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

**REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO VIA METÁTESE DE
NOVO NORBORNENO FUNCIONALIZADO COM
TRIGLICERÍDEOS DO ÓLEO DE PALMA, E SEU
MONITORAMENTO POR RMN EM BAIXO CAMPO**

Henrique Fernandes

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em química do Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Química Analítica e Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Benedito dos Santos Lima Neto

Colaborador: Prof. Dr. Eduardo Ribeiro de Azevêdo

São Carlos, 2016

Henrique Fernandes

**REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO VIA METÁTESE DE
NOVO NORBORNENO FUNCIONALIZADO COM
TRIGLICERÍDEOS DO ÓLEO DE PALMA, E SEU
MONITORAMENTO POR RMN EM BAIXO CAMPO**

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em química do Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Química Analítica e Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Benedito dos Santos Lima Neto

Colaborador: Prof. Dr. Eduardo Ribeiro de Azevêdo

São Carlos, 2016

Dedico este trabalho à minha família,
principalmente aos meus pais que sempre me
proporcionaram condições para ter escolha.

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer a meus pais, pelo amor incondicional. Parte de tudo que fui, sou e serei será sempre graças a vocês. Sempre me ensinaram a importância do estudo e do respeito aos professores, me dando oportunidades que vocês mesmo não tiveram. Agradeço também a toda minha família, cada um de vocês à sua maneira em algum momento contribuiu para esta caminhada.

Desde que iniciei meus estudos, em 1996 com a professora Maura Saito, já são duas décadas de aprendizado. Na época era sucesso escrever meu nome sem errar ou calçar a botina sozinho, hoje as coisas mudaram um pouco, mas a chance de erro sempre me acompanha.

Durante a segunda metade do colegial acabei decidindo pela química, sem dúvidas influenciado pelas muitas aulas de ciências do professor Ilso na 8ª série falando de distribuição eletrônica e motivado por alguns outros inclusive de outras áreas do conhecimento, como a professora de geografia Izabel Gil e o professor Wagner Dantas, do curso técnico.

Na faculdade, tive muitos professores marcantes, mas não poderia deixar de falar das professoras Dra. Beatriz Goi e Dra. Ana Maria Pires que, como poucos, sempre fizeram pelos seus alunos mais do que apenas dar aulas. Em especial a professora Beatriz, que ao me acolher no grupo PET me proporcionou muito aprendizado extra-curricular e experiências incríveis.

Em toda minha vida escolar e acadêmica, pude aprender muito! Agradeço a cada colega, conhecido, amigo ou professor pelos bons e maus exemplos. Querendo ou não, todos contribuíram para a minha formação como profissional e como pessoa, especialmente aqueles que nos mostram o que não fazer.

Dos amigos dos tempos graduação, tive dos mais diversos: companheiros de pedal (Moisés), companheiros de pescaria (Wagner), companheiros de estudo e zueira (Hideki) dentre tantos outros. Mais recentemente, na pós-graduação, fiz alguns bons amigos, como o Carlos, umas das pessoas mais inteligentes e humildes que já conheci. Se um dia a gente brigar, no lugar que a briga acontecer não cresce nem mato mais! Não menos importante, também gostaria de agradecer ao pessoal do laboratório pela amizade e ajuda neste início da

minha vida de pós graduação, especialmente a Marcela por ter ajudado nas primeiras semanas no laboratório, e também pela turminha do 29 pela parceria sem limites.

Falando em pós-graduação, se tem uma coisa que aprendi durante o curso de mestrado é que não importa o quanto você seja um peixe grande, sempre haverá um grande lago que o fará pequeno, porém só em um lago grande haverá possibilidade de crescimento.

Finalmente, gostaria de agradecer ao professor Dr. Benedito S. Lima-Neto, pela orientação nesta pesquisa e pelos conselhos em dias de conflito, inclusive comigo mesmo. O senhor me apontou falhas e usou meus próprios erros para me ensinar, isso é de uma humanidade sem comparações. Por essa e outras o senhor tem o meu sincero respeito e gratidão. Também agradeço ao professor Dr. Eduardo R. Azevêdo por sua grande ajuda no desenvolvimento deste trabalho, o senhor é um exemplo de pesquisador a ser seguido.

A todos(as) que não citei aqui mas que de alguma forma participaram da minha vida, na faculdade, escola, repúblicas ou nas minhas andanças, obrigado por tudo.

“(...)Life is not tried, it is merely survived

If you're standing outside the fire(...)”

Troyal Garth Brooks & Jenny Yates

Resumo

Novos materiais poliméricos foram desenvolvidos utilizando como uma das matérias-primas o óleo de palma (OP). Para tanto, um novo monômero de norborneno, denominado norbornenil óleo de palma (NOP), foi obtido a partir da inserção de norborneno substituído com grupo carboxílico nos triglicerídeos do óleo da palma. O óleo de palma, assim como os produtos de cada etapa de síntese do NOP foram caracterizados por RMN- ^1H . Foi determinado um teor de 52% de ácidos graxos insaturados no OP, resultando no NOP com 1,0 norborneno por triglicerídeo. Reações de ROMP (*Ring Opening Metathesis Polymerization*) de NOP com norborneno, na presença de catalisador de Grubbs de segunda geração, resultaram em materiais insolúveis em uma diversidade de solventes polares e apolares. Testes de inchamento em clorofórmio extraíram frações solúveis dos materiais, compostas por poliNBE e unidades NOP não polimerizadas. Dados obtidos por TGA sugerem a presença de *cis* e *trans* poliNBE, além de uma etapa de degradação desconhecida, atribuída ao copolímero poli(NOP-co-NBE) o qual seria o componente insolúvel resultante dos experimentos de inchamento. Assim, os materiais desenvolvidos foram classificados como blendas poliméricas de poliNBE e poli(NOP-co-NBE). Foram avaliados os tempos de gelificação de amostras com diferentes concentrações de catalisador e combinações NOP/NBE através de RMN em baixo campo magnético, obtendo-se comportamentos regulares que podem permitir a previsão do tempo de gelificação de outras amostras. A análise da distribuição dos valores de T_2 mostrou aumento na rigidez dos materiais finais ao se aumentar o teor inicial de NOP.

Abstract

New polymeric materials have been developed using palm oil as a raw material. For this, a new monomer of norbornene, called norbornene palm oil (NPO) was obtained from insertion of norbornene containing the carboxylic group in the palm oil triglycerides. Palm oil as well as products of each step NPO synthesis were characterized by ^1H -NMR. It was determined 52% unsaturated fatty acids content in the OP, resulting in NPO with 1.0 norbornene per triglyceride. ROMP (Ring Opening Metathesis Polymerization) reactions of norbornene with NPO, in the presence of the Grubbs second generation catalyst, resulting insoluble materials in a variety of polar and nonpolar solvents. Soluble fractions were extracted in swelling, containing polyNBE and unpolymerized NPO units. TGA data suggests the presence of *cis* and *trans* polyNBE, plus an unknown degradation step, attributed to poly(NPO-*co*-NBE) copolymer which would be insoluble component resulted from the swelling experiments. Thus, the developed materials were classified as polymer blends of polyNBE and poly(NPO-*co*-NBE). The gelation times of samples having different catalyst concentrations and NPO/NBE combinations were evaluated by low magnetic field NMR, obtaining regular behaviors that may allow the gelation time prediction of other samples. The analysis of T_2 values distribution showed increased in the stiffness of the final material by increasing the initial NPO content.

Lista de Figuras

Figura 1: Estrutura molecular de alguns ácidos graxos.	13
Figura 2 - Estrutura básica de um triglicerídeo.....	13
Figura 3: Representação de estruturas comuns em ácido graxos e seus hidrogênios característicos	27
Figura 4: Análise do Óleo de Palma por RMN- ¹ H em CDCl ₃ ; os sinais estão atribuídos na Fig. 3	28
Figura 5: Espectros de RMN- ¹ H em CDCl ₃ do OP, OPE e NOP	30
Figura 6: FT-IR do óleo de palma e do óleo de palma epoxidado, em KBr.....	30
Figura 7 - Ilustração de uma possível estrutura para o poliNOP mostrando grande impedimento estérico causado pelos grupos laterais triglicéricos.....	33
Figura 8: Amostra sintetizada com 80% de NOP após completa gelificação. A coloração característica proveniente do monômero NOP é mantida.....	34
Figura 9 - Ilustração do copolímero aleatório formado entre NOP e NBE. Em azul NBE após ROMP e os anéis restantes provenientes de ROMP do NOP	35
Figura 10 - Ilustração do copolímero poli(NOP- <i>co</i> -NBE)	35
Figura 11 - Representação de um material formado por NOP disperso numa matriz de polinorborneno.	36
Figura 12: MEVs de amostra sintetizada com 60% de NOP, apresentando morfologia contínua sem poros, apenas com marcas da criofratura.	36
Figura 13: Curvas de inchamento a 30 °C (esquerda) e inchamento máximo atingido em cada solvente (direita), para amostras com 60% de NOP e 750 olefina/catalisador	37
Figura 14 – Curvas de inchamento em clorofórmio a 30°C durante 48 horas. Detalhamento das amostras pode ser encontrado na Tabela X.	38
Figura 15: Foto de amostra D80 original (esquerda) e após 48 horas em clorofórmio (direita); 570% de aumento de massa.....	39
Figura 16 - RMN- ¹ H em CDCl ₃ da fração solúvel extraída da amostra A60. Setas destacam picos referentes a poliNBE (<i>cis</i> e <i>trans</i>) ⁶³ . Os sinais restantes atribuídos ao monômero NOP.....	39

Figura 17 - Representação de uma blenda polimérica formada entre poli(NOP-co-NBE) e poliNBE.....	40
Figura 18: TGAs (esquerda) e DTGs (direita) de amostras com diferentes teores de NOP (40, 60 e 80%) e mesma concentração de catalisador (razão molar olefina/catalisador = 500).....	41
Figura 19: TGAs (direita) e DTGs (esquerda) de amostras com mesmo teor de NOP e variada concentração de catalisador (razão molar olefina/catalisador A= 500; B=750, D=1500).....	42
Figura 20: TGAs (direita) e DTGs (esquerda) comparando uma das amostras com NOP não polimerizado e polinorborneno.....	42
Figura 21: Sinal adquirido durante a copolimerização na amostra A60, com intervalo médio de 26 segundos entre cada curva	44
Figura 22: Determinação do tempo de gelificação para a amostra A60.....	45
Figura 23 - Tempos de gelificação em função da razão molar olefina/catalisador (esquerda); dependência do coeficiente angular com o teor de NOP (direita).....	47
Figura 24 - Tempos de gelificação em função do teor de NOP (esquerda); dependência da constante exponencial com a razão molar olefina/catalisador (direita).....	47
Figura 25: Curvas obtidas por CPMG em diferentes tempos de reação para a amostra A80 (esquerda); Distribuições dos valores de T_2 , nos respectivos tempos, obtidas por ajustes multiexponenciais (direita).....	49
Figura 26: Distribuição de T_2 nas amostras com 40, 60 e 80% de NOP antes da copolimerização.....	50
Figura 27: Distribuição de T_2 nas amostras com 40 e 80% de NOP antes e depois da copolimerização.....	50

Lista de símbolos e abreviaturas

AcNBE – biciclo[2,2,1]hept-5-eno-2-carboxaldeído ou ácido-5-norborneno-2-carboxílico

CPMG – sequência de pulsos de radiofrequência proposta pelos pesquisadores Carr, Purcell, Meiboom e Gill

DTG – termogravimetria derivada

ILT – Transformada Inversa de Laplace

NBE – norborneno ou biciclo[2,2,1]hept-2-eno

NOP – norbornenil óleo de palma ou norborneno funcionalizado triglicerídeos do óleo de palma

OP – óleo de palma

OPE – óleo de palma epoxidado

Poli(NOP-*co*-NBE) – copolímero aleatório entre NOP e NBE

PoliNBE – polinorborneno

ROMP – ring-opening metathesis polymerization (polimerização via metátese por abertura de anel)

T₂ – tempo de relaxação transversal

TEA – trietilamina

TG – termogravimetria

Sumário

1	Introdução.....	12
1.1	Busca por fontes renováveis de matérias-primas	12
1.2	Óleos vegetais	13
1.3	Óleos vegetais no desenvolvimento de polímeros.....	15
1.4	ROMP	16
1.5	Proposta de trabalho	19
1.6	Objetivos	22
2	Parte experimental.....	23
2.1	Caracterização do óleo de palma.....	23
2.2	Produção de um novo monômero para ROMP	23
2.2.1	Epoxidação do óleo de palma.....	23
2.2.2	Funcionalização do norborneno	24
2.3	Polimerizações e copolimerizações.....	24
2.4	Testes de inchamento	25
2.5	Termogravimetria.....	25
2.6	Monitoramento das co-polimerizações através de RMN em baixo campo	26
3	Resultados e Discussão	27
3.1	Análise do óleo de palma	27
3.2	Caracterização dos produtos da rota de síntese do monômero	29
3.3	Polimerizações	31
3.4	Copolimerizações	33
3.4.1	Testes de inchamento	37
3.4.2	Termogravimetria.....	41
3.4.3	Estudo dos polímeros por RMN em baixo campo magnético	44
3.4.3.1	Determinação dos tempos de gelificação	45
3.4.3.2	Distribuição dos valores de T_2 : Ajuste multiexponencial.....	48
4	Conclusões	51
	Referências bibliográficas	53
	Apêndice A – Ressonância magnética nuclear no domínio do tempo: aplicação em química de polímeros.....	58

1 Introdução

1.1 Busca por fontes renováveis de matérias-primas

A preocupação com o uso excessivo de produtos derivados de petróleo tem direcionado diversos ramos da ciência para a busca de materiais alternativos desenvolvidos à base de fontes renováveis¹⁻⁵. Além de serem produzidas por controle do homem, características de biodegradabilidade e/ou biocompatibilidade também são fatores que influenciam nessa procura. Fontes alternativas de matéria-prima para a fabricação de produtos com valor agregado são de grande importância na economia de um país. Sendo o Brasil um país essencialmente agropecuário⁶, é de grande interesse nacional o desenvolvimento de novas tecnologias que explorem os recursos renováveis de origem agrícola disponíveis. Neste cenário, diversas frentes de pesquisa estão voltadas para a busca de processos e produtos alternativos aos já presentes no mercado. A pesquisa em catálise é um setor que tem tido grande desenvolvimento, onde processos cada vez mais eficientes, viáveis e ambientalmente corretos são pesquisados⁷.

Em geral, a exploração de uma nova classe de matéria-prima, requer inicialmente um grande esforço na direção da diminuição de custos de processamento. Desta forma, deve-se salientar o papel crucial da pesquisa no desenvolvimento de novas rotas sintéticas e novos processos que viabilizem técnica e economicamente a produção de materiais a partir de fontes alternativas e renováveis de matérias-primas. O anseio é fazer com que processos que inicialmente possuam apenas viabilidade técnica, possam atingir custos de produção competitivos.

Neste contexto, é de suma importância que a síntese e modificação de novos compostos ocorram de maneira eficiente, com alta produtividade e baixo custo de produção. Além disso, a preocupação global com meio ambiente impõe fatores nesta conta, como a geração de pouco ou nenhum resíduo, uso de substâncias atóxicas entre outros fatores, os quais são fundamentos da “Química Verde”⁸. Uma das grandes ferramentas na síntese de novos compostos, ou mesmo de novos métodos para produção de compostos já conhecidos é a catálise.

A catálise na área da Química consiste na utilização de uma substância, denominada catalisador, para aumentar a velocidade de uma reação sem alterar a energia livre de Gibbs da reação⁹, ou seja, obtêm-se os mesmos produtos a partir dos mesmos reagentes, porém através

de um novo mecanismo. Esse processo pode ocorrer das mais diversas formas, sendo classificado em dois grandes grupos, a catálise homogênea e a catálise heterogênea. Na catálise homogênea, o catalisador se dissolve no meio reacional, produzindo uma solução, o que faz com que o catalisador fique incorporado no produto na maioria das vezes, ou se recorre adicionalmente a processos de separação. Já na catálise heterogênea a ação do catalisador se dá em uma interface ou próxima a ela, sendo uma vantagem do processo heterogêneo a facilidade de separação entre o catalisador e os produtos¹⁰.

1.2 Óleos vegetais

Óleos vegetais são líquidos de composição complexa extraídos das mais inúmeras espécies de plantas, em geral de seus frutos ou sementes. De acordo com a planta de origem, cada óleo vegetal contém diversos tipos de componentes como carotenóides e esteróis, porém sua principal composição é representada por triglicerídeos e ácidos graxos^{1,2}. Estes também, por sua vez, variam de estrutura de acordo com a planta de origem do óleo.

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 oxirano (Figura 1).

Figura 1: Estrutura molecular de alguns ácidos graxos.

Já os triglicerídeos, como mostrado na Figura 2, podem ser descritos por três ácidos graxos esterificados a uma molécula de glicerol, por isso são também chamados triacilgliceróis.

Figura 2 - Estrutura básica de um triglicerídeo

Os óleos vegetais são extraídos, em geral, por prensagem dos frutos ou sementes de plantas oleaginosas, e em alguns casos é também aplicado calor para facilitar o processo. Esta energia aplicada, associada à presença de água pode causar a degradação dos triglicerídeos, principalmente por hidrólise, gerando diacilgliceróis, monoacilgliceróis e ácidos graxos¹ (Esquema 1). Este último é um dos grandes responsáveis pela acidez de um óleo vegetal, característica importante, por exemplo, na classificação de azeite de oliva¹¹.

Diversos são os óleos vegetais explorados comercialmente hoje, possuindo as mais diversas composições em ácidos graxos (Tabela 1) e, portanto as mais diversas propriedades e aplicações^{2,12}. Deve-se salientar que estes mesmos óleos são compostos por triglicerídeos e estes por sua vez são compostos sempre por três ácidos graxos que podem ser diferentes entre si, portanto quando se diz que a composição de ácidos graxos de um óleo é rica em ácido oléico, por exemplo, significa que em seus triglicerídeos, moléculas de ácido oléico estão ligadas ao glicerol.

Tabela 1: Composição graxa de alguns óleos vegetais²

Ácido graxo	Óleo de palma	Óleo de soja	Óleo de mamona	Óleo de girassol
Mirístico (14:0)	2,5	0,4		
Palmítico (16:0)	40,8	10,9	2	6,7
Esteárico (18:0)	3,6	3,2	1	4,5
Oléico (18:1)	45,2	24	6	21
Linoléico (18:2)	7,9	54,5	3	68
Linolênico (18:3)		6,9		
Ricínoléico (18:1 + OH)			87	
Saturados totais	46,9	14,7	4	11
Insaturados totais	53,1	85,3	96	89

O Brasil, sendo um país com grande atividade agrícola, possui um enorme território de cultivo, abrigando diversos tipos de climas e solos⁶. Dentre suas atividades agrícolas, uma que tem grande peso é a produção de óleos vegetais, o que graças à diversidade de climas, confere ao país condições ideais para o cultivo de diversas espécies de plantas oleaginosas. Nas regiões centrais e ao sul do país concentram-se lavouras destinadas à extração de óleo de soja e girassol; na região nordeste predomina o óleo de mamona e na região norte o óleo de palma¹². Dentre os citados, o óleo de palma diferencia-se pelo elevado teor de compostos saturados (Tabela 1), característica comum em óleos extraídos de plantas de regiões tropicais, que chegam a representar 50% em média dos ácidos graxos presentes no óleo.

Além de sua composição majoritária já citada, o óleo de palma também é rico em carotenóides, possuindo grandes quantidades de β -caroteno, o que lhe confere coloração intensa com absorção em 452 nm¹³. Mesmo com uma vasta área com potencial de cultivo no Brasil, o óleo de palma é pouco explorado pela indústria brasileira, possuindo apenas algumas aplicações pontuais na culinária, como aditivos em alimentos e cosméticos, assim como uma das possíveis fontes para produção de biodiesel^{12,14}.

1.3 Óleos vegetais no desenvolvimento de polímeros

No contexto de busca por fontes renováveis para desenvolvimento de novos materiais, óleos vegetais são fontes promissoras de compostos a serem transformados quimicamente através das mais diversas rotas de síntese^{1-5,15-23}. Sua versatilidade está no fato de que apesar da estrutura base destes compostos ser sempre triglicéridica, a variedade de ácidos graxos, como já tratada anteriormente é bastante ampla, permitindo diversos tipos de modificações químicas e, portanto a produção de diversos tipos de materiais. Além disso, por serem extraídos de plantas, podem ser prontamente produzidos através do aumento na área de cultivo, o que não ocorre quando se tratam de recursos não-renováveis como carvão mineral e petróleo. Atualmente, cerca de 15% de todo óleo vegetal produzido no mundo já é destinado à aplicações não alimentícias¹, como para produção de bicompostíveis e aditivos.

Além destas aplicações mencionadas, assim como algumas outras, que não demandam de grandes transformações químicas na estruturas dos triglicerídeos, existe uma diversidade de óleos vegetais que podem ser utilizados para obtenção de polímeros. Muitas pesquisas têm sido publicadas com respeito à síntese e modificações de materiais utilizando óleos vegetais das mais diversas²⁴⁻²⁹. Como ilustrado na Figura 2, triglicerídeos de óleos vegetais apresentam diversos grupos funcionais que podem ser sítios de polimerizações, pontos para

derivatizações ou que podem propiciar propriedades químicas e/ou físicas diferenciadas em um dado material de interesse.

Por exemplo, Larock e Kessler desenvolveram polímeros e copolímeros termorrígidos com variada dureza, principalmente a base de óleo de mamona, soja e linhaça^{16,18–21,30–33}. Meier explorou estes e outros óleos vegetais utilizando diversos métodos de reação, atuando desde a modificação química das moléculas de triglicerídeos até síntese de polímeros^{4,5,34}

1.4 ROMP

Com o desenvolvimento de métodos versáteis de polimerização e diminuição dos custos de produção, é inegável o papel que os polímeros adquiriram na produção de materiais destinados as mais diversas aplicações, desde simples embalagens plásticas até componentes automotivos³⁵. Possuem propriedades bastante maleáveis, que podem ser adequadas de acordo com a aplicação desejada. Um dos grandes avanços na produção de polímeros para fins comerciais foi o desenvolvimento dos catalisadores de Ziegler-Natta para produção de poliolefinas de maneira controlada e obtenção de produtos com propriedades diferenciadas. Um dos avanços deste tipo de mecanismo para produção de polímeros foi ausência de subprodutos, o que torna o processo mais “verde” e eventualmente mais barato, por não necessitar de remoção e destinação de subprodutos.

Além da catálise pelos compostos de Ziegler-Natta, diversos outros mecanismos de catálise existem para produção de polímeros, dentre eles a ROMP (*Ring Opening Metathesis Polymerization*)³⁶. A ROMP é a polimerização via metátese por abertura de anel, um tipo de reação de metátese específica para olefinas cíclicas.

A metátese de olefinas consiste em um rearranjo entre duas olefinas iniciais, dando origem a duas novas olefinas (Esquema 2)³⁷. Observa-se que este processo, apesar de ser termodinamicamente possível, é cineticamente lento, o que leva a necessidade do desenvolvimento de catalisadores para tornar o processo eficiente e mais rápido.

Esquema 2: Mecanismo simplificado da reação de metátese de olefinas

O mecanismo da metátese de olefinas, catalisada por um centro metálico, foi proposto em 1971 por Chauvin e Hérisson³⁸ e mais tarde, juntamente com o desenvolvimento dos catalisadores, foi tema do prêmio Nobel em Química no ano de 2005.

O mecanismo proposto para metátese de olefinas consiste em duas etapas principais: na primeira etapa, ocorre a coordenação de uma olefina em um centro metálico dotado de uma ligação metal-carbeno, isso ocorre com os elétrons π da olefinas se aproximando de maneira frontal ao metal, populando seus orbitais $d\sigma$ vazios; em seguida, através de retro-doação, os elétrons $d\pi$ do metal populam os orbitais p antiligantes da olefina, rompendo assim a ligação π , o que leva a formação de um intermediário denominado metalo-ciclo-butano. Na segunda etapa, o intermediário formado, sofre um rearranjo eletrônico e dois novos compostos são formados, uma nova olefina e um novo composto contendo a ligação metal-carbeno, o qual restabelece o ciclo, podendo ser atacado por uma nova olefina.

Para ROMP, o mecanismo é exatamente o mesmo, com a única diferença da olefina utilizada como substrato ser cíclica, o que faz com que ao final de um ciclo, a ligação metal-carbeno fique na extremidade da nova olefina produzida³⁶ (Esquema 3; Iniciação). Desta forma, ao invés de novas olefinas, a ROMP da origem à uma cadeia polimérica insaturada, ao contrário das polymerizações utilizadas industrialmente na produção de polietileno ou propilpropileno. Além disso, não são gerados subprodutos e os materiais produzidos são muito sensíveis às características do catalisador, como massa molar média e polidispersão. Assim como todo processo de polymerização, a ROMP pode ser dividida em três etapas: iniciação, propagação e terminação^[6] (Esquema 3).

Esquema 3: Etapas da ROMP

Na iniciação, ocorre o mesmo descrito para o mecanismo de metátese de olefinas, com coordenação da olefina ao centro metálico, formação do intermediário e rearranjo. Ao final desta etapa, tem-se a primeira unidade monomérica, com o sítio ativo contendo a ligação metal-carbeno na extremidade. Durante a propagação, novas olefinas cíclicas são adicionadas e ocorre o crescimento da cadeia polimérica, destacando que mantêm-se o sítio ativo na extremidade da cadeia, o que faz com que esta cresça enquanto houver substrato, caracterizando a ROMP como uma polimerização “viva”, do termo “*living polymerization*”. A terminação da reação ocorre com a adição de uma olefina acíclica, removendo assim o sítio ativo da extremidade da cadeia polimérica, interrompendo seu crescimento.

Além de se utilizar olefinas cíclicas neste tipo de reação, geralmente são empregadas moléculas altamente tensionadas, o que contribui com uma componente entálpica a favor da abertura do anel. Para isso, são aplicados compostos bicíclicos altamente tensionados, como exemplo o biciclo[2.2.1]hept-2-eno, também conhecido por norborneno (Esquema 4).

Desde o início das pesquisas com catalisadores para ROMP, diversos complexos de metais de transição já foram utilizados, desde os primeiros com tungstênio e ósmio até os mais recentes com rutênio^{36,39}. De forma geral, complexos de rutênio, bem representados pelos catalisadores de Grubbs, se mostraram melhores quanto à seletividade para olefinas. Devido aos bons resultados obtidos com os catalisadores de Grubbs, poucos grupos de pesquisa mantiveram suas investigações focadas na busca de novos e melhores catalisadores, sendo que a maioria se voltou para o estudo de novos monômeros. Mesmo assim, alguns grupos ainda estudam o tema devido ao alto custo destes catalisadores, o que é grande empecilho ao uso industrial.

No laboratório de Química Inorgânica e Analítica do Instituto de Química de São Carlos, diversos catalisadores ativos para ROMP já foram desenvolvidos, caracterizados e estudados⁴⁰⁻⁴². Cada um com suas particularidades, ou seja, vantagens e desvantagens.

1.5 Proposta de trabalho

Baseado neste cenário onde existe uma gama razoável de informações à respeito dos catalisadores, novos esforços tem sido direcionados no sentido do desenvolvimento de novos monômeros para a ROMP, e com isso obtenção de novos polímeros com novas propriedades. Esta frente de pesquisa tem ganho muita força, visto que os monômeros inicialmente aplicados em ROMP são hidrocarbonetos produzidos a partir do petróleo, e portanto derivados de matéria-prima não renovável.

Desta forma, assim como em outras áreas dentro e fora da Química, muitos pesquisadores, que trabalham com metátese de olefinas, também têm voltado seus olhos para a substituição gradativa de compostos derivados de petróleo por monômeros parcialmente provenientes de outras fontes de carbono. Para o desenvolvimento de monômeros para ROMP, dois fatores a respeito de olefinas cíclicas devem ser levados em conta: olefinas são sistemas deficientes em elétrons, sendo facilmente atacadas por centros metálicos ricos eletronicamente; e segundo, o fato de uma olefina ser cíclica, ou bicíclica, como no caso no norborneno, adiciona uma componente entálpica a favor do processo de abertura do anel, uma vez que uma molécula tensionada tende a possuir entalpia alta. Portanto, é necessário que novos monômeros a serem utilizados possuam, em sua estrutura molecular, uma olefina cíclica, ou preferencialmente bicíclica.

Como já descrito no item 1.3, de óleos vegetais têm sido investigados por diversos pesquisadores no desenvolvimento de materiais, explorando os mais diversos mecanismos de reação. Dentre as rotas adotadas para síntese de polímeros a partir de óleos vegetais, destaca-se a ROMP. Como monômeros aptos a ser aplicados na ROMP devem possuir em sua estrutura olefinas tensionadas, para produzir monômeros para ROMP a partir de óleos vegetais, deve-se incorporar olefinas cíclicas nos triglicerídeos ou ácidos graxos provenientes do óleo de interesse^{18-22,30-33}. A introdução destas olefinas cíclicas pode ser feito de diversas maneiras utilizando funções orgânicas presentes na estrutura dos triglicerídeos, como insaturações, hidroxilas ou grupos oxirano (Esquemas 5 e 6)^{21,43}. A estrutura do monômero resultante será dependente do tipo de óleo utilizado e do método de funcionalização.

Esquema 5: Exemplo de síntese de monômero para ROMP a partir de substituinte OH: um cloreto de ácido na olefina bicíclica reage com o grupo OH do triglicerídeo

Esquema 6: Exemplo de síntese de monômero para ROMP a partir de uma insaturação: na primeira etapa é epoxidada a insaturação do triglicerídeo, para, na segunda etapa, a função epóxido reagir com a carboxila da olefina bicíclica

As rotas de síntese ilustradas nos Esquemas 5 e 6 foram utilizadas pelos pesquisadores Larock, Kessler e Meier, citados acima, na obtenção de monômeros para ROMP e seus respectivos polímeros (Esquema 7). Deve ser observado que durante as insaturações retidas na cadeia polimérica durante a ROMP pode propiciar ao polímero resultante características diferentes daquelas de polímeros obtidos através de polymerizações vinílicas, onde a insaturação da olefina polimerizada é consumida⁴⁴. Nas insaturações ao longo da cadeia polimérica podem ser introduzidos grupos funcionais de interesse, ou ainda hidrogenação parcial das mesmas. Com o uso de olefinas bicíclicas, a cadeia polimérica é constituída por anéis de hidrocarbonetos que podem render características físicas de interesse.

Como pode ser observado no Esquema 7, mesmo adicionando estruturas à olefina a ser polimerizada, a cadeia polimérica produzida continua a ser essencialmente a mesma, havendo apenas agora a presença de grupos laterais, como triglicerídeos no caso. Esta é uma das grandes vantagens da ROMP de monômeros a partir de óleos vegetais, independente do

óleo que seja utilizado e de suas condições, desde que se introduza olefinas cíclicas em seus triglicerídeos, a obtenção do polímero será possível.

Esquema 7: a) Ilustração da primeira etapa da ROMP de uma olefina funcionalizada com um triglicerídeo: ataque da olefina à ligação metalo-carbeno ($M=CHR$) seguida de rearranjo e recuperação da ligação metalo-carbeno; b) representação da unidade mínima do polímero

Devido à necessidade de grupos funcionais nos triglicerídeos para introdução das olefinas cíclicas, foi bastante razoável que se explorassem óleos com alto teor de insaturados (ou de hidroxilas, no caso de óleo de mamona) a fim de que houvesse vários pontos reativos às funcionalizações desejadas. Desta forma, todos os trabalhos citados anteriormente, conduzidos por diversos pesquisadores, exploraram óleos vegetais com alto teor de insaturados, 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 considerados de baixo teor de insaturados, como exemplo o óleo de palma, babaçu, ou coco, bastante produzidos em regiões tropicais pelo mundo, como no Brasil^{12,45}.

Neste âmbito, o óleo de palma foi identificado como possuindo grande potencial de exploração na síntese de polímeros. Além de ser um óleo de baixo teor de insaturados, contendo cerca de 50% de insaturados, contra cerca de 90% nos óleos comumente explorados², é muito produzido nos estados do Pará e Amazonas no Brasil^{12,46}. À 25 °C o óleo de palma separa-se em duas fases, sendo a fase inferior semi-sólida conhecida por estearina e a fase superior líquida, chamada oleína⁴⁷. Na fase superior concentram-se triglicerídeos contendo ácidos graxos insaturados e na fase inferior triglicerídeos saturados.

Optou-se pela pesquisa com óleo de palma devido ao fato de que o mesmo possui uma exploração muito abaixo de seu total potencial de cultivo no Brasil¹². Logo, busca-se agregar valor ao óleo de palma, uma vez que o baixo teor de insaturações torna o óleo menos valorizado.

Como já observado por pesquisadores citados anteriormente, em geral polímeros obtidos via ROMP a partir de triglicerídeos são termorrígidos, apresentando, portanto insolubilidade e infusibilidade⁴⁸. Este fator limita as formas de análises, adotadas para caracterização destes materiais, a técnicas de análise no estado sólido. Uma das técnicas disponíveis para análise de sólidos e especialmente útil em química de polímeros é a Ressonância Magnética Nuclear no domínio do tempo, na qual são analisados principalmente fenômenos de relaxação. Nesta pesquisa esta técnica foi utilizada tanto no monitoramento das polimerizações^{49,50} como na caracterização dos polímeros produzidos.

1.6 Objetivos

- Sintetizar um monômero para ROMP utilizando o óleo de palma.
- Produzir polímeros a partir do monômero desenvolvido.
- Monitorar as reações de ROMP utilizando RMN em baixo campo magnético.

2 Parte experimental

2.1 Caracterização do óleo de palma

Foi utilizado óleo de palma (OP) comercial no desenvolvimento deste trabalho, sendo que durante todo o período o óleo foi estocado em frasco âmbar em ambiente fechado e arejado. Sua caracterização foi feita utilizando a técnica de RMN-¹H (Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio) de acordo com metodologia descrita na literatura⁵¹, a qual consiste na diferenciação e quantificação de resíduos de ácidos graxos nos triglicerídeos de acordo com deslocamentos químicos característicos de cada um. O OP, à temperatura de 25 °C apresenta separação de duas fases por simples decantação, sendo que foi caracterizada e utilizada nesse trabalho a fase superior menos densa (oleína). Todas as análises foram feitas utilizando clorofórmio deuterado (Sigma Aldrich) como solvente. O equipamento utilizado foi um espectrômetro de ressonância magnética nuclear 400 MHz Agilent Technologies.

2.2 Produção de um novo monômero para ROMP

A rota de síntese adotada para síntese do monômero para ROMP utilizando o OP já é conhecida e aplicada por pesquisadores na síntese de monômeros a partir de outros óleos, sendo suas etapas já bem estabelecidas e otimizadas. Consiste na epoxidação das insaturações presentes no óleo, seguido de utilização deste produto para funcionalizar uma olefina cíclica contendo grupo carboxila (Esquema 6).

2.2.1 Epoxidação do óleo de palma

O OP foi epoxidado utilizando o ácido perfórmico gerado *in-situ* (Esquema 6; 1ª etapa). As quantidades empregadas na reação mantiveram a proporção molar de 20/2/1 de peróxido de hidrogênio/ ácido fórmico/ insaturação^{43,52}. Para isso, 20 g de OP foram adicionados a um balão de duas vias em agitação magnética acoplado a um sistema de refluxo. Em seguida foram adicionados 4 mL de ácido fórmico (Synth, 85%). Após isso, com a ajuda de um funil de adição, 100 mL de peróxido de hidrogênio (Synth, 30%) foram adicionados gota a gota. O sistema foi mantido em banho de gelo até a completa adição do peróxido. Após adição de todo o peróxido de hidrogênio, o sistema reacional foi mantido a 60°C durante 4 horas. Ao final, a mistura reacional foi transferida para um funil de separação, e a fase orgânica contendo o óleo de palma epoxidado (OPE) foi lavada com água destilada. A água residual contida no produto foi removida em baixa pressão utilizando um roto-evaporador, rendendo ao final 18 g de OPE. O OPE produzido, além de caracterizado por

RMN-¹H e FT-IR, foi também titulado com solução acética de ácido bromídrico 0,1 mol.L⁻¹; cristal violeta foi utilizado como indicador⁵³.

2.2.2 Funcionalização do norborneno

15 g do OPE foram adicionados a um balão de duas vias com agitação e sistema de refluxo. Após isso, foram adicionados 4,4 g de ácido-5-norborneno-2-carboxílico (AcNBE) (Aldrich, predominantemente endo) e 77 µL de trietilamina (TEA) (Sigma-Aldrich) (Esquema 6; 2ª etapa). A quantidade de AcNBE foi utilizada em estequiometria 1:1 em relação aos anéis oxiranos presentes no OPE e a TEA foi mantida na fração molar de $8,5 \cdot 10^{-3}$. A reação foi mantida a 160 °C acoplada a um sistema de refluxo por 24 horas⁴³. Após isso, a mistura reacional foi agitada com 350 mL de uma solução de Na₂CO₃ 5% por 12 horas a 25 °C para converter AcNBE não funcionalizado em seu correspondente sal carboxilato²¹. Em seguida, o éster formado, norbornenil - óleo de palma (NOP), foi extraído com 50 mL de acetato de etila, o qual foi removido em baixa pressão no rota-evaporador, levando à obtenção de 22 g de um líquido viscoso marrom.

2.3 Polimerizações e copolimerizações

As polimerizações e copolimerizações foram realizadas sob catálise do catalisador de Grubbs de segunda geração (Aldrich). Foi utilizado em todos os casos 1 mL de clorofórmio (Panreac, HPLC) para cada 1 g de monômero, sendo as reações feitas em atmosfera aberta.

Nas polimerizações foi utilizado 1000 mg de NOP, variando a massa de catalisador de modo que experimentos com variadas razões molar olefina:catalisador fossem executados. Para isso foram realizadas polimerizações com razões molares olefina:catalisador de 500, 1000, 1500 e 2000.

As polimerizações foram realizadas de acordo com procedimento descrito na literatura^{21,22}. Em um balão de vidro de fundo redondo foi adicionado o monômero, o solvente e o catalisador. A mistura foi agitada manualmente até completa homogeneização e aquecida a 65 °C durante 1 hora e após isso 150 °C por 3 horas.

As copolimerizações foram realizadas utilizando NOP e norborneno (NBE). Nestes casos, as copolimerizações foram conduzidas a 30 °C devido ao fato de que o aumento nas quantidades de NBE torna a reação muito exotérmica e condições brandas de temperatura foram necessárias para que o controle da reação fosse mantido. Foram feitas copolimerizações a partir de misturas NOP/NBE com NOP variando de 20 a 90%, explorando as razões

olefina:catalisador de 500, 750, 1500, 3000 e 7500. Nestas amostras, inicialmente não foi fixado tempo de reação, sendo apenas avaliada a capacidade de gelificação de cada amostra, isto é, se eram obtidos sólidos ou líquidos viscosos.

2.4 Testes de inchamento

A grande maioria dos polímeros obtidos a partir de óleos vegetais documentados na literatura são insolúveis e infusíveis, o que os caracteriza como termorrígidos⁴⁸. Materiais insolúveis frequentemente são sujeitos a testes de inchamento, nos quais é monitorado o aumento de massa do material em função do tempo de exposição a um determinado solvente^{54,55}. Utilizando os valores de parâmetro de solubilidade de Hildebrand⁵⁶, foi selecionada uma gama de solventes a fim de se determinar o poder de inchamento de cada um dos materiais obtidos, assim como atestar sua insolubilidade. Foram utilizados heptano (Mallinckrodt), ciclo-hexano (Mallinckrodt), tolueno (Mallinckrodt), clorofórmio (Panreac), acetona (Panreac), ácido acético (Quemis) e dimetilformamida (Quimesp).

Todos os testes de inchamento foram realizados sob temperatura de 30 °C e em triplicata, sendo que em cada amostra, as dimensões e massas iniciais foram mantidas aproximadamente iguais. Cada vez que uma amostra era retirada do solvente para pesagem, era secada levemente, com o auxílio de papel absorvente, para retirada de excesso de solvente e pesada rapidamente para evitar perda de solvente por evaporação no caso de solventes muito voláteis. Durante o manuseio das amostras, tomou-se o cuidado de não pressioná-la, evitando assim saída de solvente. O monitoramento de amostras com mesma composição em diferentes solventes tem por objetivo determinar o parâmetro de solubilidade do material.

Após determinação do solvente com maior poder de inchamento, utilizando amostras sintetizadas com 60% de NOP e razão molar olefina/catalisador de 750, novos testes de inchamento foram realizados com amostras de diferentes composições e concentrações de catalisador. Frações solúveis extraídas das amostras foram analisadas através de RMN-¹H.

2.5 Termogravimetria

Os materiais produzidos foram analisados em um equipamento de termogravimetria Shimadzu TGA-50. Foi utilizada atmosfera de nitrogênio, num fluxo de 20 mL.min⁻¹. A razão de aquecimento, em todos os casos, foi de 10 °C.min⁻¹. As análises realizadas neste equipamento foram feitas em parceria com o Prof. Dr. José Luiz Silva e Sá, docente da Universidade Estadual do Piauí, campus de Teresina.

2.6 Monitoramento das co-polimerizações através de RMN em baixo campo

Devido à variação de viscosidade que acompanha reações de polimerização, foi utilizada a técnica de RMN em baixo campo magnético para monitoramento das reações^{49,50}. Isso pode ser feito devido ao fato de que variação de viscosidade influencia nos mecanismos de relaxação dos spins nucleares, produzindo, entre outros fenômenos, variações nos valores de tempos de relaxação transversais, T_2 ^{57,58}.

Para obtenção dos valores de T_2 durante as reações de co-polimerização, foi feita aquisição de sinais utilizando a sequência de pulsos de CPMG, a qual elimina efeitos de não-homogeneidade de campo magnético e de calibração de pulsos, obtendo valores bastante precisos de T_2 ^{57,59}.

Os monômeros e solvente foram introduzidos em tubo de RMN de 10 mm de diâmetro, foram em todos casos utilizados 500 mg de monômeros e 500 μ L de clorofórmio deuterado (Sigma Aldrich). Após isso, o tubo foi introduzido no equipamento e deixado por 10 minutos antes da adição do catalisador para atingir o equilíbrio térmico, que no caso foi de 30 °C para todas as reações. Estas quantidades de amostra foram utilizadas por preencherem o tubo de RMN até a altura ideal para realização das medidas de acordo com calibração do equipamento. Foi utilizado solvente deuterado a fim de se obter sinais apenas referentes aos hidrogênios dos monômeros. Foram adquiridas curvas de decaimento de sinal em até 7,5 segundos com duas médias, com tempo entre os ecos de 0,25 ms (30 mil pontos). O tempo entre uma curva e outra foi mantido o mínimo possível, 0,1 s, uma vez que após o tempo de aquisição utilizado, o sinal já havia decaído completamente.

As medidas foram feitas em um equipamento de Ressonância Magnética Nuclear de baixo campo magnético (0,5 Tesla; 20MHz), modelo Bruker Minispec mq20. As análises realizadas neste equipamento, assim como as interpretações dos dados obtidos, foram feitas em parceria com o Prof. Dr. Eduardo Ribeiro de Azevêdo, docente do Departamento de Física e Ciência Interdisciplinar do Instituto de Física de São Carlos/USP.

3 Resultados e Discussão

3.1 Análise do óleo de palma

A metodologia adotada⁵¹ consiste na diferenciação de ácidos graxos de acordo com sinais característicos de cada um. É necessário que seja usado entre um experimento e outro, um tempo suficiente para que haja relaxação total dos spins nucleares, desta forma poderá ser admitido que a área sob os sinais observados seja proporcional ao número de hidrogênio que os representa, o que também é denominado como “RMN quantitativo”. Esta é uma técnica muito mais simples de ser realizada, em caso de disposição do equipamento adequado, visto que não necessita de grande preparo de amostra. Sua única limitação é que não diferencia cadeias saturadas, agrupando-as em um único bloco (Figura 3). Não há grandes problemas associado a este fato neste caso, uma vez que a fração saturada do óleo de palma não é muito complexa, possuindo ácido palmítico como componente majoritário (cerca de 90% da fração saturada) (Tabela 1).

Figura 3: Representação de estruturas comuns em ácido graxos e seus hidrogênios característicos

De acordo com Figura 3, alguns ácidos graxos comuns em óleos vegetais possuem hidrogênio com deslocamentos químicos específicos. Ao se analisar o ácido linolênico, observa-se que o mesmo possui os hidrogênios “E”, não encontrados nos outros ácidos graxos, portanto comparando com integral sobre as áreas dos sinais referentes aos hidrogênios “α”, obtêm-se seu teor. Repetindo o processo para o ácido linoléico, observam-se especificamente os hidrogênios “A”, porém os mesmo também estão presentes no ácido linolênico. Determina-se neste caso o teor de ácido linoléico pela sua comparação com os hidrogênios α e descontando da quantidade já contabilizada de ácido linolênico. O mesmo procedimento se aplica aos hidrogênios “C” do ácido oléico, descontando o teor dos ácidos

linoléico e linolênico. Também para os ácidos graxos saturados utilizam-se os hidrogênios “B”, descontando-se o teor dos ácidos graxos insaturados.

Figura 4: Análise do Óleo de Palma por RMN-¹H em CDCl₃; os sinais estão atribuídos na Fig. 3

De acordo com a Figura 4, a baixíssima área sob o sinal E, que representa o ácido linolênico, confirma a existência do mesmo no OP, porém em quantidades mínimas. Considerando que a cada triglicerídeo o sinal α corresponde a 4 hidrogênios, se o óleo fosse composto unicamente por ácido linoléico, a cada triglicerídeo o sinal “A” corresponderia a 6 hidrogênios (3 ácidos linoléicos), portanto $(0,75/6) = 12,5\%$. Repetindo para o ácido oléico, de acordo com os hidrogênios “C” seu valor máximo de hidrogênios seria 12, portanto $(7,34/12) = 61,1\%$. Descontando o teor de ácido linoléico que também possui os hidrogênios “C”, chega-se a um valor de 48,6%. Para os ácidos graxos saturados restantes, os hidrogênios “B” deveriam atingir um valor de 6, portanto $(7,04/6) = 117\%$. Descontando ácido oléico e linoleico, tem-se o valor de 56,2% de saturados. Os valores obtidos estão listados na Tabela 2.

Tabela 2: Composição do óleo de palma utilizado, obtida por RMN-¹H.

Ácido Graxo	Composição ^{ab} relativa aos hidrogênios α (Figs. 3 e 4)	Composição ^{ab} normalizada	Composição ^b na literatura ^[1]
Linoleico (18:2)	12,5%	10,6%	7,9%
Oleico (18:1)	48,6%	41,5%	45,2%
Saturados (palmítico)	56,2%	47,9%	46,9%
Total	117%	100%	100%

^aValores determinados para oleína. Teor de insaturados 35% menor na estearina

^bComposição em porcentagem molar

Como as integrais dos sinais são sempre em relação aos hidrogênios α , surge um fator a ser considerado, porém que confere ao método utilizado o levantamento de uma informação adicional. Ao se determinar as porcentagens molares de cada ácido graxo em relação aos hidrogênios “ α ”, surge uma somatória superior a 100%. Este valor extra representa ácidos graxos que não estão na forma de triglicerídeos, mas sim de ácidos graxos livres propriamente ditos⁵¹. Portanto, diante dos valores obtidos, o OP utilizado neste trabalho possui aproximadamente 15% de ácidos graxos livres (17,3/117). A presença de ácidos graxos livres, como já citado anteriormente, pode ser decorrente do processo de extração do óleo ou mesmo de degradação durante o acondicionamento¹.

Com estes valores obtidos, chega-se a uma massa molar média por triglicerídeo utilizando uma média ponderada entre seus componentes (Eq. 3), resultando um valor de 847,5 g.mol⁻¹.

$$M_{trglic} = [(M_{ác.palmitico} * 0,479 + M_{ác.oléico} * 0,415 + M_{ác.linoléico} * 0,106) * 3] + 38 \quad (\text{Equação 3})$$

onde M são valores de massas molares e o fator 38 representa o aumento de massa molar decorrente da estrutura do glicerol esterificada aos ácidos graxos, de acordo com a Fig. 2.

Os valores obtidos também permitem o cálculo do teor de insaturações, [(2*0,106+1*41,5)*3], chegando a um valor médio de 1,88 insaturações por triglicerídeo.

3.2 Caracterização dos produtos da rota de síntese do monômero

A reação de epoxidação converte insaturações presente nas cadeias carbônicas do OP em anéis oxirano (Esquema 6; 1ª etapa). Desta forma os sinais em 5,35, 2,80, e 2,00 ppm que representam hidrogênios olefínicos, inter-olefínicos e α -olefínicos, respectivamente, diminuem, dando lugar aos sinais em 2,90-3,10 e 1,50 ppm, que representam, respectivamente, hidrogênios oxirânicos e α -oxirânicos no OPE (Figura 5).

Estes dados são corroborados por medidas de FT-IR que indicaram a diminuição de uma banda em 700 cm⁻¹ referente a vibrações de insaturações, do tipo cis, e surgimento de outra em 840 cm⁻¹ referente a vibrações de baixa intensidade dos anéis oxirano (Figura 6). Observa-se também desaparecimento de uma banda em 3003 cm⁻¹ referente a estiramentos C=C. A banda que permanece em 700 cm⁻¹ não é atribuída a insaturações não epoxidadas, mas sim a vibrações metilênicas (-CH₂-) fora do plano que eram sobrepostas.

Figura 5: Espectros de RMN-¹H em CDCl₃ do óleo de palma (OP), óleo de palma epoxidado (OPE) e norbornenil óleo de palma (NOP)

Figura 6: FT-IR do óleo de palma e do óleo de palma epoxidado, em KBr

A integral da área dos sinais nos espectros de RMN-¹H e a titulação dos anéis oxirano com solução de HBr/HAc sugerem a presença de um número médio de 1,77 anéis oxirano por unidade de triglicerídeo. Considerando que o OP utilizado possui 1,88 insaturações por triglicerídeo, obtém-se o rendimento de 94%.

A funcionalização do AcNBE ocorre através de reação com os anéis oxirano do OPE, produzindo uma ligação do tipo éster (Esquema 6; 2^a etapa). O produto formado, NOP, possui dois sinais característicos que possibilitam sua detecção e quantificação por RMN-¹H. Após a reação são formados os sinais em ~4,8 ppm e ~3,6 ppm (Figura 5), referentes ao hidrogênio ligado ao carbono em que ocorre a funcionalização e ao hidrogênio adjacente à hidroxila

lateral, proveniente da abertura do anel oxirano. A integral dos sinais obtidos e titulação dos anéis oxirano residuais sugerem a ligação de 1,0 molécula de AcNBE por unidade de triglicerídeo. Os anéis oxirano residuais permanecem na estrutura do monômero produzido, podendo ser eventualmente degradados em meio ácido⁶⁰, gerando duas hidroxilas (Esquema 8).

Considerando que o OPE utilizado possui 1,77 anéis oxirano por triglicerídeo, obtém-se o rendimento de 56% na reação de funcionalização no AcNBE. A partir dos dados obtidos, foi possível estimar a massa molar no monômero obtido, NOP. Para isso considera-se a quantidade de anéis oxirano formados (1,77) e AcNBE incorporados (1,00) por triglicerídeo, obtendo-se o valor médio da massa molar do NOP de 1013 g.mol⁻¹.

3.3 Polimerizações

Utilizando o valor médio de massa molar do monômero NOP (1013 g.mol⁻¹) e o valor de massa molar do catalisador de Grubbs de segunda geração (849 g.mol⁻¹), foram realizadas reações de polimerização com diferentes razões molares olefina/catalisador. Os experimentos realizados estão detalhados na Tabela 3, sendo que foram feitos com quantidades fixas de monômero, variando apenas a massa de catalisador. Deve ser observado que nestes experimentos a razão olefina/catalisador também pode ser considerada como razão NOP/catalisador, uma vez que cada mol de NOP possui aproximadamente um mol de olefinas cíclicas, proveniente do AcNBE inserido em sua estrutura.

Tabela 3: Quantidades de NOP e catalisador empregadas nas polimerizações

Razão molar olefina/catalisador	500	1000	1500	2000
Massa de NOP (mg)	1000	1000	1000	1000
Massa de catalisador (mg)	1,68	0,84	0,56	0,42

Obs: estes cálculos foram realizados considerando a presença de 1,0 olefina cíclica por unidade de NOP

Nestes experimentos não foram observadas mudanças físicas ou químicas nas misturas reacionais. Não houve variação de viscosidade aparente e análises de RMN-¹H não mostraram

modificações antes e depois dos experimentos. Era esperado que ao sofrer ROMP, as olefinas ligadas às unidades NOP fossem abertas, o que modificaria o deslocamento químico dos hidrogênios olefínicos^{61,62} como ilustrado no Esquema 9.

Esquema 9: Deslocamentos químicos aproximados dos hidrogênios olefínicos no norborneno, *trans*-polinorborneno e *cis*-polinorborneno⁶¹⁻⁶³

Diante destes resultados, maiores tempo de reação foram empregados, além de maiores concentrações de catalisador, sendo que em todos os casos não foi obtido o homopolímero esperado, tipo poli(NOP).

Como citado no item 1.5, polímeros a partir de monômeros similares já foram obtidos nas mesmas condições²¹. Porém, em todos os casos já relatados na literatura, os monômeros possuíam mais de duas olefinas cíclicas por unidade de triglicerídeo. O fato de que a olefina cíclica, que define unidades monoméricas, ter como substituinte uma unidade de triglicerídeo, gera um grande impedimento estérico à polimerização. A Figura 7 faz uma tentativa de ilustrar esse fato.

Considerando que a ROMP é intrinsecamente sensível a orientação espacial da olefina perante o catalisador³⁶, isso dificulta o acesso do centro ativo à olefina. Ainda assim, nos estudos que obtiveram homopolímeros, é provável que o maior número de olefinas cíclicas por unidade monomérica possibilite intercrossamentos aleatórios, permitindo que ao menos oligômeros sejam produzidos, o que já seria suficiente para gelificação da solução inicial devido ao aumento da massa molar.

Desta forma, a obtenção de homopolímeros ainda não foi possível. A revisão no procedimento de síntese para aumento no número de moléculas de AcNBE por unidade de triglicerídeo será realizada.

Figura 7 - Ilustração de uma possível estrutura para o poliNOP mostrando grande impedimento estérico causado pelos grupos laterais triglicéricos

3.4 Copolimerizações

Considerando que o fator que impossibilita a formação de poliNOP fosse impedimento estérico devido ao difícil acondicionamento dos grupos laterais triglicéricos próximos uns aos outros, dificultando também a ação do catalisador em incorporar novas unidades NOP, foram realizadas sínteses na presença de norborneno (NBE) não funcionalizado como co-monômero. Nesse caso, o NBE atuaria como espaçador entre as unidades de NOP.

Foram então realizadas copolimerizações entre NOP e NBE de acordo com as combinações NOP/NBE, assim como as razões monômero/catalisador, detalhadas na Tabela 4. Também na Tabela 4, é apresentado o aspecto visual de cada material obtido, como será descrito a seguir. Nos experimento envolvendo misturas de NOP e NBE, as razões olefina/catalisador não são apenas em relação ao NOP, como no caso das polimerizações, mas sim em relação às duas olefinas utilizadas (NOP e NBE).

Foi observada a produção de materiais com diversas propriedades, variando a velocidade de reação e rigidez dos produtos de acordo com teor de NOP e concentração de catalisador. Com 20% de NOP (e 80% de NBE), para todas as concentrações de catalisador, a reação decorreu de forma muito rápida e exotérmica, resultando em materiais muito rígidos, quebradiços e com bolhas. Isso pode ser esperado pela reatividade do tipo de catalisador empregado frente ao monômero tensionado e sem impedimento estérico (NBE).

Tabela 4 - Mapeamento das condições de copolimerização

		Razão molar olefina/catalisador					
		500	750	1500	3000	7500	
Composição monomérica (% massa)	20% NOP 80% NBE (44,7)*	X	X	X	X	X	↑ R I G I D E Z
	40% NOP 60% NBE (16,8)*	Y	Y	Y	Y	Y	
	60% NOP 40% NBE (7,4)*	Y	Y	Y	Y	Y	
	80% NOP 20% NBE (2,8)*	Y	Y	Y	Z	Z	
	90% NOP 10% NBE (1,2)*	Z	Z	Z	Z	Z	
		← R I G I D E Z					
X: reação descontrolada com produto sólido, porém com bolhas (solvente entrou em ebulição) Y: reação branda e produto sólido Z: reação muita lenta e/ou produto parcialmente líquido viscoso.							

*Razão molar NBE/NOP

Com alta porcentagem de NOP (80 e 90%), obteve-se material viscoso. Pode ser associado que poucas unidades de polímeros ou oligômeros foram obtidas. Deve ser lembrado que poliNOP não foi obtido em experimentos anteriores. Já com 40 a 60% de NOP, as reações de polimerização produziram materiais totalmente gelificados, sendo sólidos borrachosos⁹. Isso ocorreu também quando se utilizou 80% de NOP e maiores concentrações de catalisador, como ilustrado na Figura 8. A coloração, que sugere futuros estudos com fotodegradação, é proveniente do monômero NOP, já que o poliNBE é branco. Todos os outros monômeros similares sintetizados a partir de óleos vegetais apresentam coloração semelhante¹⁸.

Figura 8: Amostra sintetizada com 80% de NOP após completa gelificação. A coloração característica proveniente do monômero NOP é mantida.

Em todas as amostras contendo combinações NOP/NBE houve mudanças visuais, sejam elas aumento de viscosidade ou mesmo gelificação total. Estes resultados levaram a atribuir ao co-monômero, NBE, a função de espaçador na cadeia polimérica, como representado na Figura 9.

Figura 9 - Ilustração do copolímero aleatório formado entre NOP e NBE. Em azul NBE após ROMP e os anéis restantes provenientes de ROMP do NOP

Agindo como espaçador, NBE permite que haja espaço suficiente entre as unidades NOP para que a cadeia polimérica seja construída (Figura 10). As amostras que mostraram gelificação total foram aquelas obtidas a partir de misturas contendo pelo menos 20% de NBE, sendo que nas mesmas a proporção molar NBE/NOP foi de aproximadamente 2,8. Isso mostra que existe um valor mínimo necessário de NBE para que seja possível a obtenção de polímeros a partir de NOP. Mesmo nos materiais com apenas 10% de NBE, apesar de não ter sido observada gelificação, houve substancial aumento de viscosidade, o que pode estar ligado à produção de oligômeros, onde cadeias possuem massa molar baixa o suficiente para manter a fluidez do material produzido.

Figura 10 - Ilustração do copolímero poli(NOP-co-NBE)

Utilizando os resultados da Tabela 4, foi selecionada uma coleção de amostras consideradas ideais, identificadas pela letra “Y” para continuidade dos estudos.

Comparando a estrutura do NOP e do NBE, e a reatividade de cada um isoladamente frente ao catalisador utilizado (NOP não reage e NBE reage de maneira vigorosa), seria possível que os materiais produzidos fossem apenas compostos por NOP disperso numa matriz polimérica de polinorborneno (poliNBE), como representado na Figura 11.

Figura 11 - Representação de um material formado por NOP disperso numa matriz de polinorborneno.

Um indício de que os materiais produzidos não se tratam apenas de moléculas de NOP dispersas numa matriz de poliNBE é a morfologia apresentada quando se submete amostras destes a microscopia eletrônica de varredura (MEV). De acordo com dados já publicados, poliNBE apresenta como morfologia uma rede tridimensional porosa⁶⁴, diferente de todas as amostras analisadas, que mostram um padrão contínuo sem poros (Figura 12).

Figura 12: MEVs de amostra sintetizada com 60% de NOP, apresentando morfologia contínua sem poros, apenas com marcas da criofratura.

Além da morfologia diferenciada, a possibilidade de apenas poliNBE ter sido produzido foi considerada improvável devido ao fato de que todos os materiais sólidos obtidos (Tabela 4; amostras assinaladas com “Y”) foram insolúveis em clorofórmio, que é o solvente utilizado comumente para solubilização de poliNBE⁶⁴. A partir destas informações foram realizados testes de inchamento a fim de avaliar de maneira sistemática a insolubilidade dos polímeros numa gama de solventes de variado parâmetro de solubilidade de Hildebrand.

3.4.1 Testes de inchamento

A determinação do melhor solvente, isto é, o solvente com maior poder de inchamento das amostras, foi feita utilizando solventes com parâmetro de solubilidade variando de 7,4 a 12,14⁵⁶. A Figura 13 (esquerda) mostra o perfil de inchamento em função do tempo e a Figura 13 (direita) o máximo de inchamento de acordo com o parâmetro de solubilidade de cada solvente utilizado.

Figura 13: Curvas de inchamento a 30 °C (esquerda) e inchamento máximo atingido em cada solvente (direita), para amostras com 60% de NOP e 750 olefina/catalisador

Como observado na Figura 13, em todos os ensaios foram observadas as estabilizações das massas das amostras a partir de 2 a 3 horas. Todas mostram um inchamento máximo, que comprova a insolubilidade dos materiais nos solventes testados. As amostras foram monitoradas durante 48 horas, período de tempo suficiente para que o ganho de massa cessasse em todas. Clorofórmio foi determinado como o melhor solvente para os testes de inchamento, com parâmetro de solubilidade de 9,21, sendo, portanto o valor mais próximo como parâmetro de solubilidade dos materiais testados. Outro fato a se observar é 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.

Além dos testes de inchamento, amostras dos polímeros também foram mantidas em outros solventes por até 2 dias, mantendo-se insolúveis. Nestes testes, foram utilizados água (25 e 80 °C), dimetilsulfóxido (25 e 80 °C), acetonitrila e etanol.

Utilizando clorofórmio, foram realizados novos testes de inchamento com amostras de diferentes teores de NOP e concentrações de catalisador (Tabela 5 e Figura 14):

Tabela 5 - Detalhamento das amostras submetidas a testes de inchamento em clorofórmio

	Razão molar monômero/catalisador		
	500	750	1500
40% NPO	A40		D4
60% NPO	A60	B60	D60
80% NPO	A80		D8

Figura 14 – Curvas de inchamento em clorofórmio a 30°C durante 48 horas. Detalhamento das amostras pode ser encontrado na Tabela X.

Dentre as amostras analisadas houve inchamento de 400 a 1000% (Figura 15) aproximadamente, variando estes valores principalmente em função da composição monomérica utilizada, isto é, teor de NOP. Em geral, amostras com menos NOP incham mais em contato com o solvente, como observado quando comparadas as amostras A40 e D40 com A80 e D80. A concentração de catalisador utilizada na síntese de cada peça não mostrou ter grande influência na microestrutura dos materiais formados, o que se evidencia quando comparadas as curvas referentes às amostras A60, B60 e D60. Estas amostras possuem mesma composição, porém com diferentes concentrações de catalisador. O perfil observado foi bastante similar para estas três amostras.

Figura 15: Foto de amostra D80 original (esquerda) e após 48 horas em clorofórmio (direita); 570% de aumento de massa

Após o período de teste de inchamento, as amostras foram retiradas do solvente e deixadas secar por evaporação a temperatura ambiente até que sua massa estabilizasse. Da diferença entre as massas iniciais e finais, foram determinadas as frações solúveis de cada amostra (Tabela 6). Com amostras do tipo A (500 olef/cat), observou-se tendência de maior perda de massa com a diminuição da porcentagem de NOP, mas essa correlação não é clara com amostras do tipo D. As amostras com 60% de NOP tiveram aproximadamente a mesma perda de massa, independente da reação olefina/catalisador.

Tabela 6- Fração solúvel extraída no testes de inchamento com clorofórmio

Amostra	A40	A60	A80	B60	D40	D60	D80
Fração solúvel (% massa)	33,3	19,8	19,0	19,4	44,4	22,5	31,9

Da solução residual, contendo componentes solúveis das amostras, foi retirado o solvente em baixa pressão e seus componentes analisados por RMN-¹H (Figura 16).

Figura 16 - RMN-¹H em CDCl₃ da fração solúvel extraída da amostra A60. Setas destacam picos referentes a poliNBE (*cis* e *trans*)⁶³. Os sinais restantes atribuídos ao monômero NOP.

Analisando o material extraído das amostras, foi possível identificar dois componentes majoritários: poliNBE e NOP. A presença de poliNBE, destacado na Figura 16, mostra que mesmo tratando-se de um sistema de dois monômeros, ocorre formação do homopolímero de norborneno. Atribuiu-se que o segundo componente seja o monômero NOP não polimerizado pelo fato de que, em testes anteriores, não houve formação do respectivo homopolímero. Indiretamente, pode-se dizer que a fração insolúvel seja o copolímero aleatório poli(NOP-co-NBE), restringindo portanto a identidade do segundo componente solúvel como sendo NOP não polimerizado, ou ainda estando ligado a cadeias muito pequenas, ou seja, oligômeros que puderam ser extraídos durante o teste de inchamento.

Utilizando os valores de integrais dos sinais característicos de cada componente, 4,0-4,3 para o NOP e 5,0-5,5 para o poliNBE, foi possível estimar a composição da fração solúvel em cada amostra (Tabela 7):

Tabela 7 - Composição das frações solúveis

Amostra	A40	A60	A80	B60	C40	C60	C80
poliNBE (% massa)	56	33	9	33	46	33	6
NOP (% massa)	44	67	91	67	54	67	94

A composição do material solúvel extraído, parece ter relação com a quantidade inicial utilizada de cada monômero. Para amostras inicialmente mais ricas em NBE, mais poliNBE foi extraído. Não foi observada relações claras entre a composição da fração solúvel e a concentração de catalisador utilizada. Com o fato de ter sido extraído poliNBE das amostras, evidencia-se que os materiais antes de passarem pelo ensaio de inchamento, são constituídos por uma blenda polimérica entre copolímero desejado e poliNBE (Figura 17); além de unidades NOP não polimerizadas ou na forma de oligômeros.

Figura 17 - Representação de uma blenda polimérica formada entre poli(NOP-co-NBE) e poliNBE.

Atribui-se a formação de poliNBE nos sistemas testados à grande diferença de reatividade entre NBE e NOP frente ao catalisador utilizado. Desta forma, ao ser colocado em contato com a mistura de monômeros, o catalisador reage rapidamente com o NBE, produzindo cadeias de poliNBE. Porém, durante a adição de novas unidades monoméricas à cadeia polimérica em crescimento, ocorre a ROMP de unidades de NOP, produzindo assim o copolímero poli(NOP-*co*-NBE).

3.4.2 Termogravimetria

Amostras iguais àsquelas submetidas aos testes de inchamento foram analisadas através de termogravimetria. As curvas obtidas, juntamente com suas respectivas derivadas estão representadas nas Figuras 18-20.

Figura 18: TGAs (esquerda) e DTGs (direita) de amostras com diferentes teores de NOP (40, 60 e 80%) e mesma concentração de catalisador (razão molar olefina/catalisador = 500)

Na Fig. 18 é possível observar que todas as amostras analisadas possuem duas etapas principais de degradação, sendo aproximadamente em 430 e 470 °C. De acordo com a composição de cada amostra, isto é, teor de NOP, estas etapas de degradação variam em porcentagem de perda de massa, porém mantêm-se os mesmos perfis e temperaturas. Há um processo de degradação que ocorre em torno de 380 °C, evidente nas curvas de DTG das amostras A60 e A80, onde o teor de NOP é maior. Isso pode ser atribuído à fragmentação de moléculas de NOP.

Figura 19: TGAs (direita) e DTGs (esquerda) de amostras com mesmo teor de NOP e variada concentração de catalisador (razão molar olefina/catalisador A= 500; B=750, D=1500)

De acordo com as curvas de degradação apresentadas na Fig. 19, observa-se que dentro dos limites estudados, a concentração de catalisador não influenciou de maneira significativa na degradação térmica dos materiais. Devido a esta independência do comportamento térmico em relação à concentração de catalisador, as curvas de degradação das amostras B40, B60, B80, C40, C60 e C80 foram similares às aquelas apresentadas na Figura 18.

Figura 20: TGAs (direita) e DTGs (esquerda) comparando uma das amostras com NOP não polimerizado e polinorborneno

Para inferir sobre os componentes presentes nos materiais produzidos, foram feitas análises no monômero NOP e de poliNBE (Figura 20). O NOP apresenta uma degradação

pouco definida, devido à sua estrutura complexa, sendo degradado numa ampla faixa de temperatura, que vai de aproximadamente 200 a 500 °C, porém com um máximo de perda de massa em torno de 450 °C. O poliNBE possui degradação bem definida, iniciando pela perda de oligômeros em torno de 150 °C e degradação das cadeias poliméricas principais em 460 e 480 °C, sendo estas referentes a degradação de *trans*-poliNBE e *cis*-poliNBE^{65,66} respectivamente.

Comparando estes dados com a curva de degradação da amostra A60, é possível verificar a presença de *cis* e *trans* poliNBE (região destacada na Figura 20; direita), além de uma pequena variação em 450 °C, que coincide com a degradação de NOP. Há, além das regiões mencionadas, um máximo de degradação na amostra A60 em torno de 430 °C, também presente nas curvas da Figuras 18 e 19. Este pico de degradação presente na DTG pode indicar a degradação do novo material de interesse, poli(NOP-*co*-NBE), uma vez que não está presente na degradação do NOP, nem do poliNBE.

Estes dados confirmam o que foi observado nos testes de inchamento, no quais foram identificados dois componentes solúveis como sendo poliNBE (*cis* e *trans*) e NOP, além de um componente insolúvel. A partir das curvas de decomposição térmica, é possível afirmar que o componente insolúvel remanescente nos teste de inchamento pode ser o copolímero poli(NOP-*co*-NBE), o qual possui de acordo com os dados, máximo de degradação em torno de 430 °C.

Serão realizadas TGAs de amostras dos materiais após teste de inchamento. Foi observado que a exposição prolongada ao clorofórmio, além de extrair uma fração solúvel, faz com que o material residual, aqui atribuído como poli(NOP-*co*-NBE), torne-se mais rígido que as respectivas amostras iniciais dos polímeros antes dos testes de inchamento. Espera-se que ao submeter estas amostras “pós inchamento” à TGA, seja observado um perfil de degradação no qual a etapa de degradação com máximo em 430 °C seja predominante ou mesmo única. O fato de ser modificada a rigidez das amostras pela retirada da fração solúvel (poliNBE e NOP), pode indicar que houve também modificações nos valores de temperatura de transição vítrea, que também será avaliado em relação às T_g originais.

3.4.3 Estudo dos polímeros por RMN em baixo campo magnético

Dentro dos limites explorados de teor de NOP e concentração de catalisador nas amostras descritas na Tabela 4, novas combinações foram testadas a fim de se obter um maior volume de dados com menores intervalos nas variáveis. Nesta etapa do trabalho foram preparadas as amostras descritas na Tabela 8.

Tabela 8 - Detalhamento das amostras acompanhadas através de RMN em baixo campo magnético.

	Razão molar olefina/catalisador				
	500	750	1000	1500	2000
40% NOP	A40	B40	C40	D40	E40
50% NOP	A50	B50	C50	D50	E50
60% NOP	A60	B60	C60	D60	E60
70% NOP	A70	B70	C70	D70	E70
80% NOP	A80	B80	C80	D80	E80

As amostras citadas na Tabela 8 foram monitoradas através de curvas de decaimento de sinal adquirido em função do tempo de reação. Com o decorrer da reação de copolimerização, o sinal adquirido passou a decair mais rapidamente (Figura 21) devido a menores valores de T_2 , o que por sua vez ocorre devido ao aumento de viscosidade, ou seja, T_2 é inversamente proporcional à viscosidade^{57,58}.

Figura 21: Sinal adquirido durante a copolimerização na amostra A60, com intervalo médio de 26 segundos entre cada curva

3.4.3.1 Determinação dos tempos de gelificação

Inicialmente foram observadas apenas as intensidades relativas do sinal adquirido em um determinado momento após o pulso de radiofrequência. Estas intensidades em função do tempo de reação mostram o processo de gelificação em cada amostra conforme a Figura 22. É importante ressaltar que de acordo com definição da literatura³⁵, gelificação pode ser interpretada como o momento numa reação de polimerização em que há maior variação de viscosidade, o que neste caso se traduz no máximo da derivada da intensidade de sinal em função do tempo de reação.

Figura 22: Determinação do tempo de gelificação para a amostra A60

Para a construção da curva representada na Figura 22 foi selecionado um valor de tempo de aquisição em que houvesse uma razoável variação de intensidade de sinal durante as copolimerizações, e este valor foi fixado para análise dos dados referentes a todas as amostras. Outros valores de tempo de aquisição também produzem o mesmo perfil de curva. Considerando intensidade de sinal inversamente proporcional à viscosidade, inicialmente tem-se uma pequena variação de viscosidade, podendo ser atribuída à iniciação da polimerização. Entre 1,5 e 4 minutos, aproximadamente, ocorre um aumento significativo na viscosidade do meio, culminando na estabilização, ou seja, uma variação muito pequena em função do tempo a partir de cerca de 4 minutos. Traçando a derivada da intensidade de sinal em função do tempo de reação, tem-se um máximo, no caso da Figura 22, em 2,65 min (159 s). Este é o tempo necessário para gelificação da amostra. Pode ser observado que após este ponto, a velocidade de aumento da viscosidade diminui, o que ocorre provavelmente devido à

diminuição da mobilidade molecular decorrente da gelificação, o que dificulta o crescimento das cadeias poliméricas. Após a estabilização em cerca de 4 minutos, não necessariamente atingiu-se o final da reação, mas sim um momento a partir do qual a reação se processa de maneira muito mais lenta.

Aplicando esse método, determinaram-se os tempos de gelificação das outras amostras (Figuras 23 e 24). A amostra E80 não consta nos dados devido ao fato de que nesta amostra não foi observada gelificação total devido à baixa quantidade de catalisador aliada à alta quantidade de NOP.

Os tempos de gelificação das amostras mostram que tanto a composição monomérica (teor de NOP) quanto à razão olefina/catalisador exercem influência na velocidade de reação. Apesar da reação entre o catalisador utilizado e NBE ser extremamente vigorosa, a adição do novo monômero NOP tornou a reação muito mais branda, o que pode favorecer um crescimento mais lento e homogêneo das cadeias poliméricas. Isso justifica o fato de que o polímero produzido a partir do NBE puro possui um odor intenso de monômeros residuais, já com a adição de diferentes quantidades de NOP, o odor do material produzido é bastante atenuado. Isso revela um consumo, apesar de mais lento, mais eficiente dos monômeros utilizados.

Como pode ser observado nas Figuras 23 e 24, o tempo de gelificação em função da razão olefina/catalisador apresenta uma tendência linear, enquanto que em função do teor de NOP, a tendência é exponencial. Cabe ressaltar que esta tendência está limitada à faixa estudada e à quantidade de pontos utilizada.

Analisando os dados apresentados na Figura 23 (esquerda), observa-se que o a razão olefina/catalisador em função de tempo de gelificação apresenta boa linearidade, o que permite prever tempos de gelificação de amostras com concentrações intermediárias de catalisador com razoável confiabilidade. Além disso, a variação dos coeficientes angulares das retas produzidas por diferentes teores de NOP (Figura 23; direita) apresentou um comportamento regular, podendo ser previsto por um decaimento exponencial com margem de erro muito pequena.

Figura 23 - Tempos de gelificação em função da razão molar olefina/catalisador (esquerda); dependência do coeficiente angular com o teor de NOP (direita).

Desta forma, além da previsão de tempos de gelificação para amostras com concentrações intermediárias de catalisador, é possível prever também os valores de coeficientes angulares de retas produzidas por amostras com concentrações intermediárias de NOP. Neste caso não é possível se determinar os valores exatos de tempos de gelificação para concentrações intermediárias de NOP, visto que os coeficientes lineares não seguem comportamento regular, porém estes valores podem ser determinados utilizando os dados da Figura 24.

Figura 24 - Tempos de gelificação em função do teor de NOP (esquerda); dependência da constante exponencial com a razão molar olefina/catalisador (direita).

Quando se analisa a Figura 24 (esquerda), também observa-se um comportamento regular entre o tempo de gelificação e o teor de NOP, porém não linear como quando analisada a razão olefina/catalisador, mas sim exponencial. Novamente estes valores permitem fazer a previsão do comportamento de amostras com valores intermediários de teor de NOP. Em segunda instância, analisando as constantes exponenciais em função da razão olefina/catalisador Figura 24 (direita), observa-se novamente um comportamento regular que permite agora prever o comportamento de amostras com valores intermediários de razão olefina/catalisador. Foi retirado do ajuste o último ponto de R_0 (2000), visto que claramente este não segue a tendência estabelecida pelos outros pontos, além de ter sido obtido por uma curva (Figura 24; esquerda) com um ponto a menos que as demais. Para construção de um modelo mais adequado, seria necessário novas medidas para aumentar o número de pontos e abranger todos os pontos com o ajuste exponencial.

Este conjunto de dados, quando interligados, permite prever, dentro da faixa estudada de teor de NOP e razão olefina/catalisador, o tempo de gelificação de quaisquer combinações destes dois parâmetros.

3.4.3.2 Distribuição dos valores de T_2 : Ajuste multiexponencial

Os valores de T_2 são constantes de decaimento exponencial das curvas obtidas através da sequência de pulsos de CPMG⁵⁷. Os materiais aqui analisados apresentaram decaimento multiexponencial⁶⁷⁻⁶⁹, isto é, possuem populações de moléculas com diferentes mobilidades moleculares. As distribuições foram determinadas pela Transformada Inversa de Laplace (ILT). Foram avaliadas as distribuições de T_2 de algumas amostras em diferentes tempos de reação como ilustrado na Figura 25.

Como mostrado anteriormente, a Figura 25 (esquerda) apresenta curvas obtidas no decorrer da reação, mostrando a clara diminuição de mobilidade molecular quando se compara os monômeros com o material no momento da gelificação, verificada pelo decaimento mais rápido do sinal adquirido.

Quando se utiliza ILT para determinar a distribuição das constantes exponenciais de cada decaimento, (Figura 25; direita) observa-se que, com a gelificação, surgem populações de moléculas com menores valores de T_2 . Esta amostra (A80) foi monitorada até que não fossem mais observadas variações no decaimento do sinal adquirido, o que ocorreu após 3,5 dias.

Supõe-se que durante este período tenha ocorrido consumo de monômeros residuais e perda de solvente, sendo que este último ocorre principalmente nas primeiras 24 horas (baseado em monitoramento prévio de amostras pós inchamento). Após 3,5 dias o sinal adquirido apresentou constantes de decaimento da ordem de 10^{-2} e 10^{-3} , valores típicos de sólidos rígidos. Esta variação da rigidez e, portanto, mobilidade molecular, mostra que após a gelificação, modificações no material ainda ocorrem.

Figura 25: Curvas obtidas por CPMG em diferentes tempos de reação para a amostra A80 (esquerda); Distribuições dos valores de T_2 , nos respectivos tempos, obtidas por ajustes multiexponenciais (direita).

Apesar dos dados sugerirem que duas populações iniciais de moléculas passam por um estado intermediário com 4 populações e ao final geram duas outras de mobilidade reduzida, ainda não é possível identificar com precisão quais são os segmentos moleculares que representam cada uma destas populações. Ainda assim, análises de diferentes misturas iniciais NOP/NBE mostraram que das duas componentes iniciais, NOP possui menores valores de T_2 e NBE maiores (Figura 26), o que segue a lógica de que maiores massas molares reduzem a mobilidade molecular.

O aumento do teor de NOP aumenta a relação entre o pico de menor T_2 e maior T_2 , o que sugere que a população de hidrogênios com menores valores de T_2 pertençam ao NOP e com maiores valores ao NBE. De maneira similar, comparando as distribuições de T_2 após as copolimerizações (Figura 27), observam-se variações em função da composição inicial.

Figura 26: Distribuição de T2 nas amostras com 40, 60 e 80% de NOP antes da copolimerização.

Figura 27: Distribuição de T2 nas amostras com 40 e 80% de NOP antes e depois da copolimerização.

Macroscopicamente a amostra A40 apresentou maior rigidez que a amostra A80, observação que condiz com os dados mostrados na Figura 27. Ambas as amostras apresentaram duas populações de distintas mobilidades, porém na amostra A40 há predomínio daquela com menores valores de T_2 , levando desta forma a um material com maior rigidez quando comparada com A80. Diante destes dados, é possível que os dois tipos de segmentos moleculares sejam a fração solúvel e a fração insolúvel observadas nos testes de inchamento, respectivamente poliNBE e poli(NOP-co-NBE), porém para tal atribuição ainda são necessários análises complementares utilizando ILT, além de outras técnicas que possam auxiliar na identificação destes segmentos moleculares observados.

4 Conclusões

Partindo de óleo de palma comercial sem processo de refino foi possível funcionalizar uma olefina cíclica para produzir um novo monômero para ROMP (norbornenil óleo de palma, NOP). Obteve-se menos olefinas por unidade de triglicerídeo em relação a outros triglicerídeos, obtidos de formas similares, já documentados na literatura²¹. O menor teor de olefinas pode ser um fator que impossibilitou a produção do homopolímero do monômero obtido.

Combinações entre NOP e norborneno (NBE) levaram a produção de materiais borrachosos de coloração característica, similar à encontrada em polímeros obtidos via ROMP a partir de monômeros derivados de óleos vegetais¹⁸. Testes de inchamento destes materiais confirmaram a insolubilidade em uma diversidade de solventes, mas revelaram que possuíam uma fração solúvel extraída em clorofórmio. A fração solúvel foi caracterizada como *cis* e *trans* poliNBE além de unidades NOP não polimerizadas ou na forma de oligômeros solúveis. Medidas por TGA de amostras similares foram feitas, mostrando novamente indícios de degradação de poliNBE (*cis* e *trans*), degradação de NOP e outra etapa de degradação desconhecida em 430 °C. Estas informações dão suporte à hipótese de que a fração insolúvel dos materiais assim como a etapa de degradação desconhecida, são ambas referentes ao copolímero poli(NOP-co-NBE).

O acompanhamento das copolimerizações através de RMN em baixo campo magnético permitiu a determinação dos tempos de gelificação em diversas amostras com variada concentração de catalisador e teores de NOP/NBE. Estas duas variáveis apresentaram diferentes influências nos tempos de gelificação, porém com comportamento ajustável por funções matemáticas, permitindo a previsão destes para outras amostras. Os ajustes multiexponenciais dos decaimentos de sinal de cada amostra em diferentes tempos de reação mostraram a variação das distribuições de T_2 , isto é, de rigidez de cada amostra. Esta etapa do estudo mostrou que o aumento do teor inicial de NOP diminui a rigidez do material final, porém um maior volume de informações é necessário para identificação dos segmentos moleculares responsáveis por cada população de T_2 .

O desenvolvimento do monômero a partir de óleo de palma, assim como o estudo dos materiais poliméricos obtidos, abriu portas para pesquisas na direção de um maior entendimento das variáveis envolvidas no uso de óleo de palma para obtenção de polímeros

via ROMP, bem como na direção de vislumbrar aplicações em produtos à base de materiais poliméricos cada vez mais renováveis.

Referências bibliográficas

1. VERHÉ, R. in **Renewable Bioresources: Scope and Modification for Non-food Applications** (eds. Stevens, C. V. & Verhé, R.) 208–250 (John Wiley & Sons, Ltd, 2004).
2. MALACEA, R., DIXNEUF, P. H. in **Green Metathesis Chemistry: Great Challenges in Synthesis, Catalysis and Nanotechnology** (ed. Dragutan, V. et al.) 185–206 (Springer Science + Business Media B. V., 2010).
3. ISLAM, M. R., BEG, M. D. H., JAMARI, S. S. Development of Vegetable-Oil-Based Polymers. **J. Appl. Polym. Sci.** 131, 13 (2014).
4. BIERMANN, U., BORNSCHEUER, U., MEIER, M. A. R., METZGER, J. O., SCHÄFER, H. J. Oils and Fats as Renewable Raw Materials in Chemistry. **Angew. Chemie Int. Ed.** 50, 3854–3871 (2011).
5. MONTERO DE ESPINOSA, L., MEIER, M. A. R. Plant oils: The perfect renewable resource for polymer science?! **Eur. Polym. J.** 47, 837–852 (2011).
6. LOURENÇO, J. C., LIMA, C. E. B. Evolução do agronegócio brasileiro, desafios e perspectivas. **Observatorio de la Economia Latinoamericana** (2009). at <<http://www.eumed.net/cursecon/ecolat/br/09/clbl.htm>>
7. RAMIREZ-CORREDORES, M. M. Catalysis research in Latin America. **Appl. Catal. A Gen.** 197, 3–9 (2000).
8. ANASTAS, P. T., WARNER, J. **Green Chemistry: Theory and Practice.** (Oxford University Press, 1998).
9. International Union of Pure and Applied Chemistry. **Compendium of Chemical Terminology. Iupac** (Blackwell Scientific Publications, 2014).
10. CIOLA, R. **Fundamentos da catálise.** (EDUSP/Moderna, 1981).
11. **Designations and definitions of olive oils.** International Olive Oil Council at <<http://www.internationaloliveoil.org/estaticos/view/83-designations-and-definitions-of-olive-oils>> acessado em 05/01/2016.
12. QUEIROZ, A. G., FRANÇA, L., PONTE, M. X. The life cycle assessment of biodiesel from palm oil (‘dendê’) in the Amazon. **Biomass and Bioenergy** 36, 50–59 (2012).
13. LAUGHLIN, R. G., BUNKE, G. M., EADS, C. D., LAIDIG, W. D., SHELLEY, J. C. Preparation and physical characterization of pure beta-carotene. **Chem. Phys. Lipids** 115, 63–76 (2002).
14. FURLAN JÚNIOR, J., KALTNER, F. J., ALVES, S. DE M., BARCELOS, E. A **Utilização de Óleo de Palma como Componente do Biodiesel na Amazônia¹.** (2004).
15. NICOLAU, A., MARIATH, R. M., MARTINI, E. A., DOS SANTOS MARTINI, D., 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. **Mater. Sci. Eng. C** 30, 951–962 (2010).
16. XIA, Y., HENNA, P. H., LAROCK, R. C. Novel Thermosets from the Cationic Copolymerization of Modified Linseed Oils and Dicyclopentadiene. **Macromol. Mater. Eng.** 294, 590–598 (2009).
 17. 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 (Guildf)**. 46, 9674–9685 (2005).
 18. XIA, Y., LU, Y., LAROCK, R. C. Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornenyl-functionalized fatty alcohols. **Polymer (Guildf)**. 51, 53–61 (2010).
 19. DING, R., XIA, Y., MAULDIN, T. C., KESSLER, M. R. Biorenewable ROMP-based thermosetting copolymers from functionalized castor oil derivative with various cross-linking agents. **Polymer (Guildf)**. 55, 5718–5726 (2014).
 20. HENNA, P. H., LAROCK, R. C. Rubbery Thermosets by Ring-Opening Metathesis Polymerization of a Functionalized Castor Oil and Cyclooctene. **Macromol. Mater. Eng.** 292, 1201–1209 (2007).
 21. XIA, Y., LAROCK, R. C. Castor oil-based thermosets with varied crosslink densities prepared by ring-opening metathesis polymerization (ROMP). **Polymer (Guildf)**. 51, 2508–2514 (2010).
 22. DING, R. **ROMP-based thermosetting polymers from modified castor oil with various cross-linking agents**. (Iowa State University, 2012).
 23. MADBOULY, S. A., ZHANG, C., KESSLER, M. R. **Bio-based plant oil polymers and composites**. (Elsevier, 2016).
 24. ZHANG, J., TANG, J. J., ZHANG, J. X. Polyols Prepared from Ring-Opening Epoxidized Soybean Oil by a Castor Oil-Based Fatty Diol. **Int. J. Polym. Sci.** 8 (2015).
 25. CLARK, A. J., HOONG, S. S. Copolymers of tetrahydrofuran and epoxidized vegetable oils: application to elastomeric polyurethanes. **Polym. Chem.** 5, 3238–3244 (2014).
 26. TÜRÜNÇ, O. *et al.* From plant oils to plant foils: Straightforward functionalization and crosslinking of natural plant oils with triazolidiones. **Eur. Polym. J.** 65, 286–297 (2015).
 27. ÖZTÜRK, B. Ö., TOPOĞLU, B. & KARABULUT ŞEHİTOĞLU, S. Metathesis reactions of rapeseed oil-derived fatty acid methyl esters induced by monometallic and homobimetallic ruthenium complexes. **Eur. J. Lipid Sci. Technol.** 117, 200–208 (2015).
 28. YUAN, L., WANG, Z., TRENOR, N. M., TANG, C. Robust Amidation Transformation of Plant Oils into Fatty Derivatives for Sustainable Monomers and Polymers. **Macromolecules** 48, 1320–1328 (2015).

29. TÜZÜN, A., LLIGADAS, G., RONDA, J. C., GALIÀ, M., CÁDIZ, V. Integrating plant oils into thermally curable main-chain benzoxazine polymers via ADMET polymerization. **Eur. Polym. J.** 67, 503–512 (2015).
30. LAROCK, R. C., HENNA, P. H., KESSIER, M. R. **Thermoset polymers via ring opening metathesis polymerization of functionalized oils.** 14 (2012).
31. MADBOULY, S. A., XIA, Y., KESSLER, M. R. Rheokinetics of Ring-Opening Metathesis Polymerization of Bio- Based Castor Oil Thermoset. **Macromolecules** 45, 7729–7739 (2012).
32. CUI, H., KESSLER, M. R. Glass fiber reinforced ROMP-based bio-renewable polymers: Enhancement of the interface with silane coupling agents. **Compos. Sci. Technol.** 72, 1264–1272 (2012).
33. HAMAN, K., BADRINARAYANAN, P., KESSLER, M. R. Cure characterization of the ring-opening metathesis polymerization of linseed oil-based thermosetting resins. **Polym. Int.** 58, 738–744 (2009).
34. MEIER, M. A. R., METZGER, J. O., SCHUBERT, U. S. Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science. **Chem. Soc. Rev.** 36, 1788 (2007).
35. CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros.** (Artliber, 2006).
36. BIELAWSKI, C. W., GRUBBS, R. H. Living ring-opening metathesis polymerization. **Prog. Polym. Sci.** 32, 1–29 (2007).
37. GRUBBS, R. H., CHANG, S. Recent advances in olefin metathesis and its application in organic synthesis. **Tetrahedron** 54, 4413–4450 (1998).
38. HERISSON, J. L., CHAUVIN, Y. Catalysis of olefin transformations by tungsten complexes. II. Telomerization of cyclic olefins in the presence of acyclic olefins. **Macromol. Chem.** 141, 161–176 (1971).
39. GRUBBS, R. H. Olefin metathesis. **Tetrahedron** 60, 7117–7140 (2004).
40. SILVA SÁ, J. L., VIEIRA, L. H., NASCIMENTO, 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** 374, 194–200 (2010).
41. FONSECA, L. R., DO NASCIMENTO, E. S. P., SILVA SÁ, J. L., LIMA-NETO, B. S. The ring size of cyclic amines as relevant feature in the activity of Ru-based complexes for ROMP. **New J. Chem.** 2, 4063–4069 (2015).
42. MATOS, J. M. E., LIMA-NETO, B. S. Piperidine as ancillary ligand in the novel [RuCl₂(PPh₃)₂(piperidine)] complex for metathesis polymerization of norbornene and norbornadiene. **J. Mol. Catal. A Chem.** 222, 81–85 (2004).
43. CASTRO, M. P. **Desenvolvimento de materiais híbridos oriundos de óleos vegetais, olefinas cíclicas e centros de rutênio.** (Universidade de São Paulo, 2012).
44. 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. **J. Mol. Catal. A Chem.** 330, 1–9 (2010).
45. MURPHY, D. J. The future of oil palm as a major global crop: Opportunities and challenges. **J. Oil Palm Res.** 26, 1–24 (2014).
 46. KINGO, A., HOMMA, O., AMANAJ, H. W., ESTE, R. **O Cultivo Do Dendzeiro Na Amazônia : Promessa De Um Novo Ciclo Econômico Na Região.** 1–24
 47. **Óleo De Palma.** Aboissa Óleos Vegetais at <<http://www.aboissa.com.br/produtos/view/609/oleo-de-palma.html>> acessado em 05/01/2016.
 48. MANO, E. B., MENDES, L. C. **Introdução à Polímeros.** (Edgard Blücher Ltda., 1999).
 49. VENÂNCIO, T., COLNAGO, L. A. Simultaneous measurements of T1 and T2 during fast polymerization reaction using continuous wave-free precession NMR method. **Magn. Reson. Chem.** 50, 534–8 (2012).
 50. DARE, D. J., CHADWICK, D. L. A low resolution pulse nuclear magnetic resonance study of epoxy resin during cure. **Int. J. Adhes. Adhes.** 16, 155–163 (1996).
 51. BARISON, A. *et al.* A simple methodology for the determination of fatty acid composition in edible oils through ¹H NMR spectroscopy. **Magn. Reson. Chem.** 48, 642–650 (2010).
 52. LEHNEN, D. R., GUZATTO, R., DEFFERRARI, D., ALBORNOZ, L. L., SAMIOS, D. Solvent-free biodiesel epoxidation. **Environ. Chem. Lett.** 12, 335–340 (2014).
 53. DURBETAKI, A. Direct titration of oxirane oxygen with hydrogen bromide in acetic acid. **Anal. Chem.** 28, 5–6 (1956).
 54. TAKESHITA, E. V. **Inchamento de borrachas vulcanizadas sob a ação de solventes orgânicos.** (Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, 2010).
 55. BOUKLAS, N., HUANG, R. **Swelling kinetics of polymer gels: comparison of linear and nonlinear theories.** *Soft Matter* 8, 8194 (2012).
 56. HANSEN, C. M. Standard Hildebrand values from Hansen. **J. Paint Technol.** 39, (1967).
 57. GIL, V. M. S., GERALDES, C. F. G. C. **Ressonância Magnética Nuclear: Fundamentos, Métodos e Aplicações.** (1987).
 58. DRAGO, R. S. **Physical methods for chemists.** (Saunders College Publishing, 1992).
 59. MEIBOOM, S., GILL, D. Modified Spin-Echo Method for Measuring Nuclear Relaxation Times. **Rev. Sci. Instrum.** 29, 688 (1958).
 60. ALLINGER, N. L. *et al.* **Organic Chemistry.** (Worth Publishers, Inc, 1976).
 61. SCHROCK, R. R., FELDMAN, J., CANNIZZO, L. F., GRUBBS, R. H. Ring-Opening Polymerization of Norbornene by a Living Tungsten Alkylidene Complex. **Macromolecules** 20, 1169–1172 (1987).

62. FISCHER, W., AICHHOLZER, K. D., STELZER, F. Ring-opening polymerization of cycloolefins with MgCl_2 **J. Mol. Catal. A Chem.** 169, (1997).
63. SAKURAI, K., KASHIWAGI, T., TAKAHASHI, T. Crystal Structure of Polynorbornene. **J. Appl. Polym. Sci.** 3, 937–940 (1993).
64. CARVALHO, V. P., FERRAZ, C. P., LIMA-NETO, B. S. Tailored norbornene-based copolymer with systematic variation of norbornadiene as a crosslinker obtained via ROMP with alternative amine Ru catalysts. **Eur. Polym. J.** 48, 341–349 (2012).
65. ESTERUELAS, M. A. *et al.* Thermal properties of polynorbornene (cis- and trans-) and hydrogenated polynorbornene. **Polym. Bull.** 58, 923–931 (2007).
66. COBO, N. *et al.* $\text{OsHCl}(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2$ as catalyst for ring-opening metathesis polymerization (ROMP) and tandem ROMP-hydrogenation of norbornene and 2,5-norbornadiene. **Journal of Catalysis** 223, 319–327 (2004).
67. D'EURYDICE, M. N. **Desenvolvimento de metodologias para o estudo de meios porosos por Ressonância Magnética Nuclear.** (Universidade de São Paulo, 2011).
68. BORGIA, G. C., BROWN, R. J. S., FANTAZZINI, P. Examples of uniform-penalty inversion of multiexponential relaxation data. **Magnetic Resonance Imaging** 16, 549–552 (1998).
69. BORGIA, G. ., BROWN, R. J., FANTAZZINI, P. Uniform-Penalty Inversion of Multiexponential Decay Data. **J. Magn. Reson.** 147, 273–285 (2000).

Apêndice A – Ressonância magnética nuclear no domínio do tempo: aplicação em química de polímeros

T₂ e viscosidade

Durante o experimento de RMN, os núcleos da amostra analisada permanecem sob ação de um campo magnético B₀, o qual leva estes núcleos a se orientarem ao longo do eixo z, produzindo uma componente de magnetização resultante chamada M₀. Este estado é perturbado por um pulso de radiofrequência, que conduzirá a magnetização resultante à direção que se queira de acordo com o experimento, normalmente a algum ponto no plano xy, tornando-se M_{xy}. Após o pulso, a magnetização tende a retornar para sua posição inicial M₀. Este fenômeno é chamado de relaxação e ocorre de diversas maneiras, além de poder ser afetado por diversas características da amostra e até mesmo do equipamento. Um dos efeitos que produzem a relaxação é a interação spin-spin, sendo esta representada pela constante de decaimento em função do tempo, T₂. Sua influência na relaxação pode ser observada diretamente no sinal *FID* (*Free-Induction Decay*), sendo que seu decaimento seguirá uma função exponencial dependente de T₂ de acordo com a Eq. 1^{1,2}.

$$M_{xy} = M_0 \exp\left(-t/T_2\right) \quad (\text{Equação 1})$$

Decaimentos mais rápidos implicam em menores valores de T₂, ou relaxação mais rápida. Dependendo dos núcleos presentes na amostra, poderão ser observados decaimentos multi-exponenciais, ou seja, com múltiplos valores de T₂³⁻⁵.

A interação spin-spin relacionada com T₂ é resultante da dinâmica molecular, sendo que materiais que possuam núcleos com baixa mobilidade, apresentam decaimentos mais rápidos. Geralmente moléculas pequenas têm maior mobilidade que moléculas maiores, como cadeias poliméricas, portanto no caso de polimerizações, os monômeros terão maior mobilidade que as cadeias poliméricas formadas. Utilizando este conceito, define-se que os valores de T₂ serão inversamente proporcionais à viscosidade de um sistema polimérico^{3,6,7}.

Os movimentos moleculares que influenciam T₂ são de menores frequências, caracterizando movimentações de segmentos moleculares e não de pequenos grupos laterais isolados, como é o caso de T₁ (tempo de relaxação longitudinal), o que faz com que cada constante forneça diferentes tipos de informações a respeito do material estudado.

Determinação de T_2

A determinação de T_2 é operacionalmente mais complexa do que de T_1 , sendo principalmente muito sensível a não homogeneidade do campo B_0 , o que pode adicionar erros consideráveis nas medidas¹. Para determinação dos valores de T_2 neste trabalho foi utilizada a sequência de pulsos proposta por Carr-Purcell-Meiboom-Gill, CPMG^{1,8}. Este método caracteriza-se por sua rapidez na obtenção do resultado, simplicidade de execução e principalmente por eliminar erros de calibração de pulsos. O método de CPMG consiste em uma sequência de pulsos do tipo:

$$[90^\circ_{x'} - \tau - 180^\circ_y - \tau - (eco) - \tau - 180^\circ_y - \tau - (eco) - \dots - 180^\circ_y - \tau - (eco)]_n$$

A junção das amplitudes máximas de cada eco produzirá uma curva de decaimento exponencial dependente de T_2 (Fig. 6), o qual será, posteriormente, matematicamente determinado.

Figura 28 - Ecos gerados durante a sequência de pulsos CPMG

Inversão da Transformada de Laplace

A relaxação descreve a evolução da magnetização ao longo do tempo após uma perturbação gerada por um pulso de radiofrequência. É acompanhada entre outras, pela constante de tempo T_2 . Em materiais molecularmente homogêneos, isto é, com uma única população de moléculas de similar mobilidade, T_2 assumirá um valor médio representado pelo máximo de uma distribuição gaussiana. Porém, na maioria dos casos, os materiais possuem estrutura complexa, apresentando mais de um grupo de moléculas ou de segmentos moleculares com diferentes mobilidades, o que leva a uma distribuição complexa nos valores de T_2 . Nestes casos, o decaimento do sinal observado é afetado por todas as componentes de T_2 presentes na amostra, portanto caracteriza-se este decaimento como multi-exponencial³⁻⁵.

Este tipo de comportamento pode ser descrito por uma Transformada Inversa de Laplace, cuja solução é um caso particular da classe de integrais de Fredholm do primeiro tipo:

$$F(t) = \mathcal{L}[g(s)](t) = \int_0^{\infty} g(s)k(t,s)ds \quad (\text{Equação 2})$$

onde $F(t)$ é o sinal da magnetização, $g(s)$ representa a distribuição dos valores de T_2 e $k(t,s)$ é o núcleo da integral, sendo uma função conhecida.

Este método fornecerá uma distribuição dos tempos de relaxação da amostra analisada, ao contrário de ajustes convencionais nos quais se fixa, antes do ajuste, uma quantidade de componentes exponenciais (1ª ordem, 2ª ordem, etc). No caso em questão, como o decaimento do sinal ocorre de maneira exponencial (Eq. 1), $k(t,s)$ é substituído por funções exponenciais.

Referências bibliográficas

1. GIL, V. M. S., GERALDES, C. F. G. C. **Ressonância Magnética Nuclear: Fundamentos, Métodos e Aplicações**. (1987).
2. DRAGO, R. S. **Physical methods for chemists**. (Saunders College Publishing, 1992).
3. D'EURYDICE, M. N. **Desenvolvimento de metodologias para o estudo de meios porosos por Ressonância Magnética Nuclear**. (Universidade de São Paulo, 2011).
4. BORGIA, G. C., BROWN, R. J. S., FANTAZZINI, P. Examples of uniform-penalty inversion of multiexponential relaxation data. **Magnetic Resonance Imaging** 16, 549–552 (1998).
5. BORGIA, G. ., BROWN, R. J.S., FANTAZZINI, P. Uniform-Penalty Inversion of Multiexponential Decay Data. **J. Magn. Reson.** 147, 273–285 (2000).
6. BRANDOLINI, A. J., HILLS, D. D. **NMR Spectra of Polymers and Polymer Additives**. (Marcel Decker, Inc, 2000).
7. VENÂNCIO, T., COLNAGO, L. A. Simultaneous measurements of T_1 and T_2 during fast polymerization reaction using continuous wave-free precession NMR method. **Magn. Reson. Chem.** 50, 534–8 (2012).
8. MEIBOOM, S., GILL, D. Modified Spin-Echo Method for Measuring Nuclear Relaxation Times. **Rev. Sci. Instrum.** 29, 688 (1958).