a primeira unidade polimérica; **propagação**, onde acontece o crescimento da cadeia a partir da ligação e da abertura das demais unidades monoméricas, até que todo o monômero seja consumido, uma vez que a unidade metalo-carbeno continua presente em uma das extremidades do polímero; por fim, ocorre a **terminação**, onde o metal é desligado da ponta da cadeia através da adição de um alceno, finalizando a reação³³.

Figura 4 – Etapas da ROMP.

Com este tipo de reação, pode-se planejar um polímero com diferentes unidades de monômero e/ou com diferentes grupos funcionais, obtendo-se copolímeros. Além disso, não são gerados subprodutos e os materiais produzidos apresentam sensibilidade às características do catalisador, como massa molar média e polidispersão.

A ROMP torna possível a obtenção de polímeros com propriedades desejadas através da escolha de monômeros apropriados, como os monômeros cíclicos tensionados. Monômeros com maior tensão anelar favorecem entalpicamente a reação. Para isso, são aplicados compostos bicíclicos altamente tensionados, como o biciclo[2.2.1]hept-2-eno, também conhecido por norborneno (Figura 5). O norborneno é conhecido por formar materiais porosos e ser utilizado para produzir intermediários farmacêuticos, compostos pesticidas, fragrâncias e em sínteses orgânicas em geral. Incorpora grandes vantagens para a indústria de borracha para anti-vibração, sendo bastante utilizado no setor ferroviário e de construção, etc.

Figura 5 – Ilustração da reação de ROMP de norborneno.

Contudo, as reações de ROMP só tiveram maior notoriedade com o avanço dos estudos e do desenvolvimento de catalisadores. Através da engenharia de complexos, ou seja, do estudo de ligantes que modulassem o centro metálico, estes novos catalisadores proporcionaram maiores rendimentos e seletividade dos produtos formados. Os primeiros compostos desenvolvidos para metátese necessitavam de um co-catalisador para iniciarem a reação. Estes catalisadores ficaram conhecidos como sendo de “1ª geração”, tais como, os sistemas $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$, $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ ou $\text{RuCl}_3/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

No final dos anos oitenta e início dos anos noventa, começaram a surgir complexos de Ta, Mo, W, Re e Ru com a dupla ligação $\text{M}=\text{CHR}$ na esfera de coordenação gerada *ex situ*, os quais atuaram como iniciadores em reações de metátese^{29,34}. Esses complexos ficaram conhecidos como catalisadores de “2ª geração”. Esta descoberta proporcionou que as espécies de iniciação e propagação pudessem ser estreitamente monitoradas. Atualmente, Grubbs e colaboradores desenvolveram uma série de compostos com rutênio (Figura 6), os quais proporcionaram boa atividade, resistência aos interferentes nas reações, uma vez que apresentaram tolerância a grupos funcionais, compatibilidade com uma gama de solventes, além de reatividade e seletividade à olefinas^{8,33}.

Figura 6 – Exemplos de catalisadores de Grubbs.

Catalisadores deste tipo têm obtido bons resultados em ROMP, porém são muito caros o que dificulta seu uso na indústria. Dessa forma, uma das linhas de pesquisa do Grupo de Química Inorgânica e Analítica do Instituto de Química de São Carlos é o desenvolvimento de catalisadores ativos para ROMP. São desenvolvidos complexos pré-catalisadores do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_x\text{L}_y]$, onde L representa uma amina (Figura 7). Tais aminas podem ser σ doadoras e/ou π receptoras, possibilitando reações mais lentas e controladas. Neste caso, é necessário um co-catalisador como o EDA (etildiazoacetato), o qual proporciona a formação da espécie metalocarbeno na esfera de coordenação do metal, fazendo com que o pré-catalisador adquira uma forma ativa.

Figura 7 – Exemplos de complexos pré-catalisadores do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_x\text{L}_y]$.

2 JUSTIFICATIVA DO TRABALHO

Atender às causas ambientais é o grande desafio para o avanço tecnológico na área de polímeros, este desafio se reflete na busca de fontes renováveis de matéria-prima. Conseguir superar os avanços tecnológicos obtidos pela química do petróleo tem sido um grande entrave científico. Quando se foca na área de metátese de olefinas, nos últimos anos, diversos avanços ocorreram na elucidação do mecanismo da ROMP, bem como no desenvolvimento de catalisadores cada vez mais seletivos e reativos. Com isso, as pesquisas têm sido voltadas para o desenvolvimento de novos monômeros com estruturas que atendam às novas demandas ambientais e com propriedades mecânicas, térmicas e eletrônicas específicas.

Para esboçar novas idéias, as pesquisas consideram os estudos a respeito da elucidação do mecanismo para as reações de ROMP. Nestes estudos, dois efeitos são bastante relevantes e fundamentados. O primeiro é o efeito eletrônico, onde a deficiência eletrônica das olefinas possibilita que as mesmas sejam facilmente coordenadas a centros metálicos ricos em densidade eletrônica. O segundo efeito diz respeito a entalpia dos monômeros cíclicos, é notória a contribuição da tensão anelar do monômero no processo de abertura do anel. A soma destes efeitos favorece o processo de polimerização e, portanto, devem ser levados em consideração para o desenvolvimento de novos monômeros.

O norborneno é um monômero bicíclico bastante relevante para reações de ROMP e com certa importância industrial, entretanto, é um composto derivado do petróleo. Para atender aos avanços ambientais, muitas rotas de síntese têm sido propostas visando derivatizar a estrutura deste e de outros monômeros cíclicos derivados do petróleo. Dentre os mecanismos propostos, encontra-se a derivatização com óleos vegetais. Essa idéia é ratificada pela diversidade de óleos vegetais existentes e pela versatilidade estrutural dos ácidos graxos que compõem os mesmos, o que os habilita a participar de várias reações químicas. Estudos sobre a incorporação de olefinas cíclicas na estrutura do triglicerídeo ou de seus derivados através de insaturações, hidroxilas ou anéis oxiranos têm sido relatados (Figura 8)^{4,21-27,36,37}. O monômero sintetizado e suas propriedades serão influenciados pelo tipo de óleo vegetal empregado e pela rota de síntese escolhida.

Figura 8 – Ilustração da rota de síntese de monômeros derivatizados com óleos vegetais para ROMP a partir da insaturação do triglicerídeo, passando por um intermediário epóxido, o qual reage com a carboxila da olefina bicíclica³⁷. Adaptada da referência 3.

Visando a síntese de polímeros e copolímeros reticulados, que mantenham a insaturação e que possuam propriedades específicas, pesquisadores têm descrito a rota de síntese de monômeros para reações de ROMP³⁸. Nestas pesquisas, o emprego da polimerização *via* ROMP têm propiciado a manutenção das insaturações na cadeia polimérica, as quais podem ser funcionalizadas, e anéis provenientes da estrutura de monômeros bicíclicos, por exemplo, os quais são responsáveis por propriedades físicas de interesse.

No processo de ROMP de monômeros cíclicos funcionalizados com óleos vegetais, a cadeia polimérica principal é constituída, basicamente, pela abertura da parte cíclica dos monômeros, de forma que a parte triglicerídea derivada dos óleos vegetais não participa da cadeia principal, atuando como um grupamento lateral, o qual poderia, dependendo da sua estrutura, proporcionar um maior grau de entrecruzamento. Com isso, a funcionalização dos óleos vegetais com monômeros cíclicos insaturados proporcionaria uma maior convergência com as políticas ambientais, diminuindo a quantidade de matéria-prima proveniente de petróleo utilizada e manteria o monômero apto para as reações de ROMP.

Figura 9 – a) Ilustração da etapa de iniciação da ROMP de um monômero derivatizado com triglicerídeo; b) Ilustração da unidade mínima do polímero. Adaptada da referência 3.

Para que funcionalização de um óleo vegetal possa ocorrer é necessário que o mesmo possua pelo menos um ponto para a incorporação do monômero cíclico. Este ponto pode ser uma insaturação ou um grupo funcional, como uma hidroxila, além disso, este ponto pode existir naturalmente no óleo vegetal ou pode ser criado através de algum tratamento químico prévio. Desta forma, observa-se que a necessidade por materiais com diferentes características conduziu diversos pesquisadores a explorar óleos vegetais com insaturações, como óleo de soja, mamona e linhaça. Desses exemplos e demais que têm sido publicados na literatura, torna-se clara a falta de pesquisas com óleos que possuem viabilidade para produção energética, mas que são menos conhecidos comercialmente, como os óleos de buriti e pequi.

O óleo de buriti (Figura 10) possui cor avermelhada e é rico em ácido oléico. Sua versatilidade é atribuída ao fato de possuir mais de 70% de ácidos graxos contendo pelo menos uma insaturação na cadeia, além de concentrações de cadeias saturadas⁹. Contém alto teor de carotenóides e alta concentração de tocoferóis, apresentando excelente atividade antioxidante e alta estabilidade oxidativa. No Cerrado do Brasil é comumente utilizado como vermífugo, cicatrizante e energético natural.

Figura 10 – Imagens da palmeira, da fruta e do óleo de buriti.

O óleo de buriti (*Mauritia flexuosa*) pode ser extraído da polpa do fruto por prensagem artesanal ou hidráulica e por extração por solvente. No Brasil, a palmeira de buriti pode ser encontrada em toda a Amazônia, Nordeste, Centro Oeste e Brasil Central, atingindo seu limite austral no norte do estado de São Paulo. É a palmeira mais amplamente distribuída no país, formando populações naturais homogêneas tão amplas que chega a ser detectada por imagens de satélite, os famosos "buritizais".

O óleo de pequi (Figura 11) possui cor amarela e é rico em cadeias de ácidos graxos insaturados. Deve ser destacado no desenvolvimento de monômeros por possuir, segundo a literatura, cerca de 50% de ácidos graxos contendo pelo menos uma insaturação na cadeia. É rico em carotenóides e tocoferóis, apresentando também excelente atividade antioxidante e alta estabilidade oxidativa¹⁰. É muito empregado na culinária e na produção de cosméticos.

Figura 11 – Imagens da palmeira, da fruta e do óleo de pequi.

O óleo de pequi (*Caryocar brasiliense*) pode ser extraído da polpa do fruto por prensagem artesanal ou hidráulica e por extração por solvente. O pequi é encontrado em quase toda a região centro-oeste do Brasil, em estados do norte e nordeste, em Minas Gerais e no cerrado de São Paulo e do Paraná, além de ser bastante conhecido na Bolívia. A frutificação do pequizeiro ocorre no período chuvoso, de outubro a fevereiro e os frutos são drupáceos, oleaginosos e aromáticos. Contudo, foi proposto utilizar óleos vegetais, como o óleo de buriti e pequi, para a obtenção de novos monômeros. Propõem-se a funcionalização dos triglicerídeos e dos ésteres epoxidados dos óleos^{8,36}. Os monômeros sintetizados serão polimerizados por reações de ROMP utilizando o catalisador comercial de Grubbs 2ª geração e pré-catalisadores desenvolvidos pelo Grupo de Química Inorgânica e Analítica.

3 OBJETIVOS

- ✓ Introduzir moléculas de olefinas cíclicas (norborneno) nas cadeias dos ácidos graxos dos triglicerídeos ou dos ésteres derivados de óleos vegetais para produzir monômeros a partir de fontes renováveis;
- ✓ Polimerizar e copolimerizar estes monômeros *via* ROMP e ROMCP utilizando complexos a base de rutênio como catalisadores das reações;
- ✓ Caracterizar os monômeros e polímeros obtidos, a fim de entender como as estruturas dos monômeros sintetizados influenciam nas características dos polímeros;
- ✓ Correlacionar as características microestruturais, térmicas e de intumescimento dos materiais obtidos com o tipo de catalisador empregado.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Materiais

Os óleos de buriti e pequi foram obtidos *in natura* pelo método de prensagem dos frutos por produtores rurais piauienses, sendo que durante todo o período o óleo foi estocado em frasco âmbar em ambiente fechado e arejado. O 5-norborneno-2-ácido carboxílico 98% mistura de endo e exo (AcNBE), a trietilamina 99,5% (TEA), o catalisador de Grubbs de 2ª geração (GII), o tricloreto de rutênio hidratado ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), a trifenilfosfina (PPh_3), a piperidina (pip), a peridroazepina (pep) e o etildiazoacetato (EDA) foram adquiridos da Sigma Aldrich. Os solventes utilizados eram de grau HPLC. Nos estudos de RMN de ^1H foi utilizado clorofórmio deuterado (CDCl_3) de grau HPLC da Tedia. A temperatura ambiente (TA) é de $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

4.2 Sínteses dos monômeros

4.2.1 Síntese do norbornenil óleo de buriti (NOB) e norbornenil óleo de pequi (NOPE)

Os óleos utilizados neste trabalho foram obtidos artesanalmente por prensagem da fruta no interior do Piauí. Na purificação cada óleo foi lavado separadamente com água fria na proporção 1:0,5 e, posteriormente, centrifugado. Cada óleo purificado foi epoxidado utilizando peróxido de hidrogênio e ácido fórmico na proporção 1:20:2, respectivamente, para epoxidação das insaturações presentes nos triglicerídeos^{36,39}. Para isso, 20 g de cada óleo foram adicionados a balões de duas vias e equipados com agitação magnética acoplados a um sistema de refluxo. Em seguida foi adicionado o ácido fórmico (Synth, 85%). Após isso, com a ajuda de um funil de adição, o peróxido de hidrogênio (Synth, 30%) foi adicionado gota a gota. Após adição de todo o peróxido de hidrogênio, o sistema reacional foi mantido a 60°C por 4 horas. Ao final, cada mistura reacional foi transferida para um funil de separação, e cada fase orgânica contendo o óleo epoxidado foi lavada com água destilada 4 vezes. A água residual contida no produto foi removida em baixa pressão utilizando um rotaevaporador.

Para a funcionalização do norborneno com o óleo vegetal epoxidado, foram adicionados 10 g de óleo a um balão de duas vias equipado com agitação e sistema de refluxo. Após isso, foram adicionados ácido-5-norborneno-2-carboxílico (**AcNBE**) e trietilamina (**TEA**). A quantidade de **AcNBE** foi utilizada em estequiometria 1:1 em relação aos anéis oxiranos

presentes nos óleos epoxidados e de **TEA** na proporção 1:2 em fração molar. A reação foi mantida a 160 °C acoplada a um sistema de refluxo por 24 horas. Após isso, a mistura reacional foi agitada com 250 mL de uma solução de Na₂CO₃ 5% por 12 horas a 25 °C para converter AcNBE não funcionalizado em seu correspondente sal carboxilato. Em seguida, o éster formado, norbornenil óleo de buriti (**NOB**) ou norbornenil óleo de pequi (**NOPE**), foi extraído com 50 mL de acetato de etila, o qual foi removido em baixa pressão no rotaevaporador, levando à obtenção de um líquido viscoso marrom. A rota de síntese esta apresentada na Figura 12.

Figura 12 – Ilustração da rota de síntese para obtenção dos monômeros **NOB** e **NOPE**; a quantidade de sítios funcionalizados em cada monômero está associada à quantidade de insaturações presentes nos óleos vegetais puros. Adaptada da referência 3.

4.2.2 Síntese do norbornenil éster de buriti (NEB) e norbornenil éster de pequi (NEPE)

A rota de síntese está ilustrada na Figura 13. Para a purificação cada óleo foi lavado separadamente com água fria na proporção 1:0,5 e, posteriormente, centrifugado. Cada óleo purificado foi transesterificado utilizando peróxido de metanol na proporção de 5:1 e 1% hidróxido de potássio (KOH). Para isso, o metanol e o KOH foram adicionados a um balão de

uma boca permanecendo em a agitação magnética por 1 hora. Em seguida foi adicionado o óleo vegetal (buriti ou pequi) mantendo-se a agitação por mais 3 horas à temperatura ambiente. A mistura foi levada a um funil de separação onde se observou a formação de duas fases referentes à glicerina e ao éster com o solvente residual. O óleo transesterificado foi lavado com água destilada 4 vezes. A água residual contida no produto foi removida em baixa pressão utilizando um rotaevaporador. Os ésteres obtidos foram epoxidados utilizando peróxido de hidrogênio e ácido fórmico na proporção 1:20:2, respectivamente³⁹. Por fim, o epóxido obtido foi funcionalizado pela reação do mesmo com norborneno derivatizado com a função de ácido carboxílico na proporção 1:1 e na presença de trietilamina na proporção 1:2 em fração molar. Após isso, a mistura reacional foi agitada com 250 mL de uma solução de Na₂CO₃ 5% por 12 horas a 25 °C para converter AcNBE não funcionalizado em seu correspondente sal carboxilato. Em seguida, o éster formado, norbornenil éster de buriti (**NEB**) ou norbornenil éster de pequi (**NEPE**), foi extraído com 50 mL de acetato de etila, o qual foi removido em baixa pressão no rotaevaporador, levando à obtenção de um líquido viscoso marrom.

Figura 13 – Ilustração da rota de síntese para obtenção dos monômeros **NEB** e **NEPE**, a quantidade de sítios funcionalizados em cada monômero está associada à quantidade de insaturações presentes nos óleos vegetais puros. Adaptada da referência 3.

4.3 Síntese dos catalisadores

4.3.1 Síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$

O complexo foi sintetizado seguindo a metodologia descrita na literatura⁴⁰. Dissolveu-se um excesso de 6 equivalentes de trifenilfosfina em 50 mL de metanol a quente e adicionou-se $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (0,4 mg; 1,52 mmol). A reação permaneceu sob agitação e em refluxo por 4 horas. No decorrer da reação, formou-se um precipitado de coloração marrom avermelhado, o qual foi filtrado, lavado com éter dietílico e seco à vácuo. Rendimento: 76,3%.

4.3.2 Síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ (PIP)

O complexo foi sintetizado seguindo a metodologia descrita na literatura⁴¹. Adicionou-se 1,23 mmol de piperidina (120 μL) a uma solução de 0,47 mmol de $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ em 25 mL acetona. A reação permaneceu sob agitação a temperatura ambiente por 1 hora. No decorrer da reação, formou-se um precipitado de coloração verde escura, o qual foi filtrado e lavado com éter etílico e metanol, e seco à vácuo. Rendimento: 65%.

4.3.3 Síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pep})]$ (PEP)

O complexo foi sintetizado seguindo a metodologia descrita na literatura⁴². Adicionou-se 1,9 mmol de peridrozepina (214 μL) a uma solução de 0,63 mmol de $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ em 30 mL acetona. A reação permaneceu sob agitação a temperatura ambiente por 1,5 horas. No decorrer da reação, formou-se um precipitado de coloração verde escura, o qual foi filtrado, lavado com éter etílico e seco à vácuo. Rendimento: 78%.

4.4 ROMP e ROMCP utilizando os monômeros obtidos

4.4.1 ROMP

A um tubo cilíndrico para polimerização foi adicionado 1 mL de CHCl_3 , em seguida adicionou-se o monômero e o catalisador de Grubbs de 2ª geração. O tempo de polimerização

foi de 1 hora e a razão monômero/catalisador foi de 500:1. Foram utilizadas duas temperaturas de polimerização, 30 °C e 60 °C. A reação foi finalizada pela adição de metanol ao sistema.

4.4.2 ROMCP com norborneno

A um tubo cilíndrico para polimerização foi adicionado 1 mL de CHCl_3 e as espécies monoméricas. Em seguida, adicionou-se o catalisador ou o precursor catalítico com EDA. O tempo de polimerização foi de 1 hora e a temperatura utilizada foi de 30 °C. Foram utilizadas duas razões monômero/catalisador, 500:1 e 1000:1. Dentre essas razões ainda variou-se a proporção entre as espécies monoméricas, segundo a Tabela 3. A reação foi finalizada pela adição de metanol ao sistema.

Tabela 3 – Razões monômero/catalisador e proporções das espécies monoméricas utilizadas.

Razão		500:1		1000:1	
Monômeros		Novo Monômero	NBE	Novo Monômero	NBE
Porcentagem		80% (400 mg)	20% (100 mg)	80% (800 mg)	20% (200 mg)
		60% (300 mg)	40% (200 mg)	60% (600 mg)	40% (400 mg)
		40% (200 mg)	60% (300 mg)	40% (400 mg)	60% (600 mg)
		20% (100 mg)	80% (400 mg)	20% (200 mg)	80% (800 mg)

4.5 Caracterização dos monômeros, polímeros e copolímeros

4.5.1 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

Os espectros de RMN de ^1H foram obtidos utilizando um espectrômetro Agilent Technologies modelo 500/54 premium shielded. Nas análises, não foi necessária a utilização de atmosfera inerte, utilizando CDCl_3 como solvente.

4.5.2 Espectrofotometria de absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do IV ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) foram obtidos utilizando pastilhas de silício e o equipamento utilizado foi um Bomem FTIR MB 102.

4.5.3 Microscopia eletrônica de varredura

Os materiais poliméricos e copoliméricos foram congelados com nitrogênio e fraturados. As amostras foram recobertas com 6 nm de ouro em um metalizador *Coating System* BAL-TEC MED 020 (condições de metalização: pressão na câmara = 2×10^{-2} mbar; corrente = 60 mA; taxa de deposição = 0,6 nm/s) colocadas em um porta-amostra de alumínio, aderidas eletricamente à superfície do porta-amostra com tinta de prata e submetidas ao banho de ouro pelo sistema denominado *Spitter Coad*. As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura da marca ZEISS-LEO modelo 440 (Cambridge, England), com detector OXFORD (modelo 7060) operando com feixe de elétrons de 20 keV.

4.5.4 Análise termogravimétrica

Os materiais obtidos foram analisados em um equipamento de termogravimetria Shimadzu TGA-50. Foi utilizada atmosfera de nitrogênio com fluxo de $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. A taxa de aquecimento foi de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. As análises neste equipamento foram realizadas com a colaboração do professor Dr. José Luiz Silva e Sá (CCN/UESPI – *campus* Teresina).

4.5.5 Calorimetria exploratória diferencial

Nas análises as varreduras foram realizadas no intervalo de $5\text{-}200\text{ }^{\circ}\text{C}$, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, em atmosfera de N_2 , com fluxo de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Os experimentos foram realizados em panelinha aberta. Para tanto, foi empregado um equipamento de calorimetria exploratória diferencial Shimadzu DSC-60 com temperatura de calibração com índio. As análises neste equipamento foram realizadas com a colaboração do professor Dr. José Luiz Silva e Sá (CCN/UESPI – *campus* Teresina).

4.5.6 Testes de intumescimento

Utilizando os valores de parâmetro de solubilidade de Hildebrand⁴³, foi selecionada uma gama de solventes a fim de se determinar o poder de intumescimento de cada um nos materiais obtidos, assim como testar sua solubilidade. Foram utilizados n-hexano (Mallinckrodt), tolueno (Mallinckrodt), clorofórmio (Panreac), acetona (Panreac), ácido acético (Quemis), dimetilformamida (Quimesp), etanol (Panreac) e água.

Os testes de intumescimento foram realizados em duplicata à temperatura de 30 °C. Buscou-se utilizar amostras iniciais de mesma dimensão e mesma massa. Inicialmente, manteve-se a composição da amostra e variou-se os solventes de teste. Num segundo momento, ao se determinar o solvente com maior poder de intumescimento, ampliou-se os estudos com materiais poliméricos de diferentes composições. As amostras ficaram imersas no solvente por 48 horas a TA. Cada vez que a amostra era retirada do solvente para pesagem, secava-se a superfície externa, com absorvente, para a retirada do excesso de solvente e pesava-se rapidamente a amostra para evitar a perda de solvente por evaporação no caso de solventes muito voláteis. Durante o manuseio das amostras, tomou-se o cuidado de não as pressionar, evitando assim perda de solvente.

4.5.7 Cromatografia de permeação em gel

As amostras dos polímeros foram solubilizadas em CHCl_3 a TA. Foi utilizado um cromatógrafo LC Shimadzu Prominence contendo bomba LC-20AD, um degaseador DGU-20A5, um módulo de comunicação CBM-20^a e um detector RID-10A conectado a duas colunas em série PL gel (5 mm MIXED-C: 30 cm, $\varnothing=7,5$ mm). O tempo de retenção foi calculado com padrões monodispersos de poliestireno usando CHCl_3 de grau HPLC como eluente. IPD é igual a razão M_w/M_n .

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

PARTE I – SÍNTESE DOS MONÔMEROS

5.1 Síntese dos Monômeros

5.1.1 Caracterização dos óleos puros por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H)

A espectrometria de RMN é uma técnica que permite a determinação de fórmulas e estruturas moleculares de compostos, considerando o ambiente químico dos átomos. Neste trabalho, a espectrometria de RMN foi empregada para obter informações sobre a composição química dos óleos de partida quanto ao número de insaturações, para acompanhar as rotas das sínteses dos monômeros, caracterizações dos monômeros sintetizados, como também o número de anéis de norborneno presente em cada monômero sintetizado.

Os óleos de buriti e de pequi obtidos *in natura* foram analisados por RMN de ^1H com o intuito de determinar a composição dos ácidos graxos baseando-se nas integrais dos sinais obtidos³⁷. A vantagem do emprego dessa técnica para a caracterização dos ácidos graxos consiste na facilidade de realização das análises, tendo-se à disposição o equipamento adequado. A única limitação é que esta técnica não distingue as cadeias de ácidos graxos saturados quanto ao número de unidades de metileno, agrupando-os em um único sinal largo (Figura 14). Dessa forma, as cadeias de ácidos graxos saturados foram consideradas como sendo de ácido palmítico (16:0), componente majoritário das mesmas, segundo a literatura, tanto para o óleo de buriti (17,34-19,20%) como para o óleo de pequi (26,18%)^{9,10}.

Figura 14 – Ilustração das cadeias mais comuns de ácidos graxos e indicações das posições dos átomos de hidrogênios mais característicos para análises por RMN de ^1H .

Análises dos espectros de RMN de ^1H em uma mistura de ácidos graxos, observando-se os deslocamentos químicos específicos dos átomos hidrogênios, possibilitam caracterizar os tipos de cadeias e calcular a quantidade de cada ácido⁴⁴. Por exemplo, na análise do ácido linolênico (18:3), observa-se que átomos de hidrogênio marcados com a letra “E” são encontrados apenas nesse tipo de ácido. Isto torna possível o cálculo do teor desse ácido graxo por correlação da integral da área para os átomos de hidrogênios “E” com a integral da área para os dois átomos de hidrogênios “ α ”. Por sua vez, correlacionando a integral da área para os átomos de hidrogênios “A” com a área para os átomos de hidrogênios “ α ”, é possível determinar o teor de ácido linoléico (18:2). Os átomos de hidrogênios localizados nas posições “A” estão presentes nos ácidos linoléico e linolênico, cujo teor pode ser definido pelos átomos de hidrogênios “E”. Descontando-se o teor do ácido linolênico do teor total obtido pelos átomos de hidrogênios em “A”, determina-se o teor do ácido linoléico. De forma similar, é possível calcular o teor de ácido oléico (18:1) utilizando os átomos de hidrogênios em “C” e o teor de ácidos graxos saturados total pela integral dos átomos de hidrogênios em “B”.

Os espectros de RMN de ^1H dos óleos de buriti (Figura 15) e de pequi (Figura 16) puros mostram sinais referentes aos hidrogênios “E”, “A”, “C” e “B” indicando a presença de ácido linolênico, linoléico, oléico e ácidos graxos saturados, respectivamente.

Figura 15 – Espectro do óleo de buriti obtido por RMN de ^1H em CDCl_3 .

Figura 16 – Espectro do óleo de pequi obtido por RMN de ^1H em CDCl_3 .

Considerando que para cada triglicerídeo o sinal “ α ” corresponde a 4 hidrogênios, calculou-se o teor dos ácidos graxos mais comuns. Para o **óleo de buriti**, a pequena área abaixo do sinal assinalado com a letra “E” indica a presença do ácido linolênico, se o óleo fosse composto apenas por este ácido, a cada unidade de triglicerídeo haveria 9 hidrogênios, dessa forma $0,16/9 = 1,8\%$. Analisando a área indicada pelo sinal “A” e sabendo que a mesma é composta por ácidos linolênico e linoléico, calcula-se que o teor de 1,8% de ácido linolênico está associado a 0,21 de hidrogênios “A”. Dessa forma, todos os hidrogênios “A” são associados ao ácido linolênico e o teor de ácido linoléico obtido é igual a zero. Sendo a área indicada pelo sinal “C” composta por ácidos linolênico, linoléico e oléico, calcula-se que o teor de 1,8% de ácido linolênico está associado a 0,21 de hidrogênios “C”. Como o teor de ácido linoléico é zero, calcula-se o teor de ácido oléico a partir da integral sob a área relativa ao sinal “C”, de forma que para cada unidade de triglicerídeo haveria 12 hidrogênios “C”, tem-se $(10,28-0,21)/12 = 83,9\%$.

Para os ácidos graxos saturados restantes, os hidrogênios “B” deveriam atingir um valor de 6, portanto descontando a quantidade de hidrogênios “B” associados ao teor de ácido linolênico, linoléico e oléico tem-se $(6,46-0,10-0,00-5,03)/6 = 22,2\%$. Os valores obtidos estão listados na Tabela 4. Como as integrais dos sinais são sempre em relação aos hidrogênios α , o teor total de ácidos graxos encontrado é superior a 100%. Isto pode ser associado aos ácidos graxos que não estão na forma de triglicerídeos, mas sim de ácidos graxos livres propriamente ditos. Portanto, diante dos valores obtidos, o **OB** utilizado neste trabalho possui aproximadamente 7,9% de ácidos graxos livres. A presença de ácidos graxos livres pode ser decorrente do processo de extração do óleo ou mesmo de degradação durante o acondicionamento. Cálculos análogos foram realizados buscando-se determinar a composição do **óleo de pequi**, os resultados são apresentados na Tabela 4.

Buscando compreender as diferenças nos teores dos ácidos graxos estudados com os valores descritos na literatura para o óleo de pequi, o processo de extração do óleo foi descritos pelos artesãos. Segundo os mesmos, como se trata de um fruto duro e com pouca polpa, eles cozinham o fruto com caroço antes da prensagem. Possivelmente, o cozimento proporcione uma modificação na estrutura do óleo. Além disso, o solo, a forma de irrigação, o período da colheita entre outros fatores podem influenciar na composição dos óleos.

Tabela 4 – Composição do óleo de buriti e pequi medida e da literatura^{9,10}.

BURITI			PEQUI			
Ácidos Graxos	Composição Relativa	Composição Normalizada	Composição Literatura	Composição Relativa	Composição Normalizada	Composição Literatura
Linolênico						
C18:3	1,8%	1,6%	2,20%	5,8%	5,7%	0%
Linoléico						
C18:2	0%	0%	2,40-3,93%	48,3%	48,6%	44,14%
Oléico						
C18:1	83,9%	77,8%	73,30-78,73%	28,4%	28,7%	29,51%
Saturados (Palmítico)						
C16:0	22,2%	20,6%	17,34-19,20%	16,8%	17,0%	26,18%
Total	107,9%	100%	100%	99,3%	100%	100%

Determinou-se ainda a massa molecular média do triglicerídeo pelas equações abaixo, obtendo-se o valor de 867,8 g.mol⁻¹ (Equação 1) para o óleo de buriti e 861,4 g.mol⁻¹ para o óleo de pequi (Equação 2), onde MM são valores de massas molares e o fator 38 representa o aumento de massa molar decorrente da estrutura do glicerol esterificada aos ácidos graxos.

$$MM_{trg} = [(MM_{ác.palmítico} * 0,206 + MM_{ác.oléico} * 0,778 + MM_{ác.linolênico} * 0,016) * 3] + 38 \quad \text{(Equação 1)}$$

$$MM_{trg} = [(MM_{ác.palmítico} * 0,170 + MM_{ác.oléico} * 0,287 + MM_{ác.linoléico} * 0,486 + MM_{ác.linolênico} * 0,057) * 3] + 38 \quad \text{(Equação 2)}$$

Os valores obtidos também permitem o cálculo do teor de insaturações. Tem-se [(3 x 0,016) + (2 x 0,000) + (1 x 0,778) x 3] = 2,5 insaturações por triglicerídeo derivado do óleo de

buriti. Para o óleo de pequi, tem-se $[(3 \times 0,057) + (2 \times 0,486) + (1 \times 0,287) \times 3] = 4,3$ insaturações por triglicerídeo derivado do óleo de pequi.

5.1.2 Análise dos produtos obtidos nas rotas de síntese dos monômeros

Para a obtenção dos monômeros **NEB** e **NEPE**, cada óleo foi transesterificado visando a obtenção de cadeias de ésteres contendo insaturações. Para o óleo de buriti foi calculado um teor de 0,8 insaturações por éster e uma massa molecular média de 290 g.mol^{-1} por cadeia de éster e pra o óleo de pequi foi calculado um teor de 1,4 insaturações por éster e uma massa molecular média de 284 g.mol^{-1} por cadeia de éster. A reação de epoxidação converte as insaturações das cadeias carbônicas em anéis oxiranos. Na Figura 17 são apresentados os espectros de RMN de ^1H dos produtos obtidos em cada etapa até a funcionalização do óleo de buriti.

Figura 17 – Espectros de RMN de ^1H em CDCl_3 ; (a) óleo de buriti puro (**OB**); (b) óleo de buriti epoxidado (**OBE**); (c) norbornenil óleo de buriti (**NOB**).

Para confirmar que as reações ocorreram com sucesso foram realizadas análises de FTIR dos produtos obtidos em cada etapa até a obtenção do norbornenil óleo de buriti (Figura 18). Observa-se também desaparecimento da banda em 3003 cm^{-1} após a etapa de epoxidação, a qual era referente a estiramentos dos hidrogênios olefínicos. O aparecimento de uma banda larga na região de 3500 cm^{-1} no espectro do monômero **NOB** indica que houve a ligação da cadeia de triglicerídeo ao norborneno, com a presença de uma hidroxila adjacente ao carbono no qual a funcionalização ocorreu.

Figura 18 – Espectros de FTIR em pastilha de silício; (a) óleo de buriti puro (**OB**); (b) óleo de de buriti epoxidado (**OBE**); (c) norbornenil óleo de buriti (**NOB**).

Para a obtenção do monômero **NEB**, cada óleo foi transesterificado visando a obtenção de cadeias de ésteres contendo insaturações. Para o óleo de buriti foi calculado um teor de 0,8 insaturações por éster e uma massa molecular média de 290 g.mol^{-1} por cadeia de éster. A reação de epoxidação converte as insaturações das cadeias carbônicas em anéis oxiranos. Na Figura 19 são apresentados os espectros de RMN de ^1H dos produtos obtidos em cada etapa até a funcionalização do óleo de buriti.

Figura 19 – Espectros de RMN de ^1H em CDCl_3 ; (a) óleo de buriti puro (**OB**); (b) óleo de buriti transesterificado (**OBT**); (c) éster de buriti epoxidado (**EBE**); (d) norbornenil éster de buriti (**NEB**).

Observa-se que os sinais relativos a hidrogênios olefínicos em 5,3 e α -olefínicos em 2,0 ppm diminuem, dando espaço a sinais em 2,9 ppm referentes a hidrogênios oxirânicos e em 1,5 ppm referentes a hidrogênios α -oxirânicos. A integral da área dos sinais nos espectros de RMN de ^1H indica a presença de aproximadamente 0,8 anéis oxiranos por éster, de forma que a reação teve rendimento de 96,4%.

A reação de funcionalização do ÁcNBE com o éster de buriti contendo anéis oxiranos produz o monômero norbornenil éster de buriti, **NEB**. A reação é caracterizada pelo aparecimento de sinais em 4,8 e 3,6 ppm, os quais representam o hidrogênio ligado ao carbono em que ocorre a funcionalização e o hidrogênio adjacente à hidroxila lateral, respectivamente (Figura 20).

Figura 20 – Esquema da síntese do monômero a partir de uma insaturação: na primeira etapa a insaturação do triglicerídeo é epoxidada e na segunda etapa a função epóxido reage com a carboxila da olefina bicíclica. Adaptada da referência 3.

Os anéis oxiranos residuais, ou seja, que não foram convertidos a norbornenil éster de buriti permanecem na estrutura do monômero produzido, podendo ser eventualmente degradados em meio ácido, gerando duas hidroxilas (Figura 21). A partir dos dados obtidos, foi possível estimar a massa molar média do monômero obtido, **NEB**, em 307 g.mol⁻¹.

Figura 21 – Degradação de anel oxirano gerando um diol. Adaptada da referência 3.

Na Figura 22 são apresentados os espectros de FTIR de cada etapa para a obtenção do **NEB**, observa-se desaparecimento de uma banda em 3003 cm⁻¹ referente aos estiramentos dos hidrogênios olefínicos no óleo puro e no óleo transesterificado. O aparecimento de uma banda larga na região de 3500 cm⁻¹ no espectro do monômero **NEB** indica que houve a ligação da cadeia de éster ao norborneno.

Figura 22 – Espectros de FTIR em pastilha de silício; (a) óleo de buriti puro (**OB**); (b) óleo de buriti transesterificado (**OBT**); (c) éster de buriti epoxidado (**EBE**); (d) norbornenil éster de buriti (**NEB**).

Para a obtenção do monômero **NOPE** o óleo de pequi foi epoxidado, convertendo suas insaturações em anéis oxiranos. Observa-se a diminuição da intensidade de sinais relativos a hidrogênios olefínicos em 5,3 e α -olefínicos em 2,0 ppm, dando espaço a sinais em 3,1 ppm referentes a hidrogênios oxirânicos e em 1,5 ppm referentes a hidrogênios α -oxirânicos. A integral da área dos sinais nos espectros de RMN de ^1H indica a presença de 4,2 anéis oxiranos por triglicerídeo (Figura 23). A reação de funcionalização do Ác-NBE com os triglicerídeos de pequi contendo anéis oxiranos produz o monômero norbornenil óleo de pequi, **NOPE**. A reação é caracterizada pelo aparecimento de sinais em 4,8 ppm referente ao hidrogênio ligado ao carbono em que ocorre a funcionalização e 3,7 ppm associados ao hidrogênio adjacente à hidroxila lateral. Ressalta-se a dificuldade de epoxidar o óleo de pequi quando comparado ao óleo de buriti.

Figura 23 – Espectros de RMN de ^1H em CDCl_3 ; (a) óleo de pequi puro (**OP**); (b) óleo de pequi epoxidado (**OPE**); (c) norbornenil óleo de pequi (**NOPE**).

Para a obtenção do monômero **NEPE**, o óleo de pequi foi transesterificado visando a obtenção de cadeias de ésteres contendo insaturações; na obtenção do monômero **NOPE** esta etapa não ocorreu. Foi calculado um teor de 1,4 insaturações por éster e uma massa molecular média de 274 g.mol^{-1} por cadeia de éster. A reação de epoxidação converteu as insaturações das cadeias carbônicas em anéis oxiranos. Observa-se que os sinais relativos a hidrogênios olefínicos em 5,3 e α -olefínicos em 2,0 ppm diminuem, dando espaço a sinais em 3,1 ppm referentes a hidrogênios oxirânicos e em 1,5 ppm referentes a hidrogênios α -oxirânicos. A integral da área dos sinais nos espectros de RMN de ^1H indica que a reação teve rendimento de 82%. O rendimento nesta etapa foi menor que para o óleo de buriti, é possível que o óleo de pequi possua uma maior quantidade de antioxidantes naturais dificultando a oxidação do mesmo. A reação de funcionalização do Ác-NBE com o éster de pequi contendo anéis oxiranos produziu o monômero norbornenil éster de pequi, **NEPE** (Figura 24). A reação é caracterizada pelo aparecimento de sinais em 4,8 e 3,7 ppm, os quais representam o hidrogênio ligado ao carbono em que ocorre a funcionalização e o hidrogênio adjacente à hidroxila lateral, respectivamente.

Figura 24 – Espectros de RMN de ^1H em CDCl_3 ; (a) óleo de pequi puro (**OP**); (b) óleo de pequi transesterificado (**OPT**); (c) éster de pequi epoxidado (**EPE**); (d) norbornenil éster de pequi (**NEPE**).

A Tabela 5 traz um resumo das quantidades de insaturações, anéis oxiranos e anéis de norborneno nas cadeias graxas que compõem cada monômero sintetizado.

Tabela 5 – Resumo da quantidade de insaturações, anéis oxiranos e anéis de NBE por cadeia em cada um dos monômeros sintetizados.

Monômeros	Insaturações por cadeia	Anéis oxiranos por cadeia	Anéis NBE por cadeia
NEB	0,83	~0,8	~0,8
NOB	2,5	~2,5	~2,2
NEPE	1,4	~1,2	~1,1
NOPE	4,2	~4,2	~4,0

PARTE II – SÍNTESE DOS POLÍMEROS

5.3 Polimerizações

Conhecendo os valores das massas moleculares médias dos monômeros sintetizados, **NEB** (290 g.mol⁻¹), **NEPE** (284 g.mol⁻¹), **NOB** (867,8 g.mol⁻¹) e **NOPE** (861,4 g.mol⁻¹) e das massas moleculares dos catalisadores **G2** (849 g.mol⁻¹), **PIP** (781 g.mol⁻¹) e **PEP** (795 g.mol⁻¹), foi possível realizar as reações de ROMP dos novos monômeros. Para tanto, manteve-se a razão molar monômero/catalisador igual a 500 e o tempo de reação igual a 2 horas, variando-se a temperatura da reação em 30 e 60 °C, como mostra a Tabela 6.

Tabela 6 – Quantidades de monômero e catalisador **G2** utilizadas nas reações de ROMP.

Espécie Monomérica	NEB		NEPE		NOB		NOPE	
Temperatura (°C)	30	60	30	60	30	60	30	60
Massa de monômero (mg)	500	500	500	500	500	500	500	500
Massa de catalisador (mg)	1,46	1,46	1,54	1,54	0,40	0,40	0,45	0,45

Nos experimentos realizados a 30 °C, não foram observadas mudanças na viscosidade da reação. Diante destes resultados, maiores tempo de reação foram empregados. Mesmo assim, à temperatura de 30 °C, não foi observada a formação de polímero. Nos experimentos realizados a 60 °C observou-se a formação de polímeros quebradiços quando o catalisador de Grubbs de 2ª geração foi empregado. Dessa forma, é possível que o impedimento estérico gerado pelos grupos laterais ésteres e triglicerídeos dos monômeros dificultem o acesso do centro ativo à olefina. Entretanto, o aumento da temperatura pode estar promovendo a mobilidade das cadeias carbônicas, facilitando a interação entre o centro metálico e as unidades monoméricas livres (Figuras 25 e 26).

Figura 25 - Ilustração de uma possível estrutura para o **poliNEB** ou **poliNEPE** mostrando o impedimento estérico causado pelos grupos laterais do monômero. Adaptada da referência 3.

Figura 26 - Ilustração de uma possível estrutura para o **poliNOB** ou **poliNOPE** mostrando o impedimento estérico causado pelos grupos laterais do monômero. Adaptada da referência 3.

Mantendo-se constante a concentração das espécies monoméricas no meio reacional e empregando um catalisador reativo (**G2**) frente a um monômero tensionado observa-se produtos com diferentes consistências, o que pode ser associado aos grupamentos laterais os quais podem ter dificultado o acesso da espécie metalocarbeno às olefinas. A estrutura dos materiais poliméricos obtidos é descrita na Tabela 7.

Tabela 7 – Variedade dos materiais obtidos a partir dos quatro monômeros sintetizados.

		Temperatura
		30 °C	60 °C	
Composição monomérica (% massa)	NEB	V	ML	
	NEPE	V	ML	
	NOB	V	ML	
	NOPE	V	ML	
V: materiais viscosos ML: materiais macios e lisos (sem bolhas)

5.4 Copolimerizações

Considerando que a principal dificuldade das reações de polimerização fosse realmente o impedimento estérico gerado pelos ésteres ou triglicerídeos que ficam pendentes como grupos laterais à cadeia polimérica principal, buscou-se reverter esta dificuldade a partir de reações de copolimerização com o monômero norborneno não funcionalizado. Esperava-se que as unidades de norborneno ficassem dispersas entre as unidades de norborneno funcionalizado, aumentando o espaço entre os grupos laterais, proporcionando o aumento da interação entre o catalisador e o monômero.

As copolimerizações foram realizadas primeiramente entre o **NEB** e o NBE e entre o **NOB** e o NBE, depois com **NEPE** e com **NOPE**. Variou-se a porcentagem de norborneno funcionalizado de 80% a 20% e a razão monômero total/catalisador foi variada em 500 e 1000. O catalisador utilizado nas pesquisas iniciais foi o catalisador de Grubbs 2ª geração, depois foram utilizados os catalisadores **PIP** e **PEP**.

Observou-se a formação de materiais de aspectos físicos diferentes, variando de copolímeros macios a copolímeros mais rígidos, de materiais com superfície lisa a materiais rugosos e com bolhas (Tabela 8). Foi observada também uma variação na velocidade de reação e rigidez dos produtos de acordo com teor de **NEB** ou **NOB** e concentração de catalisador. Com 20% de **NEB** ou de **NOB** (e 80% de NBE), para ambas as concentrações de catalisador, a reação ocorreu de forma muito rápida e exotérmica, resultando em materiais muito rígidos e com bolhas. Na situação inversa, ou seja, com 80% de **NEB** ou de **NOB** (e 20% de NBE) a reação ocorreu de forma mais lenta, resultando em materiais mais macios e com superfícies mais lisas. Especula-se que a reatividade do tipo de catalisador empregado frente ao monômero livre tensionado, NBE, o qual possui menos impedimento estérico tenha sido o fator mais relevante para que a reação ocorresse.

Tabela 8 – Condições de copolimerização e características dos materiais obtidos.

		Razão molar monômero/catalisador		
		500	1000	
Composição monomérica (% massa)	80% NEB 20% NBE	ML	ML
	60% NEB 40% NBE	RL	RL	
	40% NEB 60% NBE	RL	RL	
	20% NEB 80% NBE	RR	RR	
	80% NOB 20% NBE	ML	ML
	60% NOB 40% NBE	RL	RL	
	40% NOB 60% NBE	RL	RL	
	20% NOB 80% NBE	RR	RR	
	ML: materiais macios e lisos RL: materiais rígidos e lisos RR: materiais rígidos, rugosos e com bolhas

Observa-se que porcentagens elevadas dos novos monômeros, **NEB** e **NOB**, proporcionam materiais mais macios e grudentos. À medida que a porcentagem destes monômeros diminui, a rigidez do material obtido aumenta, como ilustrado na Figura 27.

Figura 27 – Amostras sintetizadas com 80, 60, 40 e 20% de **NEB** ou **NOB** após completa gelificação.

Em todas as amostras contendo combinações **NEB**/NBE ou **NOB**/NBE observou-se a gelificação total quando se utilizou o catalisador de Grubbs de 2ª geração. De forma que o comonômero, NBE, parece ter realizado bem a função de espaçador na cadeia polimérica, como representado na Figura 28. Outros fatores que corroboram com a afirmação de que a copolimerização realmente ocorreu são a porosidade (MEV) e a solubilidade (teste de intumescimento). O polinorborneno é conhecido por formar materiais porosos e solúveis em clorofórmio, por exemplo, enquanto que os materiais obtidos apresentam microestrutura lisa e são insolúveis em vários solventes testados.

Figura 28 – Ilustração do copolímero aleatório formado entre os monômeros sintetizados e NBE livre. Em azul, anéis derivados do NBE livre após ROMP e os anéis restantes provenientes da ROMP do **NEB/NOB**. Adaptada da referência 3.

Agindo como espaçador, NBE permite que haja espaço suficiente entre as unidades dos novos monômeros para que a cadeia polimérica seja construída. Com isso, foi possível a obtenção de copolímeros que possuem cadeias principais formada por anéis derivados do norborneno, seja ele livre ou funcionalizado, e grupamentos laterais os quais podem ser oriundos das cadeias ésteres (Figura 29) ou das cadeias triglicerídeas (Figura 30).

Figura 29 – Ilustração do copolímero poli(**NEB**-*co*-NBE). Adaptada da referência 3.

Figura 30 – Ilustração do copolímero poli(**NOB**-*co*-NBE). Adaptada da referência 3.

5.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica tem sido uma ferramenta de trabalho bastante utilizada por pesquisadores nas mais diferentes áreas, uma vez que ela abrange um conjunto de técnicas que possibilitam a caracterização da morfologia do material e permite observações diretas das estruturas poliméricas, com a vantagem de ser um método simples de preparação na maioria dos casos⁴⁵. Neste trabalho, a MEV proporciona a obtenção de imagens da microestrutura dos materiais sintetizados, das quais é possível inferir informações sobre a morfologia dos mesmos.

A influência da proporção de cada espécie monomérica

Na Figura 31 são apresentadas as microestruturas dos poli[**NEB-co-NBE**] obtidos com o catalisador de Grubbs 2^a geração, razão molar monômero/catalisador igual a 500, temperatura de reação de 30 °C, tempo de reação de 1 hora e diferentes proporções de comonômero **NEB** (80, 60, 40 e 20%). Observa-se uma tendência das microestruturas estarem mais lisas e fechadas com o aumento da proporção de **NEB**, diferente do que é observado para o poliNBE, o qual é reconhecido por formar materiais porosos. Isso pode ser associado à presença dos grupos laterais ésteres, os quais proporcionam uma maior proximidade das cadeias e isso seja responsável pelas microestruturas fechadas, livre de poros e bolhas. Especula-se que não ocorra ligações entrecruzadas, por falta de grupos químicos que possa reagir entre si.

Figura 31 – Imagens das microestruturas dos copolímeros obtidos com diferentes proporções de **NEB**; a) **NEB** = 80%; b) **NEB** = 60%; c) **NEB** = 40% e d) **NEB** = 20%.

Apesar de a ROMP do **NOB** ocorrer com dificuldade, gerando polímeros pouco resistentes à tração, pode-se dizer que a ROMCP do mesmo com norborneno obteve êxito. As imagens das microestruturas fechadas dos poli[**NOB-co-NBE**] obtidos com o catalisador de Grubbs 2ª geração, razão molar monômero/catalisador igual a 500, temperatura de reação de 30 °C, tempo de reação de 1 hora e diferentes proporções de comonômero **NOB** (80, 60, 40 e 20%) são um indicativo disso (Figura 32).

Figura 32 – Imagens das microestruturas dos copolímeros obtidos com diferentes proporções de **NOB**; a) **NOB** = 80%; b) **NOB** = 60%; c) **NOB** = 40% e d) **NOB** = 20%.

A influência da concentração do catalisador

Foram realizadas reações de ROMCP entre **NEB** e NBE utilizando o catalisador de Grubbs 2^a geração, temperatura de reação de 30 °C, tempo de reação de 1 hora e diferentes razões molares monômero/catalisador. Pode-se inferir que em menores razões molares de monômero/catalisador as superfícies tendem a estar mais fechadas, dada a presença de mais catalisador por monômero para promover a reação. Isso se observa também quando menores proporções de NBE são empregadas, dada a melhor reatividade dos catalisadores por NBE o que provocaria mais irregularidades. Especula-se que a presença de uma maior concentração de catalisador frente à quantidade de NBE, contribua para uma copolimerização mais efetiva, gerando superfícies mais fechadas (Figura 33).

Figura 33 – Imagens das microestruturas dos copolímeros obtidos com diferentes razões molares monômero/catalisador; a) $[M]/[C] = 500$ e **NEB** = 80%; b) $[M]/[C] = 1000$ e **NEB** = 80%; c) $[M]/[C] = 500$ e **NEB** = 20% e d) $[M]/[C] = 1000$ e **NEB** = 20%.

Também realizou-se reações de ROMCP entre **NOB** e NBE nas mesmas condições e obteve-se resultados semelhantes. Pode-se deduzir que à medida que ocorre um aumento da razão monômero/catalisador, o catalisador tende a ser mais reativo perante as moléculas de NBE livres, principalmente quando este monômero está em maior quantidade no meio reacional. Nestes casos, as microestruturas são suavemente mais desorganizadas. Especula-se que isso ocorra em função do impedimento estérico gerado pelo grupamento laterais (Figura 34).

Figura 34 – Imagens das microestruturas dos copolímeros obtidos com diferentes razões molares monômero/catalisador; a) $[M]/[C] = 500$ e **NOB** = 80%; b) $[M]/[C] = 1000$ e **NOB** = 80%; c) $[M]/[C] = 500$ e **NOB** = 20% e d) $[M]/[C] = 1000$ e **NOB** = 20%.

A influência do tipo de catalisador

Na tentativa de se obter mais informações sobre os materiais sintetizados, foram realizadas reações de ROMCP entre **NEB** e NBE empregando razão molar monômero/catalisador de 500, proporção de **NEB** de 60%, temperatura de reação de 30 °C, tempo de reação de 1 hora e diferentes tipos de catalisadores (**GII**, **PIP** e **PEP**). Percebe-se a tendência de uma superfície microestrutural fechada quando os três catalisadores são empregados. Sabe-se que o poliNBE possui microestrutura porosa, de forma que a observação de microestruturas lisas indica de que a copolimerização ocorreu quando os três catalisadores foram empregados (Figura 35). É possível inferir ainda que os 3 catalisadores apresentaram atividade frente ao monômero **NEB**. Vale ressaltar que os complexos pré-catalisadores **PIP** e **PEP**, os quais foram desenvolvidos pelo Grupo de Química Inorgânica e Analítica, apresentaram atividade frente ao monômero volumoso **NEB** na presença de NBE livre da mesma forma que o **GII**, catalisador de Grubbs de segunda geração comercializado a um preço dispendioso.

Figura 35 – Imagens das microestruturas dos poli[NEB-co-NBE] com **NEB**=60% obtidos com diferentes tipos de catalisadores; a) **GII**; b) **PIP**; c) **PEP**.

Foram realizadas análises de MEV com o monômero **NOB** nas mesmas condições e obteve-se resultados semelhantes (Figura 36). Isso indica que apesar de o impedimento estérico dos grupos laterais dos novos monômeros ser maior, as copolimerizações continuam ocorrendo com sucesso, gerando materiais com microestruturas totalmente fechadas independente do catalisador utilizado. Evidencia-se a reatividade do monômero frente aos pré-catalisadores **PIP** e **PEP** desenvolvidos pelo Grupo de Química Inorgânica e Analítica.

Figura 36 – Imagens das microestruturas dos poli[NOB-co-NBE] com **NOB**=60% obtidos com diferentes tipos de catalisadores; a) **GII**; b) **PIP**; c) **PEP**.

A influência número de sítios ativos para ROMP

Também foram realizados experimentos visando entender se o número de anéis de NBE presentes nos monômeros influenciava na morfologia das matrizes poliméricas, para tanto empregou-se razão molar monômero/catalisador de 500, proporção do monômero X (**NEB**, **NOB**, **NEPE** ou **NOPE**) de 60%, temperatura de reação de 30 °C, tempo de reação de 1 hora e o catalisador **PIP**. Quando diferentes espécies monoméricas são empregadas as superfícies permanecem lisas e fechadas. Isto pode estar associado à presença dos grupamentos laterais ésteres e triglicerídeos, os quais podem proporcionar um maior número de ligações entrecruzadas no material ou uma ocupação dos espaços vazios, proporcionando materiais mais compactos (Figura 37). Com isso, pode-se inferir que até mesmo o monômero com menor número de anéis derivados do Ác-NBE por cadeia éster ou triglicerídea é suficiente para proporcionar a formação de ligações entrecruzadas.

Figura 37 – Imagens das microestruturas dos copolímeros obtidos com diferentes monômeros; a) **NEB**; b) **NOB**; c) **NEPE** e d) **NOPE**.

Realizou-se a mesma análise com os materiais obtidos a partir da reação utilizando **PEP** como catalisador. Ressalta-se que o **NOPE** polimerizou na presença deste catalisador, porém o material formado não possuía estrutura rígida o suficiente para suportar a análise de MEV. As demais amostras apresentaram microestruturas lisas e fechadas. Indicando a reatividade deste pré-catalisador na presença de EDA tanto aos novos monômeros com grupamentos laterais ésteres quanto com grupamentos laterais triglicerídeos, proporcionando a formação de ligações entrecruzadas no material (Figura 38).

Figura 38 – Imagens das microestruturas dos copolímeros obtidos utilizando **PEP** como pré-catalisador e diferentes monômeros; a) **NEB**; b) **NOB** e c) **NEPE**.

5.4.2 Análise Termogravimétrica

Uma das técnicas mais amplamente utilizadas na caracterização de materiais poliméricos é a análise termogravimétrica, onde a massa da amostra é medida em função da temperatura ou do tempo a uma temperatura constante⁴⁵. A perda de massa da amostra durante a análise é, frequentemente, associada evaporação de compostos voláteis, a queima de produtos de reação e a geração de produtos de degradação voláteis. Os resultados obtidos por esta técnica auxiliam no entendimento da estabilidade térmica, da composição, da cura e da fusão da amostra.

Foram realizados experimentos visando o entendimento sobre 5 pontos principais: o comportamento dos homopolímeros, a influência da concentração de cada espécie monomérica, a influência da concentração do catalisador, a influência do tipo de catalisador empregado na ROMP e a influência do número de sítios ativos para ROMP (anéis de norborneno).

*O comportamento dos homopolímeros sintetizados a base de **NEB** e **NOB***

Para ambas as matrizes poliméricas, observa-se a perda de massa gradativa diferente do que é observado para o polinorborneno, cuja perda de massa acontece de forma abrupta próximo de 400 °C. Os primeiros eventos observados, até 250 °C, podem ser associados à decomposição de cadeias pequenas e de norborneno não funcionalizado que possa ter ficado “preso” entre cadeias maiores. Nota-se que nessa etapa a perda de massa é maior para o **poliNOB** (Figura 39) do que para o **poliNEB** (Figura 40), o que era esperado devido aos grupamentos laterais provocarem a formação de mais lacunas e dificultarem a formação de cadeias maiores.

Numa segunda etapa, ocorre a perda de massa significativa, a qual pode ser associada à fragmentação de moléculas de **NEB/NOB** e a decomposição da cadeia principal, formada por polinorborneno. Observa-se na DTG de ambas as matrizes poliméricas que a perda de massa mais intensa ocorreu na região próximo a 400 °C, especula-se que a perda de massa antes desta temperatura ser atingida ocorra devido à decomposição dos grupamentos laterais, os quais envolvem a cadeia principal. A partir de 400 °C a perda de massa deve ser associada à decomposição da cadeia principal, a qual ocorre vagarosamente frente à decomposição abrupta observada para o polinorboneno.

Figura 39 – Curvas de TGA e DTG obtidas para o **poliNOB** quando a razão monômero/catalisador é igual a 500 e o catalisador utilizado é o **GII**.

Figura 40 – Curvas de TGA e DTG obtidas para o **poliNEB** quando a razão monômero/catalisador é igual a 500 e o catalisador utilizado é o **GII**.

A influência da concentração de cada espécie monomérica

Na Figura 41 são apresentadas as curvas de perda de massa para os copolímeros de **NEB/NBE** com razão molar monômero/catalisador igual a 500, variando-se a porcentagem de massa dos co-monômeros. No estágio inicial da queima, até 250 °C, observa-se maior perda de massa por parte da matriz polimérica com 20% de **NEB** e 80% de NBE. Até esta temperatura as perdas de massa costumam ser associada à evaporação de solvente que possa ter acumulado entre as cadeias do material, a evaporação de norborneno livre que tenha ficado retido entre as cadeias poliméricas e à decomposição de cadeias pequenas. Após esta etapa, a perda de massa deverá estar associada à fragmentação do grupo lateral do **NEB** e à degradação da cadeia polimérica principal. Nota-se que a matriz polimérica contendo 20% de **NEB** e 80% de NBE torna-se mais resistente a queima, uma vez que sua cadeia principal tenha sido mais facilmente formada devido à proporção de NBE no sistema de reação.

Figura 41 – Termogramas de amostras na razão $[M]/[C]=500$, quando são utilizadas diferentes proporções de **NEB** (20, 40, 60 e 80%).

Nota-se que existe uma proporção de maior eficiência da copolimerização. Se uma alta proporção de monômero **NEB** é utilizada na ROMCP o copolímero tende a perder muita massa em temperaturas entre 250 e 400 °C associadas à queima do grupo lateral. Ao passo que se a proporção de monômero **NEB** for baixa durante a reação de ROMCP, o copolímero tende a manter muita massa no estágio inicial. Tendo estes resultados em mente especula-se que matrizes poliméricas com proporções de 40 a 60% de **NEB** tenham melhores perfis de estabilidade térmica.

Visando inferir mais observações sobre o comportamento térmico dos materiais sintetizados via ROMCP, foram traçadas curvas que destacassem os valores de T_5 , T_{10} e T_{50} . A Figura 42 mostra a correlação entre as temperaturas obtidas e as porcentagens de **NEB** nos polímeros e copolímeros. Os valores de T_5 e T_{10} estão relacionados à evaporação de componentes voláteis, como o solvente utilizado na polimerização, e à decomposição de norborneno que não tenha polimerizado. Já os valores de T_{50} estão associados à perda da cadeia principal, “backbone”, composta por anéis derivados do norborneno. Observa-se que os materiais com proporções intermediárias de **NEB** são mais estáveis à evaporação de

componentes voláteis o que pode estar associado à reação de ROMCP ter ocorrido com velocidade mais adequada proporcionando a formação de materiais mais estáveis.

Figura 42 – Curvas de variação dos valores de T_5 , T_{10} e T_{50} na razão $[M]/[C]=500$, quando são utilizadas diferentes proporções de **NEB** (20, 40, 60 e 80%).

Na Figura 43 são apresentadas as curvas de perda de massa para os copolímeros de **NOB**/NBE nas mesmas condições da análise anterior. Observa-se resultados semelhantes, a pequena diferença está na maior resistência a temperaturas acima de 500 °C a qual pode ser associada aos grupos laterais volumosos. Especula-se que estes grupos sejam responsáveis por envolver e proteger a cadeia principal, o que promoveria uma maior resistência térmica dos materiais contendo **NOB**. A tendência das matrizes poliméricas com proporções de 40 a 60% de **NEB** apresentarem melhores perfis de estabilidade térmica também foi observada para o **NOB**, isso indica que estas matrizes teriam melhores estabilidades térmicas que o próprio polinorborneno, o qual possui a característica de se manter estável no início da análise, sofrendo uma decomposição abrupta em torno de 400 °C.

Figura 43 – Termogramas de amostras na razão $[M]/[C]=500$, quando são utilizadas diferentes proporções de **NOB** (20, 40, 60 e 80%).

A influência da concentração do catalisador

Para os materiais poliméricos obtidos tanto com razão molar monômero/catalisador igual a 500 quanto igual a 1000, observa-se um estágio inicial de perda de massa, até 250 °C, associado à evaporação de solvente e norborneno livre que possa ter sido retido entre as cadeias do material e à decomposição de cadeias pequenas, isso representa cerca de 10% das massas iniciais dos copolímeros. Os demais eventos podem ser associados à fragmentação dos grupamentos laterais ésteres do **NEB** e à degradação da cadeia polimérica principal. Nesta etapa observa-se maior resistência térmica do material obtido com razão molar monômero/catalisador igual a 500, é possível que a maior concentração de catalisador contribua para a formação das cadeias poliméricas, levando a materiais mais estáveis (Figura 44).

Figura 44 – Termogramas e curvas de DTG obtidas para o poli[NEB-co-NBE] quando a temperatura de ROMCP é 30 °C, a porcentagem de **NEB** é 80% e a razão monômero/catalisador varia em 500 e 1000.

A influência do tipo de catalisador

Na Figura 45 são apresentados os termogramas e as curvas de DTG para os copolímeros de **NEB**/NBE com razão molar monômero/catalisador igual a 500, proporção de **NEB** igual a 60%, sintetizados com três catalisadores diferentes **GII**, **PIP** e **PEP** e o termograma do monômero para comparação. Observa-se que o monômero **NEB** possui um comportamento térmico similar ao do polinorborneno, o qual perde sua massa de forma abrupta em torno de 400 °C. Além disso, é possível inferir a similitude dos comportamentos térmicos das matrizes poliméricas obtidas a partir da ROMP catalisada por **PIP** e por **PEP**.

Observa-se um estágio inicial da queima, até 250 °C, associado à evaporação de solvente que possa ter acumulado entre as cadeias do material, a evaporação de norborneno livre que tenha ficado retido entre as cadeias poliméricas e à decomposição de cadeias pequenas, o qual é mais pronunciado nas matrizes poliméricas obtidas a partir da ROMP catalisada por **PIP** e por **PEP**. Após esta etapa, a perda de massa é associada à fragmentação do grupo lateral do **NEB** e à degradação da cadeia polimérica principal. Nota-se que a matriz polimérica obtida a

partir da ROMP catalisada por **GII** é um pouco mais resistente à perda de massa, o que pode indicar que este catalisador seja mais efetivo frente ao NBE que ao **NEB**.

Figura 45 – Termogramas e curvas de DTG obtidas para o poli[**NEB-co-NBE**] quando a temperatura de ROMP é 30 °C, a porcentagem de **NEB** é 80%, a razão monômero/catalisador é de 500 e varia-se o catalisador empregado.

Uma forma diferente de analisar os resultados obtidos sobre o comportamento térmico quando catalisadores diferentes são empregados é analisar os valores de T_5 , T_{10} e T_{50} , ou seja, analisar em quais temperaturas houve perda de 5%, 10% e 50% da massa para cada amostra. A Figura 46 mostra a correlação entre as temperaturas obtidas e catalisadores empregados. Os valores de T_5 e T_{10} estão relacionados à evaporação de componentes voláteis, como o solvente utilizado na polimerização, e à decomposição de norborneno que não tenha polimerizado. Já os valores de T_{50} estão associados à perda da cadeia principal, “backbone”, composta por anéis derivados do norborneno.

Observa-se que as perdas de 5% e 10% da massa para as amostras obtidas utilizando os catalisadores **PIP** e **PEP** ocorrem em temperaturas mais baixas, indicando que estes materiais possuíam mais quantidade de cadeias pequenas e solvente retido. Entretanto, a perdas de 50% da massa para as amostras ocorreram em temperaturas muito próximas tanto para o **GII**, catalisador mundialmente conhecido e que contém a espécie metalocarbeno na esfera de

coordenação do metal, quanto para os catalisadores **PIP** e **PEP**, os quais foram desenvolvidos pelo Grupo de Química Inorgânica e Analítica e não possuem a espécie metalocarbeno na esfera de coordenação do metal. É possível que o tempo necessário para formar a espécie ativa metalocarbeno seja responsável pela formação de cadeias pequenas.

Figura 46 – Curvas de variação dos valores de T_5 , T_{10} e T_{50} na razão $[M]/[C]=500$ e proporção de **NEB** de 60%, quando são utilizados diferentes catalisadores (**GII**, **PIP** e **PEP**).

Nas Figuras 47 e 48 são apresentados os termogramas e as curvas de DTG para os copolímeros de **NEPE/NBE** e **NOB/NBE** nas mesmas condições que a análise anterior. A tendência observada é similar à tendência do copolímero de **NEB/NBE**. Até 250 °C, a perda de massa foi associada à evaporação de solvente que possa ter acumulado entre as cadeias do material, a evaporação de norborneno livre que tenha ficado retido entre as cadeias poliméricas e à decomposição de cadeias pequenas. Após esta etapa, a perda de massa é associada à fragmentação dos grupamentos laterais ésteres ou triglicérides e à degradação da cadeia polimérica principal. A tendência das matrizes poliméricas obtidas na presença de **G2** possuírem maior resistência térmica inicial permanece, bem como a tendência da perda de massa de 50% do material ocorrer em temperaturas próximas na presença de qualquer um dos três catalisadores.

Figura 47 – Termogramas e curvas de DTG obtidas para o poli[**NEPE**-*co*-NBE] quando a temperatura de ROMP é 30 °C, a porcentagem de NEPE é 80%, a razão monômero/catalisador é de 500 e varia-se o catalisador empregado.

Figura 48 – Termogramas e curvas de DTG obtidas para o poli[**NOB**-*co*-NBE] quando a temperatura de ROMP é 30 °C, a porcentagem de NOB é 80%, a razão monômero/catalisador é de 500 e varia-se o catalisador empregado.

A influência número de sítios ativos para ROMP

Uma característica fundamental para reações de ROMP é que a força motriz para que a reação ocorra é diminuição da tensão do anel. O norborneno é um monômero amplamente utilizado em reações de ROMP devido a sua notória tensão anelar, a qual favorece termodinamicamente o processo de polimerização. Por este motivo sua derivatização tem sido muito utilizada para produzir novos monômeros⁸.

A Figura 49 destaca os termogramas dos materiais sintetizados utilizando o catalisador **PIP**. Observou-se que a quantidade de anéis de norborneno na estrutura dos monômeros está diretamente relacionada à estabilidade térmica dos polímeros obtidos. Pelos termogramas é possível inferir que polímeros obtidos a partir de monômeros derivatizados com a função éster tendem a ser mais resistentes que os monômeros derivatizados com triglicerídeos. Enquanto que polímeros derivatizados do óleo de buriti tendem a ser mais estáveis termicamente do que os obtidos a partir do óleo de pequi. É possível que o impedimento estérico causado pelas cadeias de triglicerídeos dificulte a mobilidade do catalisador no sistema de polimerização, dificultando a etapa de coordenação. Em contrapartida, quanto maior a quantidade de anéis, maior a quantidade de sítios ativos para ROMP e mais fácil ocorrerá a polimerização.

Figura 49 – Termogramas e curvas de DTG obtidas para o poli[X-co-NBE] onde X pode ser NEB, NOB, NEPE ou NOPE na proporção de 60%.

5.4.3 Calorimetria Exploratória Diferencial

A Calorimetria Exploratória Diferencial é uma técnica amplamente empregada em materiais poliméricos devido às informações que podem ser inferidas quando se mede a diferença da taxa de fluxo de calor entre uma amostra e uma referência em função da temperatura ou do tempo. Através desta técnica é possível inferir-se dados sobre as transições físicas e reações químicas do material e associar os mesmos com calor da reação, temperatura de transição vítrea (T_g), cura do material, entre outros⁸.

As curvas DSC (Figura 50) no aquecimento até 200 °C apresentaram uma suave transição endotérmica na primeira corrida. Para o **poliNEB** a transição foi observada próximo a 83 °C e para o **poliNOB** na região de 150 °C. É possível que a presença dos grupos laterais contendo cadeias de ácidos graxos de tamanhos variados contribuam para a polidispersividade do material, dificultando a visualização da T_g .

Figura 50 – Curvas DSC obtidas para o **poliNEB** e **poliNOB** quando a razão monômero/catalisador é igual a 500 e a temperatura de ROMP é 60 °C.

Os copolímeros obtidos também foram analisados por DSC. Na primeira corrida, as curvas DSC obtidas para ambos os materiais poliméricos apresentaram um processo exotérmico entre 130 e 145 $^{\circ}C$, o qual pode estar relacionado à cura do material. Já na segunda corrida, não ocorreram modificações significativas nas linhas de base, de forma que a presença dos grupos laterais contendo cadeias de ácidos graxos de tamanhos variados contribuam para a polidispersividade do material, dificultando a visualização da T_g (Figura 51).

Figura 51 – Curvas DSC obtidas para o **poli[NEB-co-NBE]** e para o **poli[NOB-co-NBE]** quando a razão $[M]/[C] = 1000$ e proporção de **NEB** = 80%.

5.4.4 Testes de Intumescimento

Com a finalidade de se obter mais informações sobre os materiais sintetizados, foram realizados testes de intumescimento. A solubilidade dos polímeros, em termos termodinâmicos, é função dos contributos de interação intermolecular do conjunto polímero-solvente e temperatura de tratamento. Entretanto o parâmetro cinético, a conformação das moléculas, pode ser visto como limitante do processo, uma vez que ele se relaciona com a difusão do solvente da matriz polimérica. Dessa forma, o coeficiente de difusão do solvente na matriz polimérica será influenciado tanto por fatores termodinâmicos quanto por fatores cinéticos⁴⁶. O presente trabalho visa a síntese de materiais de cunho mais ecológico que o poliNBE, modificando algumas propriedades térmicas, mecânicas e microestruturais. Sabe-se que o poliNBE é reconhecido por suas propriedades de absorção de óleos, logo esta técnica torna-se fundamental para entender o comportamento dos materiais obtidos.

Com isso em mente, foi realizado um teste inicial onde materiais obtidos *via* ROMCP de **NEB** ou **NOB** com NBE, onde amostras de ambos os materiais foram submetidas à testes

de intumescimento em uma diversidade de solventes para determinar em qual solvente ocorreria o maior grau de inchamento. Na Figura 52 são apresentadas as curvas de intumescimento em função do tempo que as amostras do material poli[NEB-co-NBE] obtiveram quando em contato com os solventes n-hexano, tolueno, clorofórmio, acetona, ácido acético, DMF, etanol e água.

Figura 52 – Curvas do grau de intumescimento em função do tempo para o poli[NEB-co-NBE] de razão monômero/catalisador igual a 1000 com 80% NEB e 20% NBE em diversos solventes.

A partir dos valores do parâmetro de solubilidade de Hildebrand para solventes comuns, foi realizada a determinação do solvente com maior poder de intumescimento das amostras. Para tanto, duas amostras foram selecionadas variando a estrutura do monômero e os testes para a determinação do melhor solvente ocorreram em uma gama de solventes, variando o parâmetro de solubilidade de 14,9 a 48,0 (no SI). A Figura 53 mostra o máximo de inchamento de acordo com o parâmetro de solubilidade de cada solvente utilizado.

Figura 53 – Curvas do grau de intumescimento obtidas em diversos solventes: copolímeros de razão monômero/catalisador igual a 1000 com 80% **NOB** e 20% NBE (símbolos vazios) e utilizando o copolímero de mesma razão monômero/catalisador com 80% **NEB** e 20% NBE (símbolos preenchidos).

*O comportamento dos homopolímeros sintetizados a base de **NEB** e **NOB***

Foram realizadas reações de ROMP dos monômeros **NEB** e **NOB** utilizando o catalisador de Grubbs 2ª geração, empregando razão molar monômero/catalisador igual a 500, e temperatura de reação de 60 °C. Foi necessário o tempo de reação de 2 horas para se observar a gelificação do produto formado. Ambas as amostras possuíam aspecto liso, mole e quebradiço. Nos testes de intumescimento das amostras obtidas observa-se maior absorção do solvente pela matriz polimérica obtida a partir do **NOB**. É possível que a presença de um grupamento lateral maior proporcione maior absorção de solvente entre suas cadeias (Figura 54).

Figura 54 – Curvas de entumecimento a 30 °C em CHCl_3 para **poliNOB** e **poliNEB** com razão monômero/catalisador igual a 500.

A influência da proporção de cada espécie monomérica

Como os testes de intumescimento indicaram que o clorofórmio seria o solvente melhor absorvido por ambas as matrizes copoliméricas, os estudos neste solvente continuaram. A Figura 55 destaca os resultados obtidos nos testes de intumescimento dos materiais sintetizados a partir do **NEB**. Observa-se o inchamento rápido nos momentos iniciais do ensaio, o que mostra que apesar de os materiais serem insolúveis, existe grande mobilidade nas cadeias poliméricas, possibilitando que o inchamento máximo seja atingido em pouco tempo. Outro fato a se observar é que à medida que a proporção de **NEB** aumenta no sistema, o grau de intumescimento inicial diminui, porém, a partir de 30 horas de ensaio, os valores de absorção do solvente começam a se aproximar independente da proporção de **NEB** no sistema. Especula-se que o solvente demore um pouco mais para interagir com o material devido à presença dos grupamentos laterais, os quais podem estar influenciando no tempo de absorção.

Figura 55 – Curvas de intumescimento a 30 °C em CHCl_3 para copolímeros com razão monômero/catalisador igual a 500 e variando a proporção de **NEB** e NBE.

Analogamente, a Figura 56 destaca os resultados obtidos nos testes de entumescimento dos materiais sintetizados a partir do norbornenil óleo de buriti. Observa-se que o inchamento ocorre de forma mais lenta e mais homogênea para todas as proporções de **NOB** no sistema. Isso pode estar associado aos grupos laterais mais volumosos, os quais podem estar mais emaranhados, demorando mais serem solvatados. Entretanto, é também devido aos grupos laterais serem mais volumosos que o grau de entumescimento é maior, ou seja, as “vacâncias” maiores entre as cadeias possibilitam a absorção de uma maior quantidade de solvente.

Figura 56 – Curvas de entumescimento a 30 °C em CHCl_3 para copolímeros com razão monômero/catalisador igual a 500 e variando a proporção de **NOB** e NBE.

A influência da concentração de catalisador

Na tentativa de compreender melhor o comportamento dos materiais poliméricos sintetizados, foram realizadas reações de ROMCP dos monômeros **NEB** e NBE utilizando o catalisador de Grubbs 2ª geração, mantendo a temperatura de reação em 30 °C e o tempo de reação em 1 hora, e variando a razão molar monômero/catalisador (500 e 1000). Em ambas as razões molares, os produtos formados possuíam aspectos similares quando as mesmas proporções de co-monômeros eram empregadas. Nos testes de intumescimento das amostras obtidas quando a razão molar monômero/catalisador era igual a 500, tanto utilizando a proporção de 20% de **NEB** quanto utilizando 80% de **NEB**, observam-se maiores graus de intumescimento que razão molar monômero/catalisador 1000. Observa-se também que em proporções mais baixas de **NEB** o aumento da razão molar monômero/catalisador não afeta na absorção de solvente por parte da matriz polimérica formada, enquanto que utilizando proporções maiores de **NEB** quanto menor a razão molar monômero/catalisador maior é o grau de intumescimento. É possível que o emprego de razões molares monômero/catalisador menores facilitem a ação do catalisador, principalmente frente ao monômero **NEB**, o qual é estericamente mais impedido (Figura 57).

Figura 57 – Curvas de entumescimento a 30 °C em CHCl₃ para copolímeros com proporções de **NEB** iguais a 80 e 20%, e variação da razão monômero/catalisador.

A influência do tipo de catalisador empregado na ROMCP

Foram realizadas reações de ROMCP do monômero **NEB** na proporção de 60% com **NBE** na proporção 20%, mantendo razão molar monômero/catalisador igual a 500, a temperatura de reação em 30 °C, o tempo de reação em 1 hora, variando-se o catalisador empregado na ROMCP. Foram utilizados três catalisadores: o de Grubbs 2^a geração, o qual possui a espécie metalocarbeno formada na esfera de coordenação do metal, o **PIP** e o **PEP**, os quais não possuem a espécie metalocarbeno formada na esfera de coordenação do metal sendo necessário um co-catalisador, o **EDA**. Apesar de os graus de intumescimento obtidos no final dos testes estarem próximos, observa-se um comportamento diferente durante a duração do teste. A matriz polimérica obtida quando o catalisador de Grubbs 2^a geração foi empregado mostrou-se menos suscetível a absorção do solvente nas primeiras horas, destacando-se posteriormente, enquanto que as matrizes poliméricas obtidas quando os catalisadores **PIP** e **PEP** foram empregados apresentaram mais habilidade para a absorção inicialmente, porém chegando rápido a estabilidade.

Especula-se que os catalisadores sem a espécie metalocarbeno formada necessitem de um tempo inicial para formar a espécie ativa e que isto possa proporcionar uma melhor distribuição do catalisador na reação, gerando mais reatividade frente ao **NEB**, proporcionando polímeros com a cadeia principal, responsável pela absorção, maiores. Se os catalisadores **PIP** e **PEP** foram mais reativos frente ao **NEB** é possível que os copolímeros formados tenham mais deste monômero e que grupamentos laterais facilitem a absorção de solvente inicial, porém cheguem mais rapidamente ao estado gel inchado, onde não há mais absorção (Figura 58).

Figura 58 – Curvas de entumescimento a 30 °C em CHCl₃ para copolímeros com razão monômero/catalisador igual a 500, proporção de **NEB** igual a 80% e variação do catalisador empregado.

A influência do número de anéis de norborneno (sítios ativos para ROMP)

A Figura 59 destaca os resultados obtidos nos testes de intumescimento dos materiais sintetizados utilizando o catalisador **PIP**, mantendo a temperatura de reação em 30 °C, o tempo de reação em 1 hora, a razão molar monômero/catalisador igual a 500, a proporção dos monômeros empregados, variando-se a espécie monomérica. Foram empregadas as espécies **NEB**, **NOB**, **NEPE** e **NOPE** com proporção de 60% e co-monômero NBE. Observa-se proximidade entre os comportamentos de absorção do **NEB** e **NOB**, e do **NEPE** com o **NOPE**.

É possível que a maior quantidade de sítios ativos para ROMP presentes nos monômeros derivados do buriti produza matrizes poliméricas capazes de absorver maiores quantidades de solventes.

Figura 59 – Curvas de entumecimento a 30 °C em CHCl_3 para copolímeros catalisados com **PIP** e com variação dos co-monômeros.

Parâmetro de solubilidade e densidade de ligações cruzadas para o NEB

O grau de intumescimento do polímero seria um ponto onde a influência da entalpia e da entropia seria igual, segundo a teoria de Flory-Huggins. Este processo deve acontecer em fases, a primeira relacionada ao inchamento do polímero, absorção do solvente, aumento da massa e do volume, e uma segunda relacionada à mobilidade das moléculas, permitindo que o polímero tenha maiores graus de liberdade. Interações entre o soluto e o solvente proporcionam a absorção do solvente pelo polímero. Quando a conformação das moléculas prejudica a difusão do solvente na matriz polimérica, as interações polímero-polímero diminuem até um estado de equilíbrio, onde não ocorre a completa solubilização, mas sim a formação de um gel inchado onde o polímero passa a solubilizar o solvente ^{47,48}.

Dessa forma, o inchamento depende do parâmetro cinético, ou seja, é necessário que o solvente consiga se difundir na matriz polimérica, diminuindo as interações polímero-polímero. Para que isso aconteça é necessário pensar na interação entre o polímero e o solvente, uma forma de correlacionar estas interações é a partir do parâmetro de solubilidade (δ). Isto pode ser calculado Teoria de Flory-Rehner (Equação 3) onde δ_1 e δ_2 são os parâmetros de solubilidade do solvente e do polímero, respectivamente, V_1 é o volume molar do solvente e Q é o coeficiente de inchamento, obtido através da Equação 4, sendo m_0 e m as massas do polímero seco e inchado, respectivamente, e ρ_1 a densidade do solvente utilizado.

$$\delta_1 = \delta_2 + \sqrt{\frac{1}{V_1} \ln \frac{Q_{m\acute{a}x}}{Q}} \quad (\text{Equação 3})$$

$$Q = \frac{m-m_0}{m_0 \cdot \rho_1} \quad (\text{Equação 4})$$

Para a determinação do parâmetro de solubilidade foram utilizados dados de inchamento de amostras obtidas utilizando catalisador de Grubbs de 2^a geração, com razão molar monômero/catalisador igual a 500, com proporções 80% de **NEB** e 20 % NBE, temperatura de reação de 30 °C e tempo de reação de 60 minutos. Os dados obtidos são apresentados na Tabela 9. Observou-se maior grau de inchamento para o solvente clorofórmio. A Figura 60 mostra o gráfico do eixo y em função de δ_1 para melhor visualização dos parâmetros de solubilidade dos solventes testados e do polímero.

Tabela 9 – Dados para determinação do parâmetro de solubilidade do polímero.

Solvente	ρ_1 (g/cm ³)	MM (g/mol)	δ_1 (cal/cm ³) ^{1/2}	V₁ (cm ³ /mol)	Inchamento (g/g)	Q* (cm ³ /g)	Eixo y**
n-hexano	0,655	86,18	7,28	131,57	0,93	1,43	0,1227
tolueno	0,867	92,14	8,94	106,27	0,96	1,10	0,1453
clorofórmio	1,49	119,38	9,14	80,12	15,46	10,37	0,0000
acetona	0,784	58,08	9,74	74,08	0,63	0,80	0,1860
ácido acético	1,05	60,05	10,5	57,19	0,35	0,33	0,2455
DMF	0,944	73,09	12,07	77,42	0,26	0,27	0,2171
etanol	0,789	46,07	12,81	58,39	0,10	0,13	0,2738
água	1	18,01	23,42	18,01	0,07	0,07	0,5268

Figura 60 – Determinação do parâmetro de solubilidade para o material sintetizado com razão monômero/catalisador igual a 500 e 80% **NEB**.

Após determinar o parâmetro de solubilidade, foram expandidos os ensaios no solvente que promoveu maior grau de entumescimento, δ_1 mais próximo de δ_2 , ou seja, o clorofórmio, a fim de determinar a densidade de ligações cruzadas (v). Para tanto utilizou-se a Equação 5, sendo que o parâmetro de interação (X) terá seu valor aproximado em 0,34^{49,50} e V_r será o volume reduzido do polímero, o qual pode ser calculado pela Equação 6.

$$v = -\frac{\ln(1-V_r) + V_r + XV_r^2}{\rho_1 \cdot V_1 (V_r^{1/3} - \frac{V_r}{2})} \quad (\text{Equação 5})$$

$$V_r = \frac{\frac{m_2/\rho_2}{\frac{m_1}{\rho_1} + \frac{m_2}{\rho_2}}}{\rho_1 + \rho_2} \quad (\text{Equação 6})$$

O volume livre do polímero foi desconsiderado no cálculo do volume reduzido e a densidade estimada para todas as amostras foi de 1 g/cm³. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 10. Especula-se que o aumento da proporção de **NEB** na matriz polimérica promova um aumento na densidade de ligações cruzadas, provocando uma

diminuição da massa molar das cadeias entre os pontos de entrecruzamento. Isto pode ser associado às características estruturais no monômero **NEB**, o qual possui um grupamento lateral estendido, favorecendo o aumento do impedimento estérico e dificultando a ação do catalisador, produzindo cadeias poliméricas menores.

Tabela 10 – Valores de M_c determinados para copolímeros com razão monômero/catalisador igual a 500 e variando a proporção de **NEB** e **NBE**.

Amostra	Volume reduzido (cm³/cm³)	Densidade de ligações cruzadas (10⁻⁵ mol/cm³)	M_c (10³ g/mol)
20 % NEB	0,06	1,57	63,7
40 % NEB	0,08	2,85	35,1
60 % NEB	0,08	2,99	33,4
80 % NEB	0,08	2,99	33,4

5.4.5 Cromatografia de Permeação em Gel

Dentre os métodos de separação e análises de materiais poliméricos, a cromatografia de permeação em gel ou cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) se destaca por proporcionar a determinação do peso molecular numérico médio, do peso molecular ponderal médio e da distribuição do peso molecular. Nesta técnica, a separação ocorre exclusivamente por tamanho molecular. Visando inferir mais informações sobre os monômeros sintetizados e os materiais obtidos na presença dos mesmos, as frações solúveis extraídas nos testes de intumescimento foram analisadas por SEC. É possível observar a extração de oligômeros para todos os copolímeros sintetizados.

Na Figura 61 é possível observar o perfil cromatográfico das frações solúveis que foram extraídas com clorofórmio das matrizes poliméricas contendo os novos monômeros sintetizados na proporção de 60% e 40% de norborneno, em “a” o catalisador empregado foi **GII**, em “b” e “c” foram utilizados **PEP** e **PIP**, respectivamente. Os cromatogramas obtidos apresentaram perfis similares de forma que se especula que a região assinalada com o número 1 esteja

associada com cadeias de oligômeros. Enquanto as regiões assinaladas com 2 e 3 podem ser associadas com monômeros livres que tenham solubilizado no clorofórmio, possivelmente, norborneno e os novos monômeros. A técnica ainda fornece valores de IPD que variaram entre 1,32 e 2,57. Os altos valores de IPD podem ser justificados pelos diferentes tipos de ácidos graxos que reagiram com o Ác-NBE, como ácidos graxos foram obtidos de óleo vegetais *in natura*, ou seja, sem passar por algum processo que seleccionasse um ácido graxo específico associado com o impedimento estérico gerado por alguns grupos laterais, o que dificultava a formação de cadeias maiores, bem como a formação de cadeias com o mesmo tamanho.

Figura 61 – Cromatogramas SEC das frações solúveis extraídas para os copolímeros contendo **NEB**, **NEPE**, **NOB** ou **NOPE**, na proporção de 60% quando emprega-se como catalisador: a) **GII**; b) **PEP** e c) **PIP**.

6 CONCLUSÕES

A síntese de quatro novos monômeros norbornenil derivatizados com óleos vegetais ocorreu com sucesso. Foram sintetizados um monômero a partir dos triglicerídeos do óleo de buritit, o **NOB**, e outro a partir do éster do mesmo óleo, o **NEB**. Com o mesmo raciocínio foram sintetizados um novo monômero a partir dos triglicerídeos do óleo de pequi, o **NOPE**, e outro do éster, o **NEPE**. Destacou-se que a composição de ácidos graxos nos dois óleos *in natura* era diferente, portanto esperava-se comportamentos diferentes. No entanto, no tangente às propriedades avaliadas, as diferenças foram sutis destacando-se mais as diferenças entre os monômeros derivados de triglicerídeos e monômeros derivados de ésteres.

No tocante ao processo de síntese dos monômeros, a transesterificação de óleos vegetais já era bastante conhecida na literatura e ocorreu sem dificuldades. A reação que levava à formação de anéis oxiranos nas insaturações dos ácidos graxos, a epoxidação, ocorreu com mais facilidade no óleo de buriti quando comparado ao óleo de pequi, tendo essa dificuldade sido associada à presença de antioxidantes naturais nos mesmos. A reação de funcionalização obteve maior rendimento na formação de norbornenis ésteres do que norbornenis óleos, o que foi associado ao impedimento ésterico que gerava dificuldade do Ác-NBE se aproximar dos anéis oxiranos.

Todos os monômeros foram submetidos a testes de ROMP, inicialmente à temperatura 30 °C. Nestes testes não foi observada a formação de polímeros, mesmos quando maiores tempos de reação foram empregados. A temperatura de reação foi então elevada para 60 °C e a formação de polímeros macios e quebradiços foi observada para todos os monômeros. Associou-se este feito ao impedimento estérico gerado pelos grupos laterais ésteres e triglicerídeos dos monômeros, os quais poderiam estar dificultando o acesso do centro ativo à olefina. Entretanto, o aumento da temperatura agiu promovendo a mobilidade das cadeias carbônicas, facilitando a interação entre o centro metálico e as unidades monoméricas livres.

Com isso, tentou-se realizar reações de ROMCP na presença de NBE. Observou-se que o norborneno agia como uma espécie de espaçador entre as unidades dos novos monômeros. Dessa forma, foi possível obter copolímeros utilizando a temperatura de reação de 30 °C. Foi realizada uma variação na proporção de cada espécie de monomérica na copolimerização. Em todas as proporções foram obtidos materiais poliméricos, de forma que a menor quantidade de NBE durante a reação de ROMCP já era suficiente para suprir o impedimento estérico que estava sendo gerado pelos grupamentos laterais.

Os materiais copoliméricos obtidos apresentaram aspectos físicos que variavam de macios a rugosos à medida que a proporção de NBE aumentava no sistema. Através de análises de MEV observou-se que os grupamentos laterais influenciavam no fechamento dos poros comuns na microestrutura do poliNBE, e forma que foram observadas microestruturas fechadas quando qualquer um dos quatro monômeros sintetizados foram empregados na presença de três catalisadores diferentes.

Foram realizadas análises de TGA e DSC visando inferir informações sobre o comportamento térmico dos materiais obtidos quando os novos monômeros eram utilizados. Pelos termogramas observou-se proporções médias dos novos monômeros, entre 40 e 60% promoviam uma suave melhora na resistência térmica dos copolímeros sintetizados por ROMCP. Também foi observado que quanto menor a razão monômero/catalisador mais efetiva é a polimerização e maior é a resistência térmica. Os pré-catalisadores foram ativos para ROMCP entre os monômeros derivados de óleos vegetais e o NBE, produzindo copolímeros com propriedades térmicas semelhantes aos obtidos com os catalisadores de Grubbs 2ª geração. As estabilidades térmicas e o número de ligações cruzadas presentes nos materiais finais podem ser moduladas através da modificação das variáveis: concentração de catalisador; tempo de reação e número de sítios ativos na estrutura. Na primeira corrida, as curvas DSC apresentaram, para os materiais copoliméricos, transformações exotérmicas, as quais podem ser associadas às temperaturas de cristalização das matrizes copoliméricas analisadas.

Os testes de inchamento destes materiais confirmaram a insolubilidade dos mesmos em uma diversidade de solventes, porém observou-se um grau de intumescimento elevado para o clorofórmio. Os testes de intumescimento revelaram ainda que era possível extrair uma fração solúvel de material em clorofórmio, as quais foram analisadas por GPC e associadas a oligômeros solúveis e unidades monoméricas não polimerizadas.

Concluiu-se ainda que ao se empregar menores proporções dos novos monômeros o grau de intumescimento do solvente clorofórmio é maior. A utilização de monômeros norbornenis ésteres, **NEB** ou **NEPE**, também apresentou maior poder de absorção de clorofórmio frente a monômeros norbornenis óleos, como o **NOB** e o **NOPE**. Além disso, concluiu-se também que o tipo de catalisador empregado (**GII**, **PIP** ou **PEP**) não teve uma grande influência em relação a absorção do solvente clorofórmio. No caso do monômero NEB, foi possível ainda calcular o parâmetro de solubilidade e a densidade de ligações cruzadas para materiais copoliméricos com diferentes proporções do mesmo, obtendo-se valores que vão de $1,57 \times 10^{-5}$ a $2,99 \times 10^{-5}$ mol/cm³.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AKBAR, E; YAAKOB, Z.; KAMARUDIN, S. K.; ISMAIL, M.; SALIMON, J. Characteristic and composition of *Jatropha Curcas* oil seed from Malaysia and its potencial as biodiesel feedstock. **European Journal of Scientific Research**, v. 29, n. 3, p. 396-403, 2009.
2. LOURENÇO, J. C.; LIMA, C. E. B. Evolução do agronegócio brasileiro, desafios e perspectivas. Observatorio de La Economia Latinoamericana. n. 118, 2009.
3. FERNANDES, Henrique. **Reações de polimerização via metátese de novo norborneno funcionalizado com triglicerídeos do óleo de palma e seu monitoramento por RMN em baixo campo**. 2016. 60 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.
4. XIA, Y.; LU, Y.; LAROCK, R. C. Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornyl-functionalized fatty alcohols. **Polymer**. v. 51, n. 1, p. 53-61, 2010.
5. BIERMANN, U.; BORNSCHEUER, U.; MEIER, M. A. R.; METZGER, J. O. SCHAFER, H. J. Oils and fats as renewable raw materials in chemistry. **Angewandte Chemie**. v. 50, n. 17, p.3854-3971, 2011.
6. ESPINOSA, L. M.; MEIER, M. A. R. Plants oils: the perfect renewable resource for polymer science?!. **European Polymer Journal**. v. 47, n. 5, p. 837-852, 2011.
7. MALACEA, R.; DIXNEUF, P. H. Alkene metathesis and renewable materials: selective transformations of plant oils. In: DRAGUTAN, V.; DEMONCEAU, A.; DRAGUTAN, I.; FINKELSHTEIN, E. S. (Eds) **Green Metathesis Chemistry**. Springer Dordrecht, 2010. p. 185-206.
8. CASTRO, Marcela Portes de. **Desenvolvimento de novas combinações monômero-catalisador para a produção de polímeros via ROMP**. 2016. 105 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.
9. BOVI, Grazielle Grossi. **Óleo de buriti (*Mauritia flexuosa* L.) nanoemulsionado: produção por método de baixa energia, caracterização físico-química das dispersões e incorporação em bebidas isotônicas**. 2015. 106 f. Dissertação (Mestrado em Ciências da Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2015.
10. DAMASCENO, Fabíola dos Santos. **Avaliação do processo de adsorção visando a desacidificação do óleo de pequi (*Caryocar brasiliense*)**. 2012. 68 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2012.
11. ISLAM, M. R.; BEG, M. D. H.; JAMARI, S. S. Development of vegetable-oil-based polymers. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 131, n. 18, p. 9016-9028, 2014.
12. NICOLAU, A.; MARIATH, R. M.; MARTINI, E. A.; MARTINI, D. S.; SAMIOS, D. The polymerization products of epoxidized oleic acid and epoxidized methyl oleate with cis-1,2-cyclohexanedicarboxylic anhydride and triethylamine as the initiator: chemical structures, thermal and electrical properties. **Materials Science and Engineering: C**. v. 30, n. 7, p. 951-962, 2010.
13. XIA, Y.; HENNA, P. H.; LAROCK, R. C. Novel thermosets from the cationic copolymerization of modified linseed oils and dicyclopentadiene. **Macromolecular Materials and Engineering**. v. 294, n. 9, p. 590-598, 2009.
14. ANDJELKOVIC, D. D.; VALVERDE, M.; HENNA, P.; LI, F.; LAROCK, R. C. Novel thermosets prepared by cationic copolymerization of various vegetable oils – synthesis and their structure-property relationships. **Polymer**. v. 46, n. 23, p. 9674-9685, 2005.
15. ZHANG, J.; TANG, J. J.; ZHANG, J. X. Polyols prepared from ring-opening

- epoxidized soybean oil by a castor oil-based fatty diol. **International Journal of Polymer Science**. v. 2015, p. 1-8, 2015.
16. CLARK, A. J.; HOONG, S. S. Copolymers of tetrahydrofuran and epoxidized vegetable oils: application to elastomeric polyurethanes. **Polymer Chemistry**. v. 5, n. 9, p. 3238-3244, 2014.
 17. TÜRÜNÇ, O.; BILLIET, S.; BRUYCKER, K. D.; OUARDAD, S.; WINNE, J.; PREZ, F. E. D. From plant oils to plant foils: straightforward functionalization and crosslinking of natural plant oils with triazolinediones. **European Polymer Journal**. v. 65, p. 286-297, 2015.
 18. ÖZTÜRK, B. O.; TOPOGLU, B.; SEHITOGLU, S. K. Metathesis reactions of rapeseed oil-derived fatty acid methyl esters induced by monometallic and homobimetallic ruthenium complexes. **European Journal of Lipid Science and Technology**. v. 117, n. 2, p. 200-208, 2015.
 19. YUAN, L.; WANG, Z.; TRENOR, N.M.; TANG, C. Robust amidation transformation of plant oils into fatty derivatives for sustainable monomers and polymers. **Macromolecules**. v. 48, n. 5, p. 1320-1328, 2015.
 20. TÜZÜN, A.; LLIGADAS, G.; RONDA, J. C.; GALIÀ, M.; CÁDIZ, V. Integrating plant oils into thermally curable main-chain benzoxazine polymers *via* ADMET polymerization. **European Polymer Journal**. v. 67, p. 503-512, 2015.
 21. LIU, K.; MADBOULY, S. A.; KESSLER, M. R. Biorenewable thermosetting copolymer based on soybean oil and eugenol. **European Polymer Journal**. v. 69, p. 16-28, 2015.
 22. HENNA, P. H.; LAROCK, R. C. Rubbery thermosets by ring-opening metathesis polymerization of a functionalized castor oil and cyclooctene. **Macromolecular Materials Engineering**. v. 292, n. 12, p. 1201-1209, 2007.
 23. XIA, Y.; LAROCK, R. C. Castor oil-based thermosets with varied crosslink densities prepared by ring-opening metathesis polymerization (ROMP). **Polymer**. v. 51, n. 12, p. 2508-2514, 2010.
 24. LAROCK, R. C.; HENNA, P. H.; KESSLER, M. R. **Thermoset polymers *via* ring opening metathesis polymerization of functionalized oils**. US n. 8318876B1, 12 feb. 2008.
 25. MADBOULY, S. A.; XIA, Y.; KESSLER, M. R. Rheokinetics of ring-opening metathesis polymerization of bio-based castor oil thermoset. **Macromolecules**. v. 45, n. 19, p. 7729-7739, 2012.
 26. CUI, H.; KESSLER, M. R. Glass fiber reinforced ROMP-based bio-renewable polymer: Enhancement of the interface with silane coupling agents. **Composites Science Technology**. v. 72, n. 11, p. 1264-1272, 2012.
 27. HAMAN, K.; BADRINARAYANAN, P.; KESSLER, M. R. Cure characterization of the ring-opening metathesis polymerization of linseed oil-based thermosetting resins. **Polymer International**. v. 58, n. 7, p. 738-744, 2009.
 28. MEIER, M. A. R.; METZGER, J. O.; SCHUBERT, U. S. Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science. **Chemical Society Reviews**. v. 36, n. 11, p. 1788-1802, 2007.
 29. BIELAWSKI, C. W.; GRUBBS, R. H. Living ring-opening metathesis polymerization. **Progress in Polymer Science**. . v. 32, n. 1, p. 1-29, 2007.
 30. GRUBBS, R. H.; CHANG, S. Recent advances in olefin metathesis and its application in organic synthesis. **Tetrahedron**. . v. 54, n. 18, p. 4413-4450, 1998.
 31. HERISSON, J. L.; CHAUVIN, Y. Catalysis of olefin transformations by tungsten complexes. II. Telomerization of cyclic olefins in the presence of acyclic olefins. **Macromolecular Chemistry and Physics**. v. 141, p. 161-176, 1971.
 32. FREDERICO, D.; BROCKSOM, U.; BROCKSOM, T.J. A reação de metátese de

- olefinas: reorganização e ciclização de compostos orgânicos. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 692-702, 2005.
33. MATOS, J. M. E.; BATISTA, N. C.; CARVALHO, R. M.; SANTANA, S. A. A.; PUZZI, P. N.; SANCHES, M.; LIMA NETO, B. S. Metátese de olefinas no Brasil: -“Brazil is Ramping it!”. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 431-435, 2007.
 34. GRUBBS, R. H. Olefin metathesis. **Tetrahedron**.v. 60, n. 34, p. 7117-7140, 2004.
 35. DING, Rui. **ROMP-based thermosetting polymers from modified castor oil with various cross-linking agents**. 2012. 56 f. Dissertation (Master of Science) – Materials Science and Engineering, Iowa State University, Ames, 2012.
 36. Castro, Marcela Portes de. **Desenvolvimento de materiais híbridos oriundos de óleos vegetais, olefinas cíclicas e centros de rutênio**. 2012. 94 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.
 37. FERNANDES, H.; SOUZA FILHO, R. M.; SÁ, J. L. S.; LIMA NETO, B. S. Bio-based plant oil polymers from ROMP of norbornene modified with triglyceride from crude red palm olein. **RSC Advances**. v. 6, n. 79, p. 75104-75110, 2016.
 38. BLANK, F.; SCHERER, H.; JANIÁK, C. Oligomers and soluble polymers from the vinyl polymerization of norbornene and 5-vinyl-2-norbornene with cationic palladium catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v. 330, n. 1-2, p. 1-9, 2010.
 39. LEHNEN, D. R.; GUZATTO, R.; DEFFERRARI, D.; ALBORNOZ, L. L.; SAMIOS, D. Solvent-free biodiesel epoxidation. **Environmental Chemistry Letters**. v.12, n. 2,p. 335–340, 2014.
 40. STEPHENSON, T. A.; G. WILKINSON. New complexes of ruthenium (II) and (III) with triphenylphosphine, triphenylarsine, trichlorostannate, pyridine and other ligands. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**. v.28, n. 4, p. 945–956, 1966.
 41. MATOS, J. M. E.; LIMA NETO, B. S. Piperidine as ancillary ligand in the novel $[RuCl_2(PPh_3)_2(piperidina)]$ complex for metathesis polymerization of norbonene and norbornadieno. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v. 222, p. 81-85, 2004.
 42. SÁ, J. L. S.; VIEIRA, L. H.; EDUARDO, E. S. P.; LIMA NETO, B. S. The influence of perhydroazepine and piperidine as further ancillary ligands on Ru-PPh₃-based catalysts for ROMP of norbornene and norbornadiene. **Applied Catalysis A: General**. v. 374, p. 194-200, 2010.
 43. BARTON, A. F. M. **Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters**. Boca Raton: CRC Press, 1991. 768 p.
 44. BARISON, A.; SILVA, C. W. P.; CAMPOS, F. R.; SIMONELLI, F.; LENZ, C. A.; FERREIRA, A. G. A simple methodology for the determination of fatty acid composition in edible oils through ¹H NMR spectroscopy. **Magnetic Resonance in Chemistry**.v.48, n. 8, p. 642–650, 2010.
 45. LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de Polímeros: Determinação de peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro, E-papers, 2001. 366 p.
 46. SOUSA, F. L. N.; GUINHOS, F. C.; OLIVEIRA, R. A. P.; SANTOS, I. R.; SEGADÃES, A. M. Solubilidade de polímeros: uma revisão prática dos parâmetros termodinâmicos. In: JORNADA DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO, 13., 2013, Recife. **Livro de resumos...** Recife: Jornada de Ensino, Pesquisa e Extensão, 2013.
 47. BILLMEYER JUNIOR, F. W. **Textbook of Polymer Science**. New York: Wiley, 1984. 578 p.
 48. FLORY, P. J. **Principles of polymer chemistry**. Ithaca: Cornell University Press, 1953. 688 p.
 49. CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: ArtLiber, 2002. 280 p.
 50. SANTOS, E. M.; AGUIAR, M.; OLIVEIRA, M. A. F. C.; ZAWADZKI, S.

F.;AKCELRUD, L. Determinação do parâmetro de solubilidade de poliuretanos de PBLH. Polímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 10, n. 2, p. 64-69, 2000.