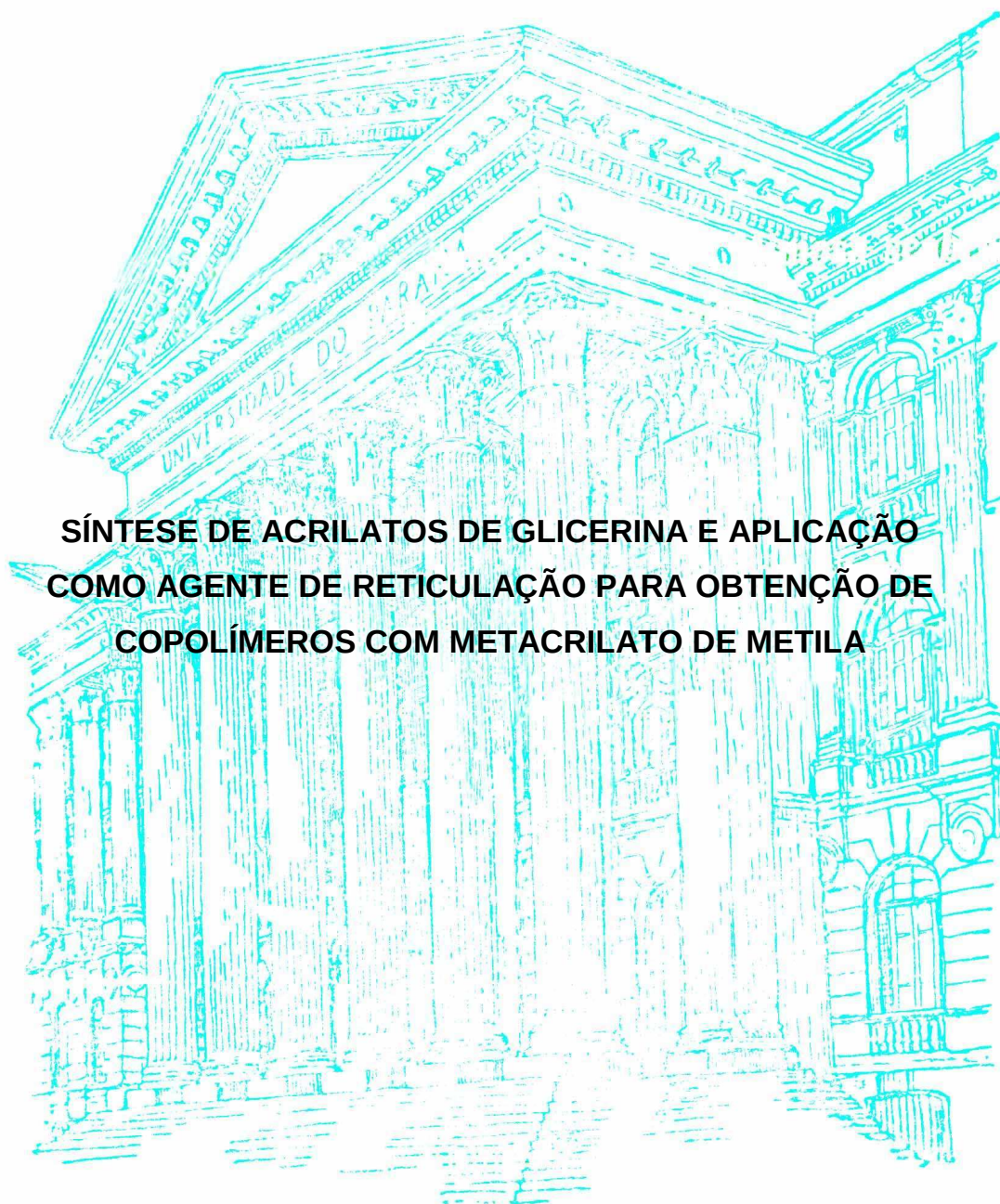


REINALDO YOSHIO MORITA



**SÍNTESE DE ACRILATOS DE GLICERINA E APLICAÇÃO
COMO AGENTE DE RETICULAÇÃO PARA OBTENÇÃO DE
COPOLÍMEROS COM METACRILATO DE METILA**

CURITIBA

2011

REINALDO YOSHIO MORITA

**SÍNTESE DE ACRILATOS DE GLICERINA E APLICAÇÃO
COMO AGENTE DE RETICULAÇÃO PARA OBTENÇÃO DE
COPOLÍMEROS COM METACRILATO DE METILA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, do Departamento de Química, da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Ronilson Vasconcelos Barbosa
Co-Orientadora: Prof^a. Dr^a. Sônia Faria Zawadzki

CURITIBA

2011

TERMO DE APROVAÇÃO

SÍNTESE DO TRIACRILATO DE GLICERILA E APLICAÇÃO COMO AGENTE DE RETICULAÇÃO PARA OBTENÇÃO DE COPOLÍMEROS COM METACRILATO DE METILA

por

REINALDO YOSHIO MORITA

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,
pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador:



Prof. Dr. Ronilson Vasconcelos Barbosa
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold
Instituto de Química – UFRGS



Prof. Dr. Francisco de Assis Marques
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 02 de maio de 2011.

À Deus, pela vida e pela
oportunidade de aprender
Aos meus pais, Rubens e Sueli, pelo
amor e carinho

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a todos que de alguma forma colaboraram com a realização do trabalho.

Ao meu orientador, Prof^o. Dr. Ronilson Vasconcelos Barbosa, pelo apoio desde o início do trabalho. Pela ajuda nos momentos difíceis, pela preocupação e incentivo a minha vida pessoal e acadêmica, pela liberdade de escolhas durante todo o trabalho e pela amizade e confiança durante todo este tempo.

À minha co-orientadora, Prof^a. Dr^a. Sônia Faria Zawadzki, pela ajuda e contribuição durante todo o trabalho, pela dedicação e paciência nos momentos difíceis, pelos ensinamentos desde a iniciação científica e pela amizade e confiança durante este tempo.

Ao professor Dr. Francisco de Assis Marques do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, pelas inestimáveis contribuições e sugestões no trabalho e por ter aceitado ser da banca examinadora.

Ao professor Dr. César Liberato Petzhold do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pelas enormes contribuições no trabalho e por ter aceitado ser da banca examinadora.

À professora Dr^a. Maria Aparecida Ferreira César-Oliveira do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, pela participação na banca examinadora de qualificação e pelas enormes contribuições no trabalho.

Ao Programa de Pós-graduação em Química do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, em especial, ao coordenador Prof. Dr. Luiz Ramos e ao secretário Marcelino.

Ao Laboratório de Polímeros Sintéticos - LABPOL - do Departamento de Química, da Universidade Federal do Paraná.

À CAPES-CNPQ pelo apoio financeiro.

Ao Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento - LACTEC - pelas análises de termogravimetria, sob a responsabilidade da Dr^a. Marilda Munaro.

Ao Prof. Dr. Fernando Wypych, responsável pelo Laboratório de Química do Estado Sólido – UFPR, por permitir a utilização do equipamento de ensaios mecânicos.

Ao amigo Rafael Marangoni, por toda ajuda nos resultados dos ensaios mecânicos.

Ao Prof. Dr. Francisco de Assis Marques, responsável pelo Laboratório de Ecologia Química e Síntese de Produtos Naturais – UFPR, pela análise de cromatografia em fase gasosa e toda ajuda ao trabalho.

Ao amigo Gustavo French, por toda ajuda na análise e discussão dos resultados de cromatografia, pela amizade e apoio.

A Murilo Belini Marcondes de Mello e Simone Adriane da Silva, pelas análises de RMN.

À Ana Paula Pitarelo e ao Fabiano Rosa da Silva, por toda a ajuda.

Aos amigos e colegas do Laboratório de Polímeros Sintéticos, Victor Hugo, Márcia, Tatiana, Caroline, Michel, Simone, Grece, George, Agne, Aline, João Vitor, Tiago, Vinícius.

Aos amigos e colegas do Laboratório de Química de Fitobiomassas, Luiz, Rafael, Arion, Fabiano, Ana Paula, Ricardo.

Aos amigos Paulo Vitor Farago e Josiane Padilha de Paula, pelo apoio e pela ajuda.

Às amigas Heveline Follmann, Márcia Valéria Gaspar de Araújo e Tatiana Kubota, pelo apoio e pela ajuda.

Aos amigos Teresinha Salvador, Loraine Jacobs e Gustavo French, pela amizade e pela ajuda.

À grande amiga Juliana Regina Kloss, pela amizade, pelo apoio, pela ajuda durante todo o momento.

Aos amigos da natação ASUFEPAR/TRAVESSIAS.

À minha família, meus pais Rubens e Sueli, meu irmão André, minha cunhada Lucinéia, meu sobrinho André Luiz, minha sobrinha Giovanna, meus tios Joel, Ana, Luiz, Regina, v  Yone, minhas primas, Yuri, Thaís, Thalita.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	10
LISTA DE TABELAS.....	13
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	14
LISTA DE SÍMBOLOS.....	16
RESUMO.....	17
ABSTRAT.....	18
1. INTRODUÇÃO.....	19
2. OBJETIVOS.....	21
2.1 Objetivo geral.....	21
2.2 Objetivos específicos.....	21
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
3.1 Glicerol.....	22
3.2 Reações de acilação.....	26
3.3 Monômeros acrilatos e metacrilatos.....	29
3.3.1 Polímeros acrílicos - PAs.....	31
3.3.1.1 Poli(metacrilato de metila) - PMMA.....	33
3.4 Agentes de reticulação.....	34
3.4.1 Divinilbenzeno - DVB.....	37
3.4.2 Derivados de acrilatos e metacrilatos.....	39
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
4.1 Reagentes.....	42
4.2 Equipamentos.....	43
4.3 Procedimentos experimentais.....	43
4.3.1 Síntese do derivado do glicerol.....	43
4.3.1.1 Escolha das condições reacionais.....	43

4.3.1.2	Caracterização estrutural do derivado do glicerol (GA).....	45
4.3.1.2.1	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier – FTIR.....	45
4.3.1.2.2	Espectrometria de ressonância magnética nuclear – RMN.....	45
4.3.2	Derivatização do derivado do glicerol.....	45
4.3.2.1	Caracterização estrutural do produto da derivatização.....	46
4.3.2.1.1	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier – FTIR.....	46
4.3.2.1.2	Espectrometria de ressonância magnética nuclear – RMN.....	46
4.3.2.1.3	Cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas – CG/MS.....	47
4.3.3	Preparação do material polimerizado.....	47
4.3.3.1	Polímeros base MMA.....	47
4.3.3.1.1	Polimerização do metacrilato de metila (MMA).....	47
4.3.3.1.2	Copolimerização do metacrilato de metila com acrilatos de glicerila (PMMA/GA).....	48
4.3.3.1.3	Copolimerização do metacrilato de metila com dimetacrilato de etilenoglicol (PMMA/DMEG)	48
4.3.3.2	Polímeros base GA.....	49
4.3.3.2.1	Polimerização dos acrilatos de glicerila (GA)	49
4.3.3.2.2	Copolimerização do acrilato de glicerila com metacrilato de metila (PMMA/GA)	49
4.3.3.2	Identificação dos polímeros sintetizados.....	49
4.3.3.3	Caracterização dos polímeros.....	50
4.3.3.3.1	Teste de inchamento.....	50
4.3.3.3.2	Grau de inchamento.....	51
4.3.3.3.3	Análise térmica por calorimetria exploratória diferencial – DSC....	51

4.3.3.3.4	Análise termogravimétrica – TGA.....	52
4.3.3.3.5	Determinação das propriedades mecânicas.....	53
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
5.1	Síntese e caracterização do derivado do glicerol.....	54
5.2	Síntese e caracterização do produto derivatizado.....	61
5.3	Preparação e caracterização dos materiais polimerizados.....	69
5.3.1	Polímeros base MMA.....	69
5.3.2	Polímeros base GA.....	71
5.3.3	Teste de inchamento.....	72
5.3.3.1	Polímeros base MMA.....	73
5.3.3.2	Polímeros base GA.....	75
5.3.4	Grau de inchamento.....	77
5.3.4.1	Polímeros base MMA.....	77
5.3.4.2	Polímeros base GA.....	81
5.3.5	Análise térmica por calorimetria exploratória diferencial – DSC....	83
5.3.5.1	Polímeros base MMA.....	83
5.3.5.2	Polímeros base GA.....	86
5.3.6	Análise termogravimétrica – TGA.....	87
5.3.7	Propriedades mecânicas.....	92
5.3.7.1	Polímeros base MMA.....	92
5.3.7.2	Polímeros base GA.....	93
6.	CONCLUSÕES.....	97
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	99
	ANEXOS.....	107

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Representação da estrutura química do 1,2,3-propanotriol ou glicerol.....	22
Figura 2 -	Reação da transesterificação de triglicerídeos com álcool na presença de catalisador.....	23
Figura 3 -	Panorama geral da distribuição das aplicações do glicerol nas diversas áreas.....	24
Figura 4 -	Derivados químicos do glicerol.....	25
Figura 5 -	Representação esquemática do mecanismo de reação de esterificação em meio ácido.....	28
Figura 6 -	Estrutura química geral dos ésteres acrílicos.....	29
Figura 7 -	Estruturas químicas: (a) 1,4-butanodiol; (b) glicerol; (c) 2,2-bis(hidroximetil)-1-butanol; (d) 1,6-hexanodiol.....	30
Figura 8 -	Representação das estruturas químicas de monômeros acrílicos. (a) Ácido Acrílico; (b) Ácido Metacrílico; (c) Acrilato de metila; (d) Metacrilato de metila.....	31
Figura 9 -	Representação do mecanismo de polimerização via radical livre iniciada por um peróxido.....	32
Figura 10 -	Representação da estrutura química do mero do poli(metacrilato de metila) (PMMA).....	34
Figura 11 -	Representação da formação das ligações cruzadas pelo ataque do radical livre às ligações vinílicas.....	35
Figura 12 -	Estrutura química do divinilbenzeno (DVB).....	37
Figura 13 -	Representação esquemática da síntese das resinas trocadoras de íons.....	39
Figura 14 -	Estruturas químicas dos principais derivados acrílicos de reticulação. (a) Diacrilato de dietilenoglicol (DEGDA); (b) Triacrilato de Trimetilolpropano (TMPTM); (c) Dimetacrilato de etilenoglicol (DMEG); (d) Dimetacrilato de butanodiol.....	40
Figura 15 -	Determinação da temperatura de transição vítrea (Tg).....	52

Figura 16 - Representação esquemática das etapas da reação de acilação do glicerol.....	54
Figura 17 - Espectros de FTIR dos produtos das reações.....	57
Figura 18 - Espectros de FTIR: (a) Glicerol; (b) Ácido acrílico.....	57
Figura 19 - Representação estrutural química do triacrilato de glicerila.....	59
Figura 20 - Espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H (200 MHz, CDCl_3) do produto GA.....	59
Figura 21 - Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) do produto GA.....	60
Figura 22 - Representação esquemática da reação do produto GA com anidrido hexanóico.....	62
Figura 23 - Espectro de FTIR do produto derivatizado.....	63
Figura 24 - Representação esquemática da estrutura química do produto derivatizado.....	64
Figura 25 - Espectro de RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) do produto derivatizado..	64
Figura 26 - Espectro de RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) do produto derivatizado...	65
Figura 27 - Cromatograma do produto derivatizado.....	66
Figura 28 - Representação esquemática das possíveis fragmentações da estrutura química.....	68
Figura 29 - Aspecto visual dos materiais. (a) Placa 1 - PMMA; (b) Placa 3 – PMMA/GA (98/2); (c) Placa 4 - PMMA/GA (95/5); (d) Placa 6 – PMMA/DMEG (98/2).....	70
Figura 30 - Aspecto visual dos materiais. (a) Placa 8 - PGA; (b) Placa 10 – PMMA/GA (2/98); (c) Placa 12 – PMMA/GA (10/90); (d) Placa 13 – PMMA/GA (20/80).....	72
Figura 31 - Valores calculados do grau de inchamento (S%) para os polímeros base MMA.	77
Figura 32 - Aspecto dos corpos de prova. (a) Antes e após o inchamento (em acetona); (b) Antes e após o inchamento (em DCM).....	78
Figura 33 - Valores calculados do grau de inchamento (S%) para os polímeros base GA.....	81
Figura 34 - Aspecto dos corpos de prova. (a) Antes e após o inchamento (em tolueno); (b) Antes e após o inchamento (em DCM).....	82

Figura 35 -	Curvas de DSC representativas ao comportamento térmico dos polímeros: (a) Homopolímero PMMA; (b) PMMA/GA (98/2); (c) PMMA/DMEG (98/2)	85
Figura 36 -	Curvas de DSC representativas ao comportamento térmico dos polímeros: (a) Homopolímero PGA; (b) copolímeros PMMA/GA – (1) (1/99); (2) (2/98); (3) (5/95); (4) (10/90); (5) (20/80).....	86
Figura 37 -	Curvas termogravimétricas das composições de PMMA/GA.....	89
Figura 38 -	Determinação da temperatura inicial e final de perda de massa por TGA.....	89
Figura 39 -	Temperatura da perda de massa nos estágios de degradação.....	91
Figura 40 -	Valores de tensão máxima na ruptura para os polímeros base GA.....	94
Figura 41 -	Valores em percentagem do alongamento para os polímeros base GA.....	94
Figura 42 -	Valores do módulo de elasticidade para os polímeros base GA....	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Condições reacionais da reação do glicerol e ácido acrílico.....	44
Tabela 2 -	Identificação dos materiais polimerizados.....	50
Tabela 3 -	Valores do tempo de retenção e área dos picos.....	66
Tabela 4 -	Fragmentos gerados pelos correspondentes picos dados pelo tempo de retenção.	67
Tabela 5 -	Características visuais observadas para as placas base MMA com dois agentes de reticulação e em proporções diferentes.....	69
Tabela 6 -	Características visuais observadas para as placas base GA.	71
Tabela 7 -	Resultados do teste de inchamento do homopolímero PMMA, do copolímero PMMA/GA (98/2) e do copolímero PMMA/DMEG (98/2).....	73
Tabela 8 -	Resultados do teste de inchamento do homopolímero PGA e do copolímero PMMA/GA (10/90).	76
Tabela 9 -	Parâmetro de solubilidade dos solventes e comportamento dos materiais sob efeito dos solventes.....	79
Tabela 10 -	Parâmetro de solubilidade dos solventes e comportamento dos materiais sob efeito dos solventes.....	83
Tabela 11 -	Valores de temperatura de transição vítrea (Tg) para o PMMA e para os copolímeros PMMA/GA e PMMA/DMEG.....	84
Tabela 12 -	Valores de perda de massa para as composições por TGA.....	90

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AMB-15	Amberlyst-15
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BPO	Peróxido de benzoíla
CDCl ₃	Clorofórmio deuterado
C10	Ácido graxo com cadeia carbônica com dez átomos de carbono
C12	Ácido graxo com cadeia carbônica com 12 átomos de carbono
C18:1	Ácido graxo com cadeia carbônica com 18 átomos de carbono e uma insaturação
DCM	Diclorometano
DEGDA	Diacrilato de dietilenoglicol
DMAP	4-dimetilaminopiridina
DMEG	Dimetacrilato de etilenoglicol
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DVB	Divinilbenzeno
EVA	Copolímero (etileno-acetato de vinila)
EVB	Etilvinilbenzeno
FDA	<i>Food and Drug Administration</i>
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
GA	Acrilato de glicerila
CG/EM	Cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas
GRAS	<i>Generally Regarded as Safe</i>
PAs	Poli(acrílicos)
INDAC	Instituto Nacional para o Desenvolvimento do Acrílico
LACTEC	Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento

MMA	Metacrilato de metila
PE	Poli(etileno)
PGA	Poli(acrilato de glicerila)
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
PMMA/DMEG	Poli(metacrilato de metila-co-dimetacrilato de etileno glicol)
PMMA/GA	Copolímero de metacrilato de metila e acrilato de glicerila
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel
PS/DVB	Poli(estireno-co-divinilbenzeno)
RMN ^1H	Espectrometria de ressonância magnética nuclear de hidrogênio
RMN ^{13}C	Espectrometria de ressonância magnética nuclear de carbono
Sty	Estireno
TGA	Análise termogravimétrica
TMPTA	Triacrilato de trimetilolpropano
TMS	Tetrametilsilano

LISTA DE SÍMBOLOS

E	Módulo de elasticidade ou de Young
ε	Deformação
δ_1	Parâmetro de solubilidade do solvente
δ_2	Parâmetro de solubilidade do polímero
δ_d	Parâmetro de solubilidade relativa às forças de dispersão
δ_h	Parâmetro de solubilidade relativa às forças de ligações de hidrogênio
δ_H	Deslocamento químico do átomo de hidrogênio
δ_p	Parâmetro de solubilidade relativa às interações dipolo-dipolo
F	Força de tração
m/m	Massa/massa
m/v	Massa/volume
m/Z	Massa/carga
N	Newton
Pa	Pascal
r	Razão de reatividade
σ	Tensão de tração
sp^2	Hibridização do átomo de carbono
$S\%$	Porcentagem do grau de inchamento
T_g	Temperatura de transição vítrea
v/v	Volume/volume
W	Massa final do corpo de prova
W_0	Massa inicial do corpo de prova

RESUMO

Em vista da realidade brasileira, a produção de biodiesel a partir de fontes vegetais está cada vez mais se tornando uma ótima alternativa como combustível. Para a produção deste tipo de combustível estão correlacionados fatores importantes, tais como, os econômicos, sociais, ambientais, entre outros. Um dos fatores ligado diretamente ao balanço econômico da produção do biodiesel é o consumo da glicerina produzida como co-produto. A transesterificação é o tipo de reação química para a produção do biodiesel, ao consumir os óleos vegetais, que são uma mistura de ésteres de ácidos graxos, produz cerca de 10% (v/v) do produto de glicerina. Muitos pesquisadores e empresários da área prevêm uma superoferta de glicerina no mercado devido às metas proposta pelo Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB). A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) estimou uma oferta no mercado de glicerina em um período de 30 anos de 25 milhões de toneladas. Contudo, muitos estudos científicos alinhados à necessidade do mercado industrial já tem mostrado sugestões para consumir toda essa glicerina. Uma das principais sugestões é a transformação da glicerina em insumos para fins industriais, por exemplo, como precursores na produção de polímeros, fármacos, aditivos para polímeros, etc. Nesse contexto, este trabalho teve como interesse modificar o glicerol pela reação de esterificação com o ácido acrílico para produzir um agente de reticulação para o poli(metacrilato de metila) (PMMA). O produto derivado da reação do glicerol e ácido acrílico (GA) foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho e por espectrometria de ressonância nuclear magnética. Os métodos de caracterização revelaram uma mistura de produtos mono, di e tri esterificados. Para avaliar a possível aplicação do GA como agente de reticulação este foi polimerizado em massa via radical livre com metacrilato de metila. Foram preparadas diversas composições variando a concentração dos monômeros, além da homopolimerização do GA e do PMMA. Todos os polímeros apresentaram uma ótima aparência, sem segregação de fases, incolores e transparentes. Os polímeros foram avaliados frente ao teste de inchamento, grau de inchamento, calorimetria exploratória diferencial, análise termogravimétrica e propriedades mecânicas. Os resultados do teste e grau de inchamento apresentados pelos polímeros com a adição do agente GA mostraram evidência da formação das ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, características similares apresentadas aos polímeros com o agente de reticulação usual na indústria, dimetacrilato de etileno glicol (DMEG).

Palavras-chave: glicerol, ácido acrílico, agente de reticulação, poli(metacrilato de metila), ligações cruzadas, teste de inchamento.

ABSTRACT

In view of the Brazilian reality, production of biodiesel from plant sources is increasingly becoming a great alternate fuel. There are important factors correlated to the production of biodiesel fuel, such as the economic, social and environmental, among others. One of the factors directly linked to the economic balance of biodiesel production is the consumption of glycerin produced as by-product of the process. Transesterification is the type of chemical reaction used to produce biodiesel, consuming vegetable oils, which are a mixture of fatty acid esters, yielding about 10% (v/v) of glycerin. Many researches and market specialists from the area foresee a drop of glycerin prices on the market due to the biodiesel production targets proposed by the National Biodiesel Production and Use (PNPB). The National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP) has estimated a market supply of glycerin in a period of 30 years of 25 million ton. However, many scientific studies aligned to the needs of the industrial market has already shown different possibilities for the consumption of this extra generated glycerin. One of the main suggestions is the transformation of glycerin in inputs for industrial processes, such as, for example, precursors for the production of polymers, pharmaceuticals, additives for polymers, etc... Following this trend, the objective of this study is to modify glycerol by esterification reaction with acrylic acid to produce a crosslinking agent for poly(methyl methacrylate) (PMMA). The obtained product from the reaction of glycerol and acrylic acid (GA) was characterized by infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance spectroscopy. These methods have revealed a mixture of mono, di and tri-esterified products. To assess the possibility of using GA as a crosslinking agent that was bulk polymerized via free radical with methyl methacrylate, various compositions were prepared varying the concentration of monomers. In addition, were prepared GA and PMMA homopolymers. All polymers obtained had good appearance (colorless and transparent), not showing any type of phase segregation. The polymers were evaluated in terms of swelling tests, swelling index, differential scanning calorimetry (DSC), thermal analysis (TGA) and mechanical properties. Test results and degree of swelling shown by polymers with the addition of GA agent evidenced of the formation of crosslinks between the polymer chains; the generated materials also presented similar characteristics of polymers with crosslinking agents which are commonly used by the industry, like ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA).

Key-words: glycerol, acrylic acid, crosslinking agent, poly(methyl methacrylate), crosslinking, swelling test.

1. INTRODUÇÃO

A obtenção de energia a partir de fontes renováveis tem se tornado um dos grandes desafios para a humanidade, embora a busca e geração de energia a partir de fontes “limpas” não seja algo tão recente. A geração de energia pode vir de fontes nas quais o aproveitamento da energia é direto, por exemplo, nas usinas geotérmicas e termosolares, ou ainda, pela conversão em energia, utilizando os fenômenos físicos naturais, como ventos, marés, entre outros (KNOTHE *et al.*, 2006).

Atualmente, seguindo estes mesmos propósitos e ideais, está a utilização da biomassa de origem animal ou vegetal. Na biomassa de origem vegetal encontra-se, principalmente, a obtenção de biocombustíveis. O biodiesel é um destes combustíveis alternativos provenientes dos óleos vegetais. A cadeia produtiva do biodiesel está intimamente ligada à criação de uma nova matriz energética que envolve fins sociais, como a geração de empregos e melhor distribuição de renda e a geração de energia em si. Já, sob o ponto de vista econômico, sua viabilidade é justificada por fatores como: balanço energético favorável; contribuição na redução do efeito estufa; redução da importação de insumos químicos derivados do petróleo, entre outros (LAPUERTA, ARMAS e RODRÍGUES-FERNÁNDES, 2008).

No entanto, juntamente com este meio alternativo de geração de energia, muito se tem abordado sobre a superprodução do co-produto do biodiesel, a glicerina. Isto porque a cada 90 m³ de biodiesel produzido por transesterificação de óleos vegetais são gerados 10 m³ de glicerina (GONÇALVES *et al.*, 2006). Além disso, devido à ação do governo federal brasileiro em aumentar gradativamente o percentual de biodiesel no diesel de petróleo, estima-se um excedente de 150 mil ton/ano de glicerina no mercado.

O uso da glicerina na indústria já está consolidado nos diversos setores da cadeia produtiva. Os setores de cosméticos/fármacos contemplam cerca de 50% do consumo, ficando muito à frente de setores como bebidas/alimentos, papéis e até mesmo na produção de matérias-primas para a indústria (MOTA, SILVA e GONÇALVES, 2009).

Em vista das inúmeras aplicações da glicerina e a previsão do excedente do produto no mercado, pesquisadores e empresários estão trabalhando no propósito de criar alternativas voltadas para o consumo desta glicerina. Entre as propostas de utilização da glicerina, pode ser citado a transformação da glicerina em insumos para fins industriais, como precursores na produção de polímeros, fármacos, herbicidas, pesticidas e aditivos para polímeros (RIBEIRO, 2009).

Os aditivos para polímeros abrangem uma vasta gama de compostos químicos e a inserção destes nas matrizes é essencial para conferir propriedades satisfatórias ao material, pois são estes que, em muitos casos, melhoram a processabilidade, determinam o formato e a aplicação do material final. Os principais aditivos na indústria de polímeros são os: lubrificantes, plastificantes, retardantes de chama, antioxidantes, cargas, reforços e agentes de reticulação (RODOLFO, NUNES e ORMANJI, 2006).

Diante destes temas mencionados, a utilização da glicerina para fins de transformação na indústria química em derivados e a necessidade dos aditivos para polímeros contemplam uma contribuição mais imediata, pois estes fatos podem ajudar a solucionar o destino do excedente do subproduto advindo da síntese do biodiesel.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho consiste na modificação química do glicerol pela reação de esterificação com ácido acrílico (síntese do mono, di e triacrilato de glicerila) com a função de atuar como agente de reticulação para matrizes poliméricas, como por exemplo, o poli(metacrilato de metila) (PMMA).

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar o derivado do glicerol com ácido acrílico (mono, di e triacrilato de glicerila) a partir da reação de esterificação com o ácido acrílico e caracterizar o produto por técnicas convencionais de análise.
- Polimerizar o metacrilato de metila usando o derivado glicerol/ácido acrílico como agente de ligação cruzada. Obter corpos de prova dos polímeros sintetizados para avaliar as propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas, além da determinação do índice de inchamento.
- Polimerizar o derivado glicerol/ácido acrílico (mono, di e triacrilato de glicerila) puro. Obter corpos de prova dos polímeros sintetizados para avaliar as propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas, além da determinação do índice de inchamento.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Glicerol

O glicerol ou o 1,2,3-propanotriol ou, ainda, a glicerina, é um líquido claro, incolor, viscoso e higroscópico. Sua descoberta ocorreu por volta de 1780, pelo químico sueco Carl Wilhelm Scheele. O glicerol é um produto quimicamente bem conhecido. Tal fato é comprovado nas inúmeras áreas em que o glicerol e/ou derivados deste são aplicados.

O 1,2,3-propanotriol é um álcool contendo na sua estrutura química três hidroxilas, duas primárias e uma secundária (Figura 1). Por esta razão, o glicerol apresenta natureza higroscópica e elevada solubilidade em água.

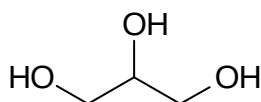


Figura 1. Representação da estrutura química do 1,2,3-propanotriol ou glicerol.

O glicerol ocorre naturalmente em formas combinadas, como nos triglicerídeos presentes nos diversos óleos graxos animais e vegetais (MOTA *et al.*, 2009).

O termo glicerol aplica-se somente ao composto químico puro 1,2,3-propanotriol, enquanto que o termo glicerina aplica-se aos produtos comerciais normalmente contendo quantidades maiores ou iguais a 95% de glicerol (KNOTHE *et al.*, 2006).

A possibilidade de troca dos átomos de hidrogênio das hidroxilas torna-o extremamente interessante em reações com metais, com ácidos orgânicos ou inorgânicos, além de radicais aquila ou arila, formando éteres. No entanto, em alguns casos a hidroxila primária é mais reativa que a secundária, consequentemente, os derivados do glicerol são obtidos na forma de misturas contendo isômeros (ZHOU *et al.*, 2008).

Sabe-se que, desde 1959, o glicerol é considerado uma substância atóxica, sendo o seu uso permitido como aditivo em alimentos e, de acordo com a agência norte-americana, Food and Drug Administration (FDA), o glicerol é uma substância “GRAS” (Generally Regarded as Safe). No Brasil, o uso do glicerol em produtos alimentícios é assegurado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) (ARRUDA, RODRIGUES e FELIPE, 2006).

Há comercialmente vários níveis e designações de pureza da glicerina, diferindo no teor de glicerol e outras características, tais como cor, odor e impurezas.

O glicerol também pode ser obtido via fermentação microbológica ou síntese química a partir de reagentes de origem petroquímica (WANG *et al.*, 2001; SILVA, MACK e CONTIERO, 2009). Outra maneira de obtenção é o processo tradicional de hidrólise de ácidos graxos, procedimento muito usado para produção de sabões.

A produção de biodiesel a partir de óleos vegetais ou gordura de origem animal através da transesterificação, geralmente com metanol ou etanol, em catálise homo ou heterogênea, gera o glicerol como co-produto de reação. O glicerol produzido é geralmente na razão de 1mol de glicerol para 3 mol de biodiesel, ou cerca de 10% (v/v) do produto (Figura 2) (ZHOU *et al.*, 2008; KARINEN e KRAUSE, 2006).

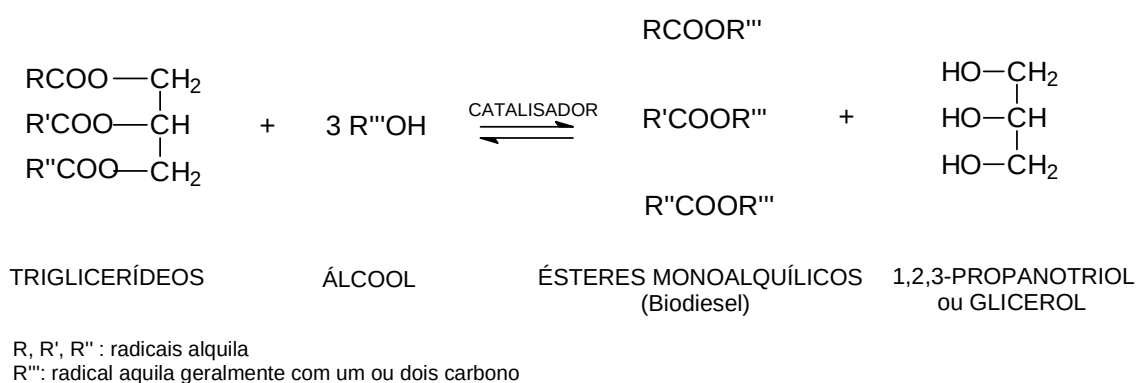


Figura 2. Reação da transesterificação de triglicerídeos com álcool na presença de catalisador (SCHUCHARDT, SERCHELI e VARGAS, 1998).

O grande incentivo no aumento da produção de biodiesel está influenciando diretamente o mercado econômico do glicerol. Este cenário é claramente visível em alguns países da Europa e no Brasil. A consolidação do biodiesel como fonte alternativa de combustível renovável está relacionada a

diversos fatores, que engloba desde impactos ambientais até sócio-econômicos. Em 2008, algumas citações de trabalhos científicos apontavam o grande limitante da produção mundial de biodiesel como sendo a enorme oferta de glicerol no mercado e a conseqüente queda no preço do produto, podendo até desestabilizar o mercado de insumos químicos (ZHOU *et al.*, 2008).

Contudo, a aplicação do glicerol e de seus derivados já está consolidada no mercado mundial. O glicerol está presente numa ampla variedade de produtos, como cosméticos, perfumaria, alimentos, fármacos, matéria-prima para derivados químicos, automotivo, tabaco, tintas, entre outras (MOTA *et al.*, 2009; KNOTHE *et al.*, 2006; WANG *et al.*, 2001). Além das novas aplicações, na indústria alimentícia, na indústria médico-farmacêutica, na indústria de aditivos, e etc (KNOTHE *et al.*, 2006; BEHR *et al.*, 2008). A Figura 3, apresentada a seguir, mostra um panorama geral da distribuição das aplicações do glicerol nas diversas áreas.

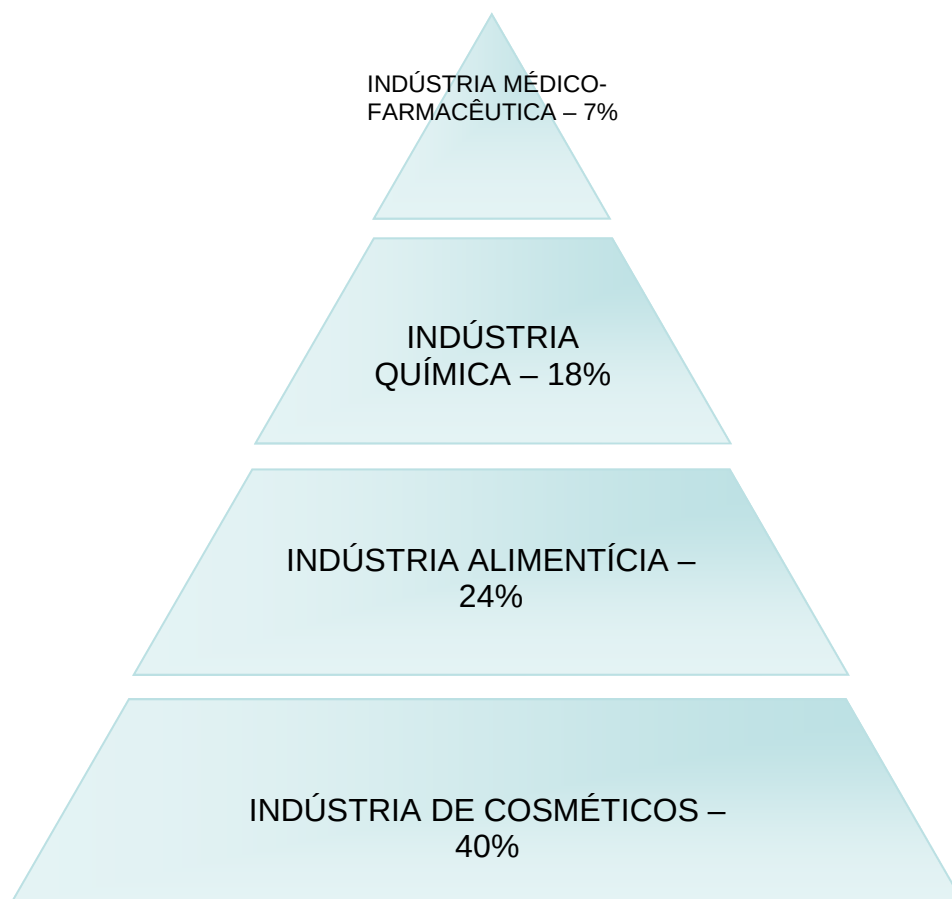


Figura 3. Panorama geral da distribuição das aplicações do glicerol nas diversas áreas (Fonte: adaptado de biodieselbr.com).

Seguindo a tendência mundial, o meio científico e industrial no Brasil está buscando alternativas para utilizar este co-produto. Um exemplo é a utilização da glicerina para geração direta de energia, ou ainda, na transformação deste em combustível como o etanol (BOUÇAS, 2007).

Outra alternativa em grande desenvolvimento é a síntese de produtos químicos utilizando o glicerol como matéria-prima. Este caminho tem sido preferido por muitos estudiosos da área, pois agrega um maior valor comercial ao produto final. Dentre algumas modificações químicas, estão reações de eterificação, esterificação, oxidação e redução (Figura 4) (GONÇALVES *et al.*, 2006; ZHOU *et al.*, 2008).

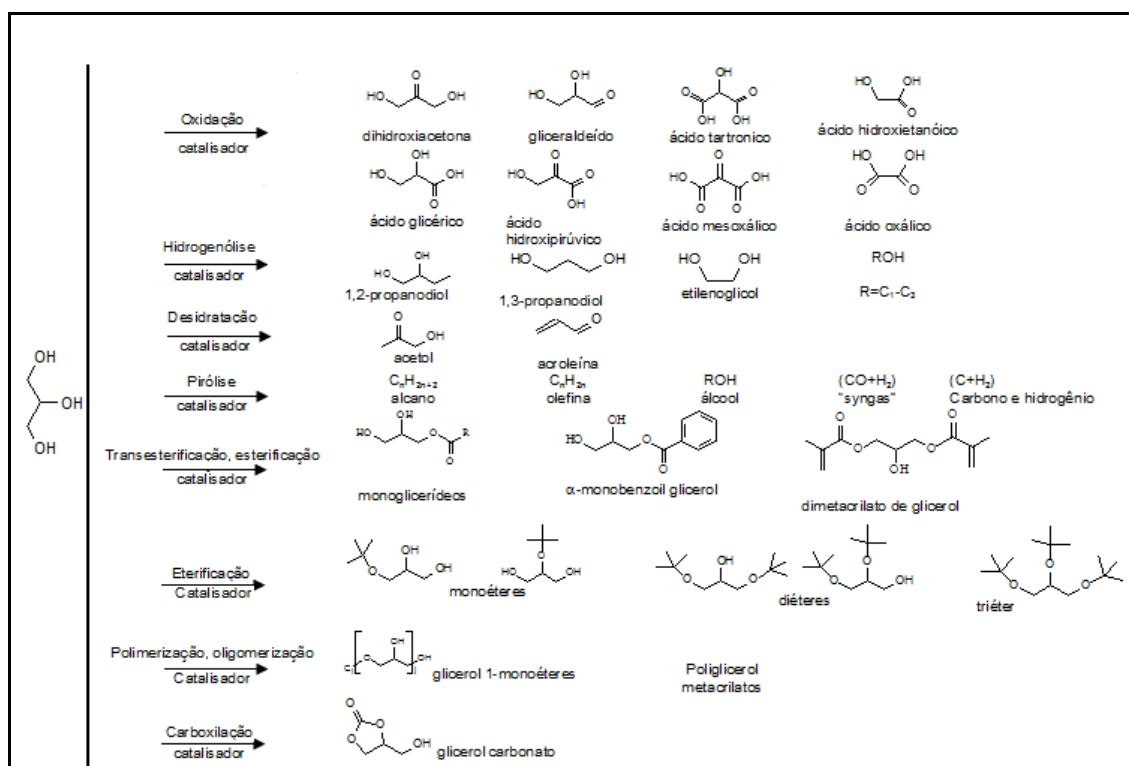


Figura 4. Derivados químicos do glicerol (Fonte: adaptado de Zhou *et al.*, 2008).

Os ésteres do glicerol de cadeia carbônica relativamente curta são algumas das propostas de derivatização, sendo aplicados principalmente como aditivos para polímeros, principalmente como plastificantes (JANIGOVÁ, LACÍK e CHODÁKI, 2002). Outros trabalhos mostram um potencial favorável dos acetais e cetais da glicerina como aditivos para combustíveis (MOTA *et al.*, 2009).

Silva e colaboradores (2009) propuseram a bioconversão por processo microbiológico do glicerol, advindo da produção do biodiesel, em propano-1,3-diol, dihidroxiacetona, etanol, entre outros (SILVA, MACK e CONTIERO, 2009).

3.2 Reações de acilação

As reações de acilação de compostos químicos é um dos tipos fundamentais na Química Orgânica, principalmente na conversão de álcoois a ésteres.

As reações de acilação ocorrem pela transferência do grupo acila dos reagentes chamados de agentes acilantes para os substratos a serem modificados. Um exemplo é a acilação de álcoois em catálise ácida com ácidos carboxílicos. Esta metodologia é chamada de esterificação de Fischer (Equação 1).



No entanto, são comumente utilizados agentes acilantes mais reativos que os ácidos carboxílicos, tais como os cloretos de acila e os anidridos. Estes reagentes favorecem a formação do produto acilado devido à combinação do efeito polar do halogênio ou do substituinte oxigênio, tornando o grupo carbonila mais reativo (Equação 2 e 3).



O mecanismo de reação para a esterificação de álcool é conhecida. Sabe-se que esta reação pode seguir via catálise ácida ou básica. Na catálise ácida ocorre, preferencialmente, a protonação do oxigênio da carbonila do ácido carboxílico. Desta forma, um intermediário de reação é formado pela presença de duas estruturas com a alternância dos elétrons da dupla ligação

entre o átomo de carbono e oxigênio da carbonila. Nesta estrutura o déficit de elétrons está localizado num determinado momento no átomo de oxigênio da carbonila, e em outro momento está localizado no átomo de carbono da carbonila, formando uma espécie eletrofílica. Assim, a presença dos grupos hidroxila do álcool atua como um nucleófilo através dos pares de elétrons, ligando-se à espécie anterior altamente reativa. A estrutura química tetraédrica formada é rearranjada e mantida por equilíbrio químico até a eliminação de uma molécula de água. Por fim, o meio aquoso desprotona a estrutura formada para formação do éster e liberação do íon H_3O^+ no sistema (Figura 5).

As bases de Lewis são usadas como catalisadores nas reações de acilação de álcoois com anidridos. A adição destas bases geralmente é mais eficiente nas reações de álcoois primários e secundários. Por exemplo, a metodologia usando o 4-dimetilaminopiridina (DMAP) (NEISES e STEGLICH, 1978).

Os ácidos de Lewis são bem conhecidos e usados na catálise ácida de acilação, como o cloreto de cobalto (CoCl_2), cloreto de zinco (ZnCl_2), cloreto férrico (FeCl_3) e cloreto de titânio/perclorato de prata ($\text{TiCl}_4/\text{AgClO}_4$) (IQBAL e SRIVASTAVA, 1992; BARTOLI *et al.*, 2003). O perclorato de zinco também tem sido empregado [$\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$] (CHANDRA *et al.*, 2002).

O ácido acético é um dos agentes acilantes mais usados para obtenção de mono, di e ou tri-ésteres de glicerol (GONÇALVES *et al.*, 2008; BLANCO *et al.*, 2004; CHO *et al.*, 2006). Além deste ácido, o benzóico e butanóico também são usados como acilantes. Zhoe e Schaefer (2003) propuseram a acilação do glicerol para obtenção de plastificantes compatíveis a polímeros vinílicos, borrachas, entre outras aplicações (ZHOE e SCHAEFER, 2003).

Yaakoub e colaboradores (2007) propuseram a síntese e a caracterização de derivados do glicerol com o ácido decanóico (C10), láurico (C12) e oléico (C18:1), a fim de obter compostos com potencial de utilização como lubrificantes em fluidos de perfuração de base aquosa (YAAKOUB *et al.*, 2007).

Outro derivado acilado do glicerol relatado na literatura é um poliéster linear com ligações cruzadas. Este polímero é sintetizado a partir da reação do anidrido ftálico com o glicerol (TEEGARDEN, 2004).

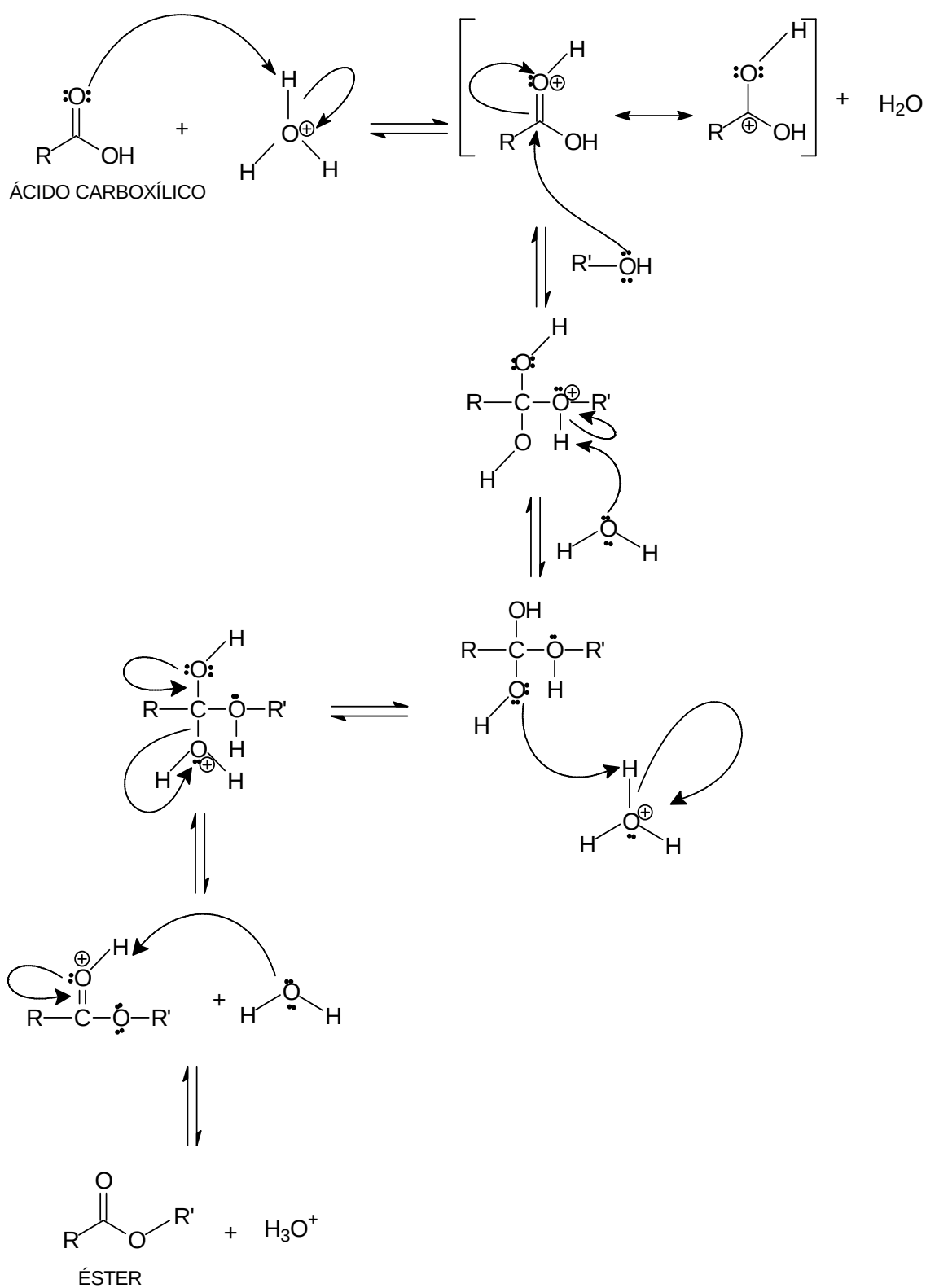


Figura 5. Representação esquemática do mecanismo de reação de esterificação em meio ácido.

3.3 Monômeros acrilato e metacrilato

As primeiras citações de um polímero acrílico foram feitas em 1877 e 1880, quando pesquisadores observaram a reação de polimerização dos acrilato e metacrilato de metila. No entanto, somente a partir de 1900 estes polímeros acrílicos tiveram um maior reconhecimento técnico, para então, em 1927, começar a produção industrial (KRICHELDORF, NUYKEN e SWIFT, 2005).

Os monômeros que dão origem aos poli(acrilatos) e poli(metacrilatos) apresentam a estrutura química geral do etileno substituído assimetricamente (Figura 6).

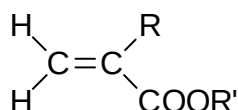


Figura 6. Estrutura química geral dos ésteres acrílicos.

Sendo $R = H$ para os acrilatos e $R = CH_3$ para os metacrilatos, $R' =$ uma variedade de grupos n -alquila.

No processo de polimerização dos acrilatos há três características fundamentais:

- a contração do volume – este fenômeno é relativamente mais pronunciado comparado aos outros monômeros;
- a reação de polimerização ocorre com a liberação de calor (reação exotérmica) – este fenômeno é maior para os acrilatos em comparação aos metacrilatos;
- alta conversão – este fenômeno pode ser influenciado pelo processo da formação de ramificações ou de ligações cruzadas.

Os monômeros acrilato e metacrilato possuem solubilidade intermediária em água, o que os torna, assim como os monômeros acrílicos convencionais, passíveis à polimerização em água via radical livre (KRICHELDORF, NUYKEN

e SWIFT, 2005). Este processo ocorre em meio heterogêneo sendo que, podem ser conduzidos de duas maneiras: suspensão ou emulsão.

O comportamento dos diversos acrilatos e metacrilatos na copolimerização é independente da natureza do grupo éster. A razão de reatividade da copolimerização de metacrilatos (M_1) com acrilatos (M_2) são de $r_1 = 2,0$ e $r_2 = 0,3$ (KRICHELDORF, NUYKEN e SWIFT, 2005).

Muitos dos acrilatos e metacrilatos “bi” ou polifuncionais são derivados de álcoois e são frequentemente usados como reticuladores na copolimerização. Geralmente, a obtenção dos diésteres é feita a partir de dióis como o 1,4-butanodiol, o glicerol, o 2,2-bis(hidroximetil)-1-butanol, 1,6-hexanodiol, entre outros (KRICHELDORF, NUYKEN e SWIFT, 2005) (Figura 7).

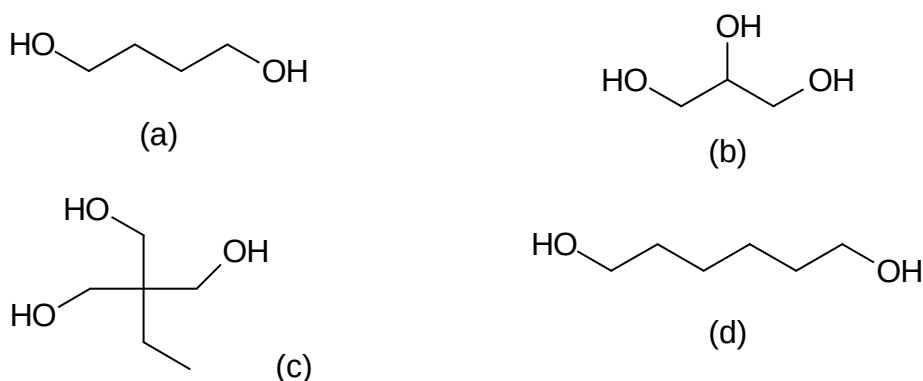


Figura 7. Estruturas químicas: (a) 1,4-butanodiol; (b) glicerol; (c) 2,2-bis(hidroximetil)-1-butanol; (d) 1,6-hexanodiol.

Os derivados acrílicos polimerizam cerca de três vezes mais rápido que os correspondentes metacrílicos. Os polímeros de acrilatos têm a temperatura de transição vítrea abaixo da temperatura ambiente, apresentando geralmente aspecto macio e adesivo, diferentemente dos metacrílicos, que tendem a ser duros e quebradiços (BILLMEYER JR, 1984).

3.3.1 Polímeros acrílicos - PAs

Os polímeros acrílicos ou poli(acrílicos) (PAs) são polímeros sintéticos derivados de monômeros acrílicos, tais como ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de metila, metacrilato de metila, (Figura 8) (CANEVAROLO JR, 2006; MANO, 1996) e são comumente aplicados como polímeros de engenharia considerando a alta resistência química e física, além das excelentes propriedades ópticas (INDAC, 2010).

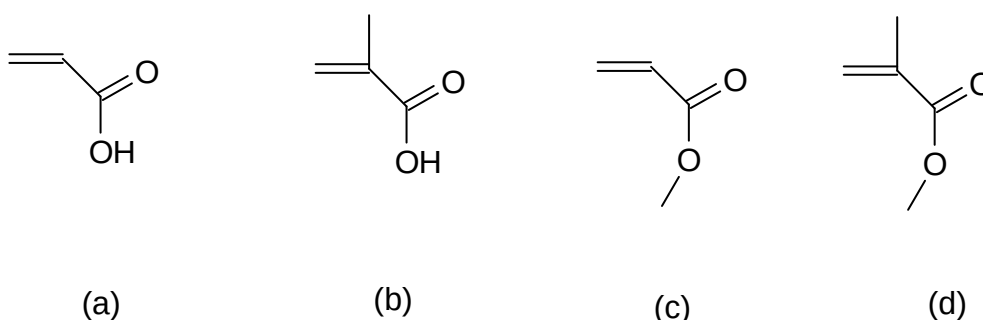


Figura 8. Representação das estruturas químicas de monômeros acrílicos. (a) Ácido Acrílico; (b) Ácido Metacrílico; (c) Acrilato de metila; (d) Metacrilato de metila.

Os monômeros acrílicos geram polímeros pela reação de polimerização em cadeia. Esse tipo de reação consiste na formação de uma cadeia polimérica através da reatividade da dupla ligação de um monômero (frente a um iniciador – geralmente radicais livres) e a sucessiva reação com outras ligações duplas de outras moléculas do monômero (CANEVAROLO JR, 2006).

A reação de polimerização em cadeia ocorre inicialmente pela geração de um centro ativo para, posteriormente, ocorrer a propagação da cadeia. Desta forma, a cadeia cresce com a transferência do centro ativo de monômero a monômero até que se dá o desaparecimento deste centro, ocorrendo então, a etapa de terminação (Figura 9) (CANEVAROLO JR, 2002).

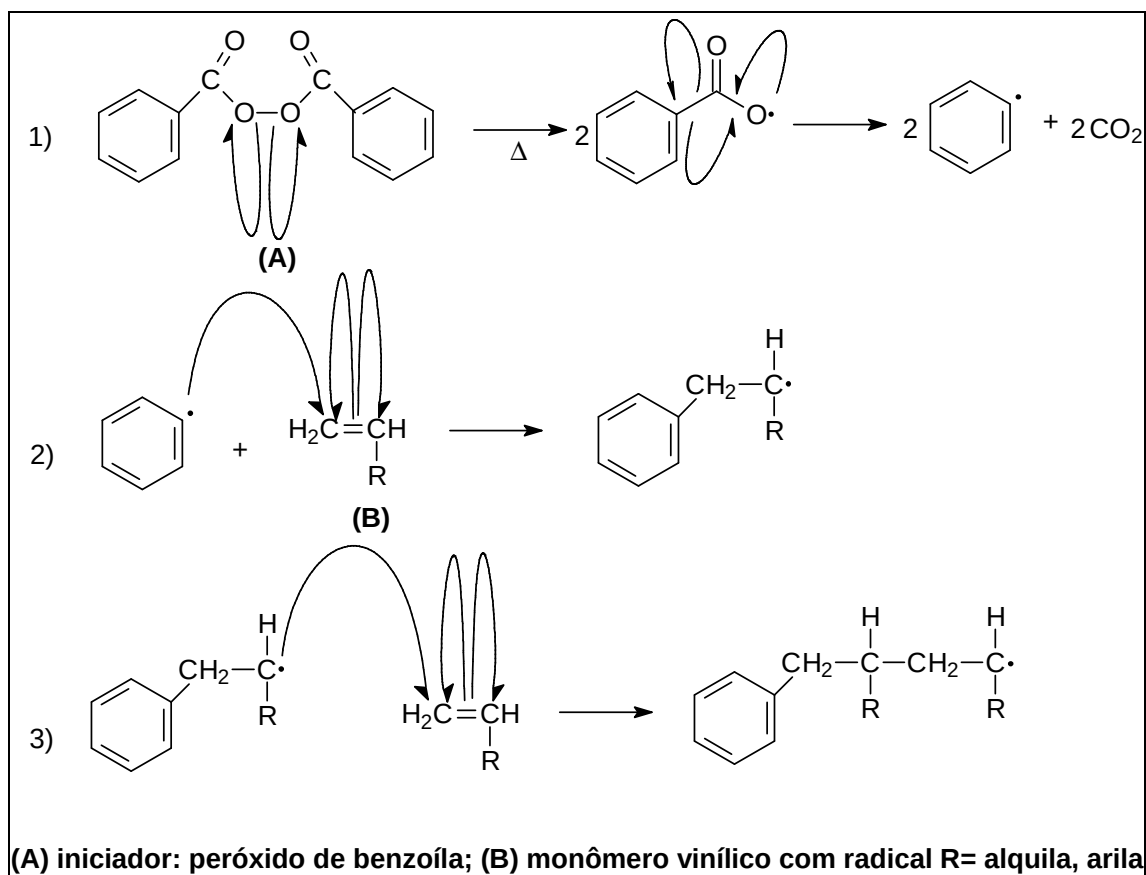


Figura 9. Representação do mecanismo de polimerização via radical livre iniciada por um peróxido.

A primeira etapa, de iniciação, pode ser conduzida por agentes físicos ou químicos. Dentre os agentes físicos destacam-se as radiações eletromagnéticas de baixa energia (por exemplo, as radiações ultravioleta), as radiações eletromagnéticas de alta energia (por exemplo, raios gama e raios-X) e os elétrons. Dentre os agentes químicos, estão os peróxidos de acila, peróxidos de alquila, peroxidicarbonatos de dialquila, hidroperóxidos, os azoderivados, os ácidos e as bases de Lewis e os sistemas catalíticos de Ziegler-Natta. Mais comumente é utilizado o peróxido de benzoíla (BPO) (MANO e MENDES, 1999).

3.3.1.1 Poli(metacrilato de metila) - PMMA

O PMMA é sintetizado a partir do monômero metacrilato de metila (MMA). O monômero MMA apresenta propriedades físicas como:

- ponto de ebulição = 101° C;
- ponto de fusão = - 48° C;
- densidade relativa = 0,945 g.cm⁻³ (a 20° C) (PHILLIPS e ANUSAVICE, 2003).

No caso do MMA, que é um monômero vinílico, a reação de polimerização segue principalmente via radical livre.

As técnicas empregadas, na indústria ou em laboratórios, para obtenção do PMMA varia segundo a qualidade e características que se pretende obter. Normalmente, a obtenção do PMMA na polimerização em emulsão e em solução tem uma maior aplicação industrial tais como revestimentos, adesivos, laminados e tintas. Já a polimerização em massa, um processo mais simples e barato, pois não requer solvente, é frequentemente utilizada na manufatura de chapas, hastes e tubos (MARINHO, 2005).

O PMMA é considerado um polímero amorfo. Devido a presença do grupo metila ligado ao átomo de carbono “ α ” (alfa) à carbonila. A mobilidade da cadeia polimérica é restringida, o que leva ao aumento da temperatura de transição vítrea (Tg) do material. A Tg do PMMA varia de 104 a 115°C dependendo da configuração apresentada pelo polímero (BRYDSON, 1999).

Os solventes ideais para o PMMA são o acetato de etila, dicloroetileno, tricloroetileno, clorofórmio e tolueno. A dissolução dos polímeros, em geral, pode ser determinada através dos parâmetros de solubilidade (δ). Os valores para estes parâmetros são teóricos e levam em consideração alguns fatores físico-químicos. No entanto, Hansen em 1967, propôs um parâmetro de solubilidade generalizado que considera o somatório das várias forças presentes na molécula, tendo, portanto, contribuições relativas às forças de dispersão (δ_d), às forças de ligações de hidrogênio (δ_h) e das interações dipolo-dipolo (δ_p) (BRYDSON, 1999; CANEVAROLO JR, 2006).

Dentre os polímeros metacrílicos, o PMMA é o de maior aplicação (Figura 10). Tem se destacado em aplicações na área médica e odontológica, como homopolímero ou como copolímero. Ele também é utilizado em aplicações de engenharia devido à algumas vantagens, tais como o baixo custo no processo de moldagem, além das excepcionais propriedades ópticas e a alta resistência à tração (VASILOPOULOU *et al.*, 2009).

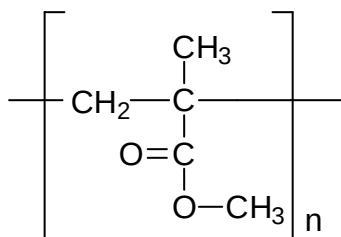


Figura 10. Representação da estrutura química do mero do poli(metacrilato de metila) (PMMA).

Existem vários copolímeros sintetizados com o MMA, e dentre estes podemos citar o poli(acrilato de metila-co-metacrilato de metila). Este copolímero tem grande importância industrial e é conhecido como resina acrílica (MARINHO, 2005). Outros exemplos de copolímeros que podem ser citados é o poli(estireno-co-metacrilato de metila) que foi utilizado para investigar o seu comportamento físico em relação as matrizes poliméricas poliestireno e PMMA (ARLEN e DADMUN, 2003), o poli(metacrilato de metila-co-divinilbenzeno) e com dimetacrilatos (UHL *et al.*, 2001).

3.4 Agentes de reticulação

Os agentes de reticulação ou de ligação cruzada ou ainda, reticulantes são aditivos empregados na síntese de polímeros gerando ligações cruzadas ou reticulações. Os aditivos promovem a formação de ligações químicas do tipo covalente entre as cadeias do polímero, formando uma estrutura polimérica tridimensional (CANEVAROLO JR, 2006).

Para a formação destas ligações, necessariamente, a estrutura química do agente deve ter funcionalidade igual ou maior que dois. A funcionalidade é considerada o número de pontos reativos na molécula pelos quais aumenta a massa molar do polímero (CANEVAROLO JR, 2006).

Em função da quantidade de ligações cruzadas média por volume unitário, os polímeros reticulados podem ser classificados em: polímeros com baixa ou com alta densidade de ligações cruzadas. A Figura 11 demonstra a formação das ligações cruzadas por polimerização via radical livre de grupos vinílicos na cadeia polimérica.

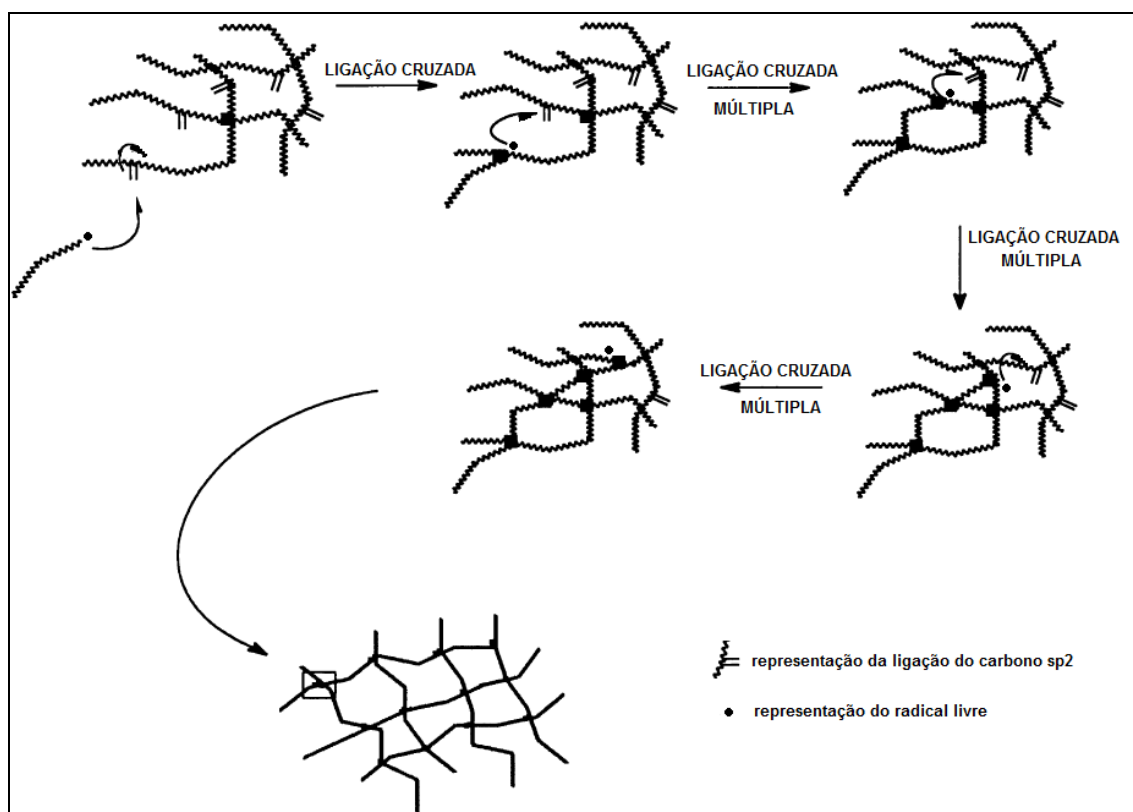


Figura 11. Representação da formação das ligações cruzadas pelo ataque do radical livre às ligações vinílicas (Fonte: adaptado de OKAY, 2000).

Basicamente, a formação da reticulação entre as cadeias do polímero pode seguir por dois caminhos distintos: pelo método de radiação ou pela geração de radicais na própria cadeia polimérica, especialmente no último caso, devido aos peróxidos orgânicos (RABELLO, 2000).

O uso do método de radiação consiste no emprego de técnicas como raios X, raios gama, elétrons de alta energia ou ultravioleta. A radiação, ao ser aplicada ao material já moldado no estado sólido, excita os elétrons do polímero gerando radicais livres que se acoplam para formar as ligações cruzadas, mesmo na ausência de calor ou de agentes químicos (RABELLO, 2000). Já, pelo método utilizando um iniciador orgânico termicamente instável, este é incorporado à massa polimérica antes ou durante o processamento. A geração de radicais livres ocorre pela decomposição térmica do iniciador. Neste caso, deve-se levar em consideração que a temperatura inicial de decomposição deve ser compatível com a temperatura de processamento do polímero. Assim, ao se decompor, imediatamente os radicais ativos atacam a ligação dos carbonos hibridizados em sp^2 do monômero transferindo o centro ativo (radical) gerando novo radical na matriz (macroradical), originando as ligações covalentes entre as macromoléculas, formando a rede tridimensional (RABELLO, 2000).

Além destes métodos, também podem ser utilizados reagentes “bi” ou polifuncionais que reagem efetivamente com os monômeros, formando polímeros reticulados. Estes reagentes são utilizados visando melhorar as propriedades físico-químicas do material.

A busca e o grande interesse no desenvolvimento de novos agentes de reticulação para polímeros termoplásticos são fundamentalmente determinados pelo alcance de propriedades, como:

- maior resistência química;
- maior resistência à degradação térmica;
- melhores propriedades adesivas.

O resultado das mudanças nas propriedades físicas e mecânicas dos materiais reticulados torna-os interessantes em inúmeras aplicações. As ligações cruzadas são frequentemente utilizadas na Química dos Polímeros Sintéticos e também nas Ciências Biológicas. Uma grande descoberta que se tornou um material industrializado importantíssimo foi o processo da vulcanização da borracha, em 1840. Hoje é sabido que a vulcanização da borracha na presença de enxofre e alguns aditivos orgânicos formam uma rede de ligações cruzadas entre as cadeias do polímero modificando as propriedades físicas e mecânicas do material (COSTA *et al.*, 2003).

O uso do método da radiação é aplicado no polietileno (PE) para obtenção das reticulações e o método utilizando peróxido orgânico é aplicado na reticulação do copolímero (etileno-acetato de vinila) (EVA) que não apresenta na sua estrutura polimérica insaturações (HSU *et al.*, 2004).

3.4.1 Divinilbenzeno - DVB

O divinilbenzeno (DVB) é o principal e mais usado monômero que age formando ligações cruzadas quando copolimerizado com ácido acrílico ou metacrílico ou, principalmente, com o estireno (Sty) (Figura 12).

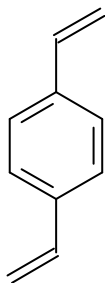


Figura 12. Estrutura química do divinilbenzeno (DVB).

O monômero DVB comercializado é uma mistura de isômeros que contém o *m*-DVB e o *p*-DVB, além do *m*- e *p*-etilvinilbenzeno (EVB). Devido à facilidade da polimerização, o DVB é vendido com um agente inibidor de polimerização e, ainda, diluído em EVB para diminuir esta reação.

O uso do DVB como agente de reticulação é utilizado a fim de produzir copolímeros reticulados. As resinas trocadoras de íons são exemplos destes materiais, constituídas pelo copolímero reticulado que é o suporte polimérico, sendo que este, posteriormente, é funcionalizado com a introdução de grupos funcionais, tais como grupos sulfônicos (-SO₃H).

Estudos têm mostrado, desde os anos 70, que a aplicação de resinas como suporte polimérico com grupos funcionais têm-se tornado uma boa alternativa nas diversas áreas do conhecimento. Em alguns processos químicos, com aplicação industrial, as resinas estão atuando como catalisadores, substituindo os catalisadores convencionais, como sais inorgânicos. Estes têm a conveniência não ser solubilizados no meio reacional,

o que os tornam mais fácil para a remoção, e ainda, podem ser reutilizados (COUTINHO *et al.*, 2006).

A reação do estireno (Sty) com o DVB foi estudada primeiramente por Staudinger e Heuer que demonstraram a copolimerização de ambos formando ligações cruzadas entre as cadeias. Posteriormente, os estudos de Storey compararam frações de Sty/DVB na copolimerização com a homopolimerização destes e concluiu que o aumento das ligações cruzadas entre as cadeias era devido à diminuição da razão Sty/DVB (SAJJADI *et al.*, 1996).

A síntese das resinas reticuladas de poli(estireno-co-divinilbenzeno), PS/DVB, é comumente realizada em duas etapas. Na primeira, a matriz polimérica é formada pela copolimerização entre os monômeros (agente de reticulação e monômero principal) por meio da polimerização em suspensão, num processo via radical livre. Neste processo, as características morfológicas das resinas, tais como porosidade, distribuição de tamanhos dos poros e área específica podem ser controladas. Este controle pode depender do tipo e da quantidade de diluente utilizado durante a polimerização e, também, do grau de ligações cruzadas do polímero. Consequentemente, o aspecto do material pode variar desde estruturas tipo gel até macroporosas. Na segunda etapa, a matriz é funcionalizada pela incorporação de grupos funcionais ativos, por exemplo, pela reação de sulfonação do copolímero (Figura 13) (COUTINHO *et al.*, 2003).

A copolimerização do DVB com estireno produz um material com baixa solubilidade na maioria dos solventes. Em geral este processo, aumenta a temperatura de transição vítrea (T_g) e melhora as propriedades mecânicas (LU *et al.*, 2010; OKAY, 2000). As propriedades físicas, químicas e mecânicas são determinadas, em grande parte, pelas ligações cruzadas.

Atualmente, as resinas de PS/DVB comercializadas contém teores de DVB que variam de 2 a 20%. As resinas com os maiores teores de DVB apresentam baixo grau de inchamento em solventes e menor flexibilidade na estrutura. Em contrapartida, as de menores teores de DVB geralmente apresentam custos mais baixo e maior eficiência de operação (OKAY, 2000).

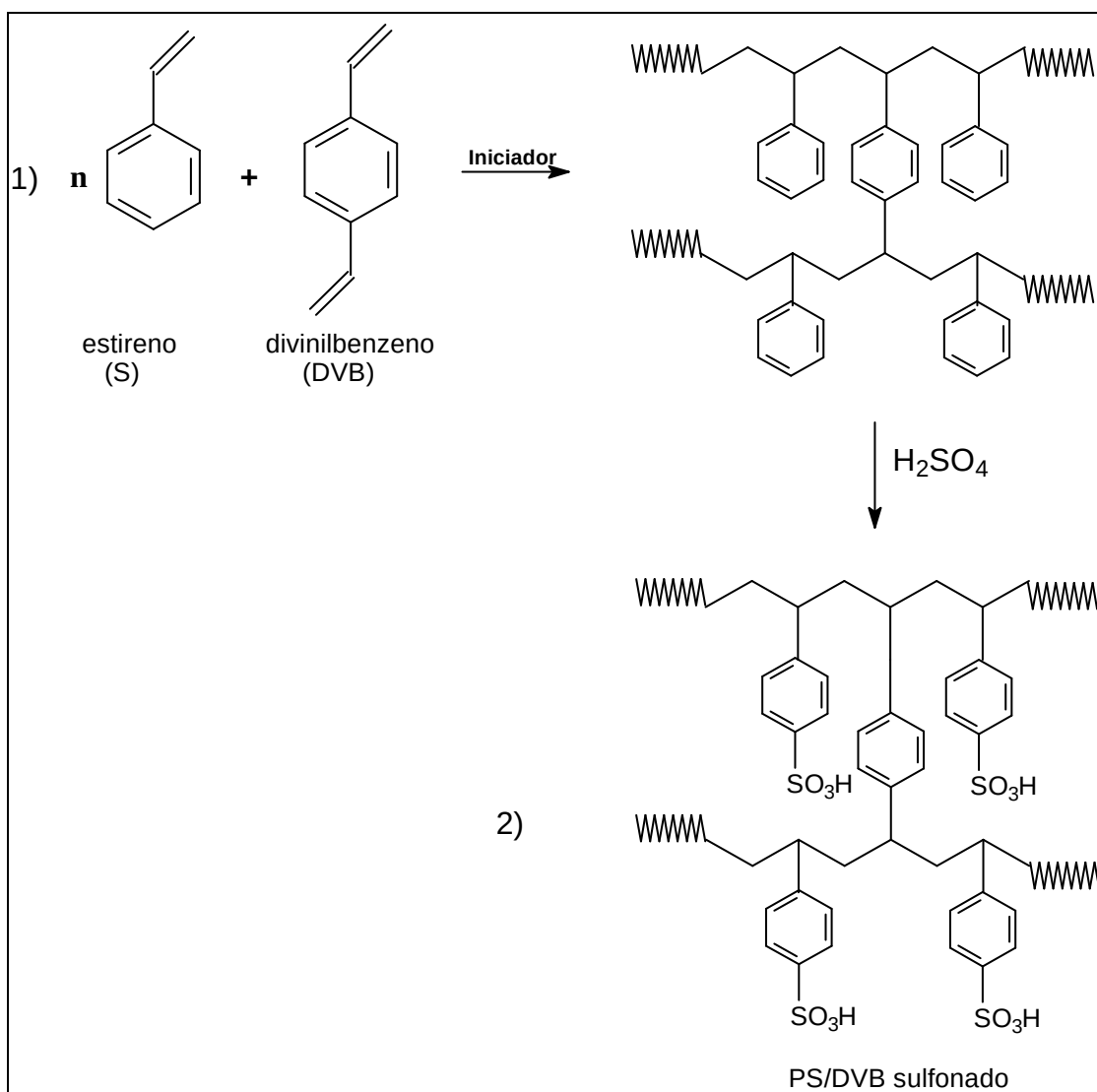


Figura 13. Representação esquemática da síntese das resinas trocadoras de íons (Fonte: adaptado de Collins *et al.*, 2006).

3.4.2 Derivados de acrilatos e metacrilatos

Os monômeros acrílicos, em especial os ésteres de acrilatos e metacrilatos, são muito usados como agentes de reticulação. Muitas das aplicações envolvendo estes reticulantes estão ligadas à preparação de copolímeros na área biomédica, farmacêutica, industrial, etc (HE *et al.*, 2000; SAUNDERS *et al.*, 2009; DURAN, SOYLAK e TUNCEL, 2008).

Os principais agentes de reticulação acrílicos apresentam dois ou três grupos vinílicos na estrutura química pelos quais, durante a polimerização ligam-se às cadeias do monômero (Figura 14).

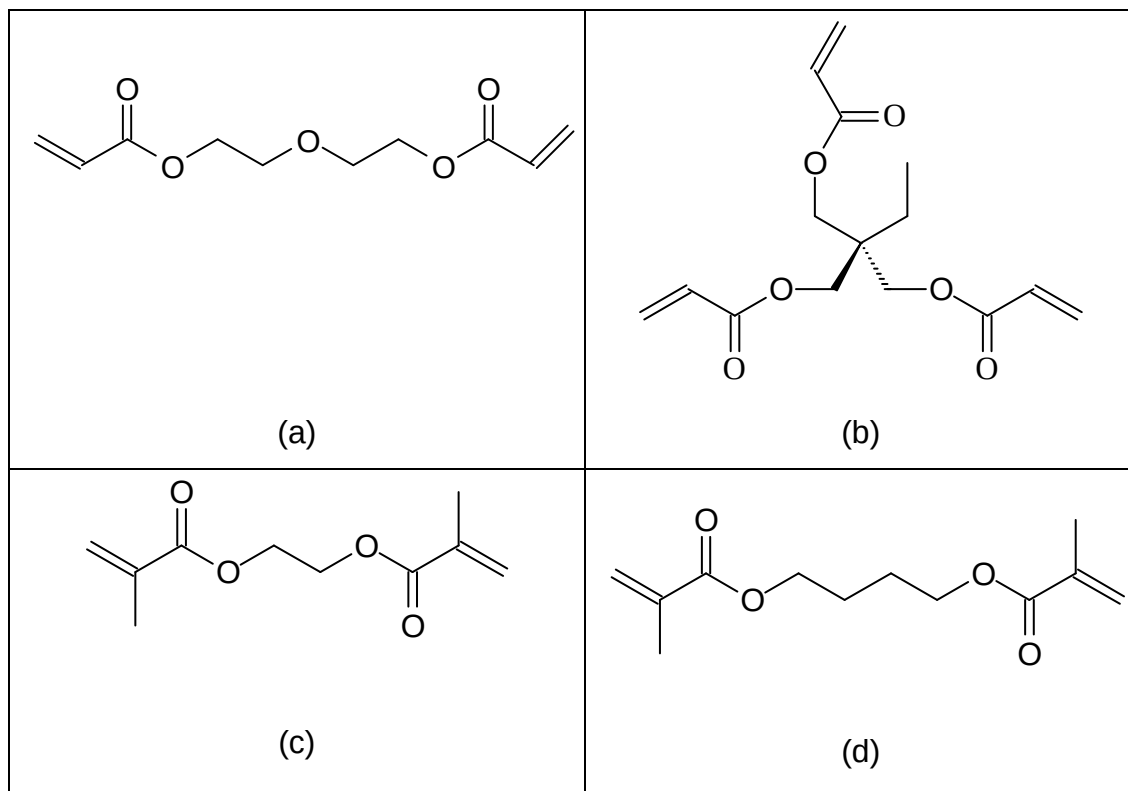


Figura 14. Estruturas químicas dos principais derivados acrílicos de reticulação. (a) Diacrilato de dietilenoglicol (DEGDA); (b) Triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA); (c) Dimetacrilato de etilenoglicol (DMEG); (d) Dimetacrilato de butanodiol.

Um importante parâmetro que determina as propriedades dos materiais reticulados é a estrutura química da matriz polimérica, a qual está ligada diretamente à natureza química dos monômeros e à quantidade molar dos agentes de reticulação. Através do controle destes fatores é possível regular características como, polaridade e resistência mecânica dos materiais (ROICE, KUMAR e PILLAI, 1999).

É frequentemente citado em trabalhos científicos o uso destes sistemas reticulados com os derivados de metacrilatos e acrilatos na síntese de hidrogéis. Os hidrogéis são materiais poliméricos reticulados capazes de inchar no meio aquoso sem que haja a solubilização. Além disso, são sistemas

versáteis que podem carregar e liberar solutos com propriedades terapêuticas específicas (PRADAS *et al.*, 2001; BETTINI, COLOMBO e PEPPAS, 1995). Um dos propósitos da aplicação destes hidrogéis é na área biomédica devido à biocompatibilidade com o organismo humano (HAMIDI, AZADI e RAFIEI, 2008).

Novos agentes de ligação cruzada derivados de metacrilatos e acrilatos tem sido buscado, principalmente, visando uma melhor flexibilidade da cadeia principal do polímero, o que permite uma melhor difusão de solventes através da mesma. Esta propriedade muitas vezes é esperada, por exemplo, para a aplicação destes polímeros na síntese em fase sólida de peptídeos, proteínas ou pequenas moléculas orgânicas (WANG *et al.*, 2006).

Diante do relatado é evidente o interesse tecnológico e acadêmico de materiais reticulantes. Por esta razão, o desenvolvimento de materiais reticulantes alternativos aos produtos importados empregados e já bem estabelecidos, emerge como uma potencial ferramenta inovadora e de aplicação.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes

- Acetona P.A. 99,5% ($MM = 58,08 \text{ g.mol}^{-1}$) (Vetec Química Fina LTDA).
- Ácido acrílico P.A. 99% ($MM = 72,01 \text{ g.mol}^{-1}$) (Acros).
- Anidrido hexanóico P.A. 97% ($MM = 116,16 \text{ g.mol}^{-1}$) (Aldrich).
- Bicarbonato de sódio P.A. 99,7% ($MM = 84,01 \text{ g.mol}^{-1}$) (Impex).
- Cloreto férrico anidro P.A. 99% ($MM = 162,19 \text{ g.mol}^{-1}$) (Carlo Erba).
- Cloreto de magnésio hexaidratado P.A. 99% ($MM = 203,14 \text{ g.mol}^{-1}$) (Reagen): seco em estufa à 100°C . Mantido por 48 horas.
- Clorofórmio P.A. 99,8% ($MM = 119,38 \text{ g.mol}^{-1}$) (Quimis).
- Dimetacrilato de etilenoglicol 98% ($MM = 198,06 \text{ g.mol}^{-1}$) (Aldrich): destilado a 100°C sob pressão reduzida.
- Diclorometano P.A. 99,5% ($MM = 84,93 \text{ g.mol}^{-1}$) (Biotec).
- Glicerol P.A. 99,5% ($MM = 92,09 \text{ g.mol}^{-1}$) (Vetec Química Fina LTDA): retirado o excesso de umidade em evaporador rotatório a 100°C , sob pressão reduzida, por 1 hora.
- Monômero metacrilato de metila comercial: lavado com uma solução de hidróxido de sódio 0,1 molar, seco na presença de sulfato de sódio anidro P.A. e destilado a pressão ambiente.
- Peróxido de benzoíla P.A. ($MM = 242,21 \text{ g.mol}^{-1}$) (Peróxidos do Brasil S.A.): dissolvido em clorofórmio e precipitado em metanol seco e em seguida, por filtração, os produtos insolúveis foram removidos. O filtrado foi concentrado até o início da cristalização do reagente. Por fim, a solução foi esfriada em banho de gelo e os cristais filtrados em funil de Büchner e seco em dessecador durante duas horas.

- Resina comercial amberslyt-15 (Área: $50 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$; Sítios ácidos: $4,2 \text{ mmol.g}^{-1}$) (Rhom&Haas): pré-tratamento térmico em estufa a 150°C por 1 hora.
- Sulfato de magnésio anidro P.A. 99% ($\text{MM} = 120,32 \text{ g.mol}^{-1}$) (Reagen).
- Tolueno P.A. 99,5% ($\text{MM} = 92,14 \text{ g.mol}^{-1}$) (Biotec) (Quimis).

4.2 Equipamentos

- Balança Termogravimétrica (TGA) Netzsch, modelo TG-209.
- Espectrofotômetro na região do infravermelho (FTIR) Bio-Rad Laboratories, modelo Excalibur Series FTS 3500GX.
- Espectrômetro de ressonância magnética nuclear (RMN) Bruker, modelo Avance 200.
- Espectrômetro Shimadzu GCMS-QP2010Plus, acoplado a um cromatógrafo gasoso GC-2010 equipado com coluna capilar Rtx-5MS.
- Máquina de ensaios universal Instron, modelo 5565.
- Sistema de calorimetria exploratória diferencial (DSC) Netzsch, modelo 200 F3 Maia.

4.3 Procedimentos experimentais

4.3.1 Síntese do derivado do glicerol

4.3.1.1 Escolha das condições reacionais

As condições reacionais experimentais para as reações do glicerol com o ácido acrílico estão dispostas na Tabela 1. As reações foram realizadas com

os catalisadores cloreto férrico anidro (FeCl_3), cloreto de magnésio hexaidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) e a resina comercial amberlyst-15 (amb-15).

Para a obtenção do derivado da glicerina, 18,72g de glicerol (0,203 mol), 87,91g de ácido acrílico (1,221 mol) e a quantidade pré-determinada do catalisador foram adicionados a um balão de fundo redondo com capacidade de 100 mL, ao qual foi adaptado uma coluna de vigreux e um sistema com cloreto de cálcio anidro na extremidade. O balão com a mistura reacional foi mantido sob aquecimento e agitação constante, nas condições especificadas na Tabela 1.

Tabela 1. Condições reacionais da reação do glicerol e ácido acrílico.

Número da reação	Proporção glicerol:ácido acrílico	Catalisador ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ glicerol)	Tempo (horas)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1	1:6	FeCl_3 (0,53)	4	120
2	1:6	FeCl_3 (0,53)	8	120
3	1:6	MgCl_2 (0,53)	4	120
4	1:6	MgCl_2 (0,53)	8	120
5	1:6	amb-15 (0,75)	1	60

A mistura reacional das reações 1, 2, 3 e 4, após o término do tempo de reação foi submetida à destilação sob pressão reduzida a 66°C , para a retirada do excesso de ácido. Este procedimento foi mantido até o fim da destilação de todo ácido acrílico. Em seguida, as misturas tratadas foram lavadas três vezes na proporção de 1:2 de água destilada e separadas do meio aquoso com a adição de clorofórmio. A fase orgânica contendo o produto da reação foi mantida na presença de sulfato de magnésio anidro e filtrada posteriormente. O produto com o clorofórmio foi mantido a temperatura ambiente para a evaporação de todo o solvente.

A mistura reacional da reação 5 não sofreu nenhum tratamento posterior.

4.3.1.2 Caracterização estrutural do derivado do glicerol (GA)

4.3.1.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier – FTIR

A caracterização do derivado do glicerol foi realizada no espectrofotômetro Excalibur Series FTS 3500GX da Bio-Rad Laboratories. Os espectros foram obtidos com uma resolução de 4 cm^{-1} e 32 scans.min^{-1} , entre 4000 a 400 cm^{-1} , utilizando uma placa de brometo de potássio sobre a qual os produtos obtidos das reações foram aplicados na forma de filme.

4.3.1.2.2 Espectrometria de ressonância magnética nuclear – RMN

A caracterização do derivado do glicerol foi realizada no espectrômetro de RMN Bruker, modelo Avance 200, operando a 200 e 50 MHz para núcleo de hidrogênio (^1H) e de carbono-13 (^{13}C), respectivamente. Foram utilizados tubos de vidro 5 mm de diâmetro, clorofórmio deuterado (CDCl_3) como solvente e tetrametilsilano (TMS) como referência interna.

4.3.2 Derivatização do derivado do glicerol (GA)

5 g da mistura reacional, contendo o produto GA, foi adicionada a um balão de fundo redondo com capacidade de 50 mL e, em seguida, cerca de 14 mL de anidrido hexanóico (0,060 mol) foi adicionada ao sistema. Um condensador de refluxo foi adaptado ao balão juntamente com um sistema com cloreto de cálcio anidro na extremidade. O balão contendo a mistura foi mantido a 85°C e agitação constante por 3 horas.

Após este procedimento a solução foi mantida por 24 horas em agitação com água destilada, com volume de aproximadamente duas vezes o volume da solução. Em seguida, a fração aquosa foi separada e a fase orgânica foi lavada quatro vezes com 20 mL de uma solução aquosa de bicarbonato de sódio 10% (m/v). Para a extração da fase orgânica foi adicionado éter etílico e por fim, a solução foi mantida em sulfato de magnésio anidro por 24 horas, filtrado e o solvente foi retirado no evaporador rotatório.

4.3.2.1 Caracterização estrutural do produto da derivatização

4.3.2.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier – FTIR

A caracterização do produto da derivatização foi realizada no espectrofotômetro Excalibur Series FTS 3500GX da Bio-Rad Laboratories. Os espectros foram obtidos com uma resolução de 4 cm^{-1} e 32 scans.min^{-1} , entre 4000 a 400 cm^{-1} , utilizando uma placa de brometo de potássio sobre a qual os produtos obtidos das reações foram aplicados na forma de filme.

4.3.2.1.2 Espectrometria de ressonância magnética nuclear – RMN

A caracterização do produto da derivatização foi realizada no espectrômetro de RMN Bruker, modelo Avance 200, operando a 200 e 50 MHz para núcleo de hidrogênio (^1H) e de carbono-13 (^{13}C), respectivamente. Foram utilizados tubos de vidro 5 mm de diâmetro, clorofórmio deuterado (CDCl_3) como solvente e tetrametilsilano (TMS) como referência interna.

4.3.2.1.3 Cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas –CG/EM

O produto derivatizado foi caracterizado utilizando o cromatógrafo gasoso Shimadzu GC-2010 acoplado ao espectrômetro de massas. As condições utilizadas foram: rampa cromatográfica de 100 a 250°C; taxa de aquecimento de 3°C.min⁻¹; injetor em modo splitless a 250°C, interface e fonte de íon a 300°C. Analisando massas entre 40 e 350 m/Z.

4.3.3 Preparação do material polimerizado

Os materiais polimerizados foram divididos em dois grupos: base MMA e base GA. A divisão foi determinada pelo monômero principal, o qual está em maior quantidade no caso dos copolímeros.

4.3.3.1 Polímeros base MMA

4.3.3.1.1 Polimerização do metacrilato de metila (MMA)

A reação de polimerização do monômero MMA foi feita via polimerização em massa na presença do iniciador peróxido de benzoíla (BPO). A quantidade de iniciador usado foi de 1% em massa em relação à massa do monômero. A mistura reacional foi mantida sob agitação e um leve aquecimento por 5 minutos em béquer. Em seguida, a solução foi vertida em um molde horizontal de vidro com tampa. Este sistema permaneceu em estufa por 48 horas a 70°C.

4.3.3.1.2 Copolimerização do metacrilato de metila com acrilatos de glicerila (PMMA/GA)

A reação de copolimerização do monômero MMA com os acrilatos de glicerila (GA) foi feita via polimerização em massa na presença do iniciador peróxido de benzoíla (BPO). A quantidade de iniciador usado foi de 1% em massa em relação ao monômero principal MMA. A quantidade de GA adicionado também foi em porcentagem, em massa, em relação ao MMA. No entanto, a quantidade foi alterada entre as composições preparadas. A mistura reacional foi mantida sob agitação e um leve aquecimento por 5 minutos em béquer e em seguida, a solução foi vertida em um molde horizontal de vidro com tampa. Este sistema permaneceu em estufa por 48 horas a 70°C.

4.3.3.1.3 Copolimerização do metacrilato de metila com dimetacrilato de etilenoglicol (PMMA/DMEG)

A reação de copolimerização do monômero MMA com o dimetacrilato de etilenoglicol (DMEG) foi feita via polimerização em massa na presença do iniciador peróxido de benzoíla (BPO). A quantidade de iniciador usado foi de 1% em massa em relação ao monômero principal MMA. A quantidade de DMEG adicionado também foi em porcentagem, em massa, em relação ao MMA. No entanto, a quantidade foi alterada entre as composições preparadas. A mistura reacional foi mantida sob agitação e um leve aquecimento por 5 minutos em béquer. Em seguida, a solução foi vertida em um molde horizontal de vidro com tampa. Este sistema permaneceu em estufa por 48 horas a 70°C.

4.3.3.2 Polímeros base GA

4.3.3.2.1 Polimerização dos acrilatos de glicerila (GA)

A reação de polimerização do monômero GA foi feita via polimerização em massa na presença do iniciador peróxido de benzoíla (BPO). A quantidade de iniciador usado foi de 1% em massa em relação ao monômero. A mistura reacional foi mantida sob agitação e um leve aquecimento por 5 minutos em béquer e em seguida, a solução foi vertida em um molde horizontal de vidro com tampa. Este sistema permaneceu em estufa por 48 horas a 70°C.

4.3.3.2.2 Copolimerização dos acrilatos de glicerila com metacrilato de metila (PMMA/GA)

A reação de copolimerização do monômero GA com o metacrilato de metila (MMA) foi feita via polimerização em massa na presença do iniciador peróxido de benzoíla (BPO). A quantidade de iniciador usado foi de 1% em massa em relação ao monômero principal GA. A quantidade de MMA adicionado também foi em porcentagem, em massa, em relação ao GA. No entanto, a quantidade foi alterada entre as composições preparadas. A mistura reacional foi mantida sob agitação e um leve aquecimento por 5 minutos em béquer. Em seguida, a solução foi vertida em um molde horizontal de vidro com tampa. Este sistema permaneceu em estufa por 48 horas a 70°C.

4.3.3.2 Identificação dos polímeros sintetizados

Os materiais acrílicos foram identificados de acordo com o mostrado na Tabela 2.

Tabela 2. Identificação dos materiais polimerizados.

PLACAS		Monômeros (% massa)
		MMA/GA
Base MMA	1	100/0
	2	99/1
	3	98/2
	4	95/5
	MMA/DMEG	
	5	99/1
	6	98/2
	7	95/5
		MMA/GA
Base GA	8	0/100
	9	1/99
	10	2/98
	11	5/95
	12	10/90
	13	20/80

4.3.3.3 Caracterização dos polímeros

4.3.3.3.1 Teste de inchamento

Os materiais polimerizados foram cortados em corpos de prova de 1,0 x 1,0 cm e submetidos ao teste de inchamento em solventes orgânicos ou em água, na temperatura ambiente. Os corpos de prova permaneceram submersos em 5 mL de acetona, tolueno, diclorometano e água e, a cada 24 horas, foi medida a massa, até valor constante. No teste foi avaliado, qualitativamente, o inchamento pelo aspecto e tamanho final do corpo de prova. Quantitativamente o inchamento foi avaliado pela diferença de massa.

4.3.3.3.2 Grau de inchamento

Os corpos de prova submetidos ao teste de inchamento foram avaliados quanto ao grau de inchamento, calculado pela expressão abaixo:

$$S\% = \frac{W - W_0}{W_0} \times 100 \quad (\text{Equação 4})$$

S%= porcentagem do grau do inchamento

W = massa final do corpo de prova

W₀= massa inicial do corpo de prova

Este valor obtido pela Equação 4 é medido em porcentagem, demonstra através do controle da variação de massa do polímero antes e após o contato com o solvente, o quanto o material inchou no meio. Conseqüentemente, permite investigar o grau de interação do polímero/solvente, pois quanto maior o valor deste parâmetro significa uma maior absorção e afinidade entre eles. Este procedimento também permite avaliar preliminarmente a formação de ligações cruzadas.

4.3.3.3.3 Análise térmica por calorimetria exploratória diferencial – DSC

Os polímeros e copolímeros foram submetidos à análise térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC) utilizando equipamento Netzsch modelo 200 F3 Maia. As amostras foram pesadas (aproximadamente 10 mg), colocadas em cadinhos de alumínio, os quais foram fechados e colocados dentro da célula calorimétrica do equipamento, sob fluxo de nitrogênio de 50 mL.min⁻¹. As amostras foram submetidas à seguinte programação de temperatura:

1. Aquecimento a uma taxa de $10^{\circ} \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ a partir da temperatura ambiente até 200°C .
2. Isoterma de 2 minutos.
3. Resfriamento a uma taxa de $10^{\circ} \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ com nitrogênio líquido até -50°C .

Em seguida, as etapas 1 e 3 foram repetidas e a análise terminou com o resfriamento a 70°C e o registro das curvas. Apenas a segunda curva de aquecimento foi utilizada para avaliação.

Com o registro dos termogramas, a temperatura de transição vítrea (T_g) foi determinada através do ponto médio na curva de DSC medida pelas tangentes traçadas às linhas de base superior e inferior (Figura 15).

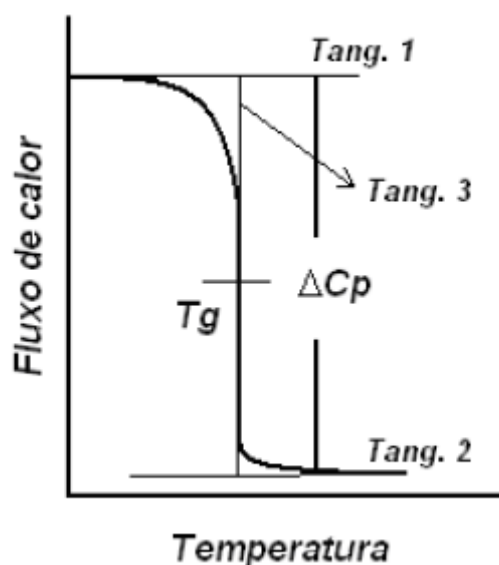


Figura 15. Determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) (Fonte: adaptado de LUCAS, SOARES e MONTEIRO, 2001).

4.3.3.3.4 Análise termogravimétrica - TGA

A estabilidade térmica das amostras foi avaliada por termogravimetria, sob atmosfera de nitrogênio e faixa de temperatura de 20 a 700°C . A taxa de aquecimento foi de $20^{\circ} \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. A normativa utilizada foi ASTM E 1131. Essa

medida foi realizada no equipamento Netzsch modelo TG-209 do Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC).

4.3.3.3.5 Determinação das propriedades mecânicas

Os materiais de base GA foram submetidos ao ensaio de tração com adaptação da norma ASTM D 882 a temperatura ambiente. Assim, as propriedades de tensão *versus* deformação puderam ser medidas. Foi utilizado o equipamento Instron modelo 5565, com uma célula de carga de 10 N, velocidade de 25 mm.min⁻¹ e corpos de prova com dimensões de:

- 40 mm de comprimento;
- 10 mm de largura e
- espessura variável, atribuído a média de cinco medidas ao longo da área do corpo de prova.

Foram utilizados cinco corpos de prova para cada composição conforme recomendado.

Os resultados obtidos através do ensaio de tração foram tratados, a fim de avaliar os parâmetros de resistência mecânica dos polímeros. Os parâmetros são:

- Tensão de tração (σ): calculada pela força de tração (F) exercida sobre uma área, nesse caso, uma área nominal do corpo de prova. Geralmente medido em Pascal (Pa).
- A deformação (ϵ) do corpo de prova: calculado pela variação do comprimento dividido pelo comprimento inicial. Geralmente medido em porcentagem ou milímetros.
- O módulo de elasticidade ou de Young (E): calculado pelo quociente entre a tensão aplicada e a deformação elástica resultante. Geralmente medido em Pascal (Pa).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese e caracterização do derivado do glicerol

De forma geral, a reação de esterificação do glicerol é feita pela formação de um monoacilglicerol através da reação de esterificação entre a glicerina e o ácido acrílico para, em seguida, formar um diacilglicerol e, por fim, um triacilglicerol. Este processo ocorre considerando uma proporção entre os reagentes e condições reacionais adequadas. A representação deste tipo de reação é demonstrada na Figura 16, de forma genérica. É importante lembrar que a esterificação total não é fácil de ser conseguida. No decorrer do processo reacional é obtido uma mistura dos cinco produtos possíveis (Figura 16).

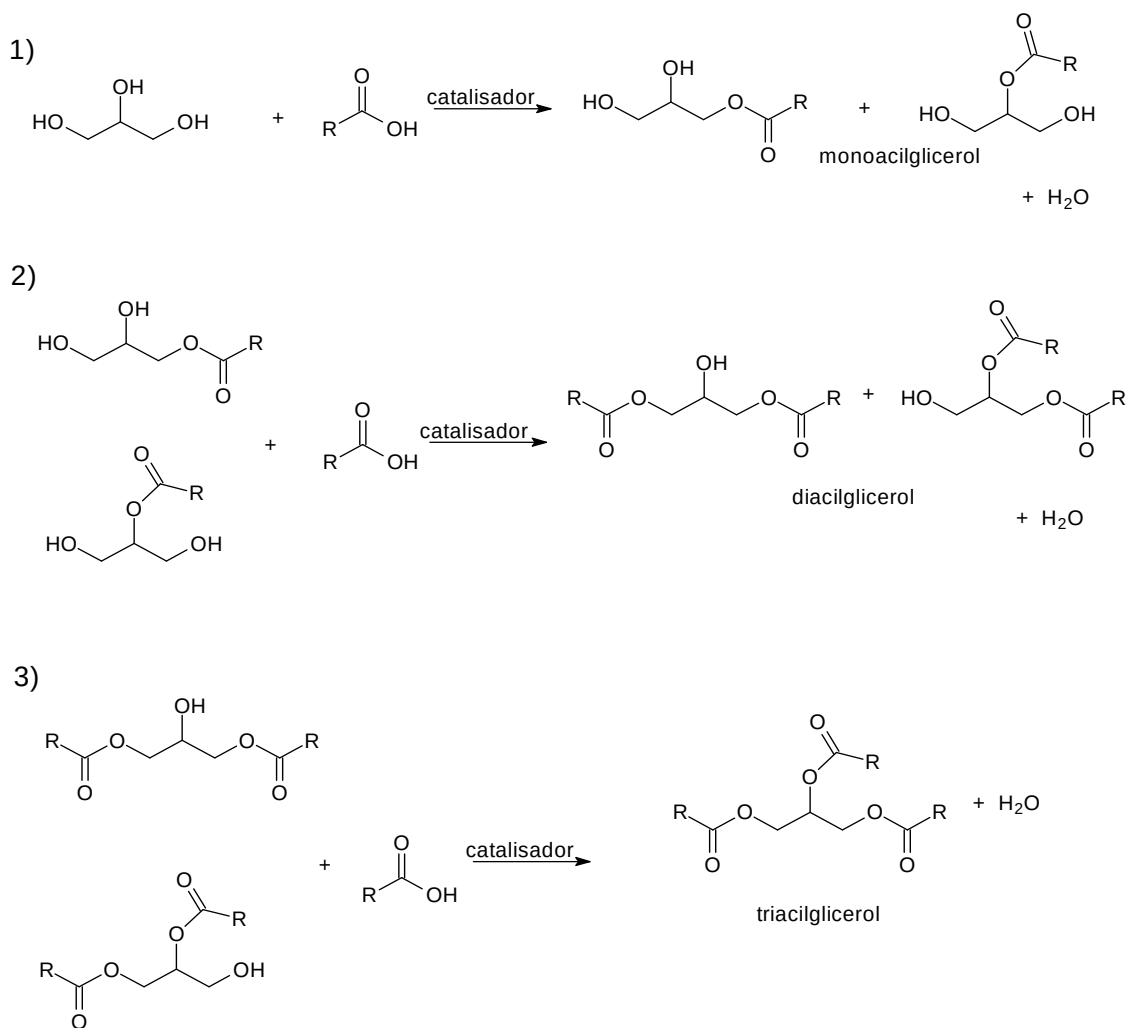


Figura 16. Representação esquemática das etapas da reação de acilação do glicerol.

Para todas as reações (Tabela 1) foi arbitrado o uso de excesso do ácido acrílico para favorecer a formação do produto esterificado e ao mesmo tempo, atuar como solvente da reação. No início da reação, o aquecimento da mistura reacional auxiliou na homogeneização dos reagentes, sendo que, a temperatura utilizada e limitada experimentalmente, a 120°C, foi controlada devido a possibilidade de polimerização do ácido em temperaturas maiores do que a estipulada. Para a reação 5, foi seguido a descrição da literatura, utilizado o tempo e a temperatura de reação citado no item 4.3.1.1 na página 44 (DA SILVA, GONÇALVES e MOTA, 2009).

Com exceção da última reação (reação 5), todas as misturas reacionais após o término do tempo de reação foram submetidas à destilação para a retirada do ácido acrílico excedente. A destilação foi feita como descrito na parte experimental (Ítem 4.3.1.1). Posteriormente foi feita a lavagem em água, que permitiu a retirada dos reagentes com maior afinidade com a água, como o ácido acrílico (remanescente), o glicerol não reagido e o catalisador.

Desta maneira, os produtos purificados das reações puderam ser avaliados qualitativamente por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e, como consequência, foi escolhida a melhor condição reacional.

As quatro reações dos grupos utilizando os catalisadores FeCl_3 e MgCl_2 apresentaram à formação dos produtos de acilação do glicerol, nas condições empregadas, confirmada pela presença das bandas atribuídas à ligação éster no espectro. O produto do experimento 5 não pôde ser caracterizado por FTIR, pois seu aspecto gelatinoso após o tempo de reação evidenciou a polimerização da mistura reacional. A polimerização do ácido acrílico pelo aumento da temperatura é bem referenciada na literatura (KRICHELDORF, NUYKEN e SWIFT, 2005).

Os espectros na região do infravermelho dos produtos apresentaram perfis semelhantes, diferindo apenas na intensidade relativa às bandas de absorção dos grupos referente: ao estiramento de ligação "O-H" da hidroxila (ν O-H) do glicerol em aproximadamente 3400 cm^{-1} , ao estiramento da ligação

C=O da carbonila presente em ésteres (ν C=O) em 1729 cm^{-1} , ao estiramento assimétrico da ligação “C-O-C” (ν_{as} C-O-C) em 1200 cm^{-1} e ao estiramento simétrico da ligação “C-O-C” (ν_{s} C-O-C) em 1100 cm^{-1} referente a função éter.

Nos espectros na região do infravermelho dos produtos sintetizados (Figura 17) foi observado o deslocamento da banda referente à ν C=O em 1705 cm^{-1} e o desaparecimento referente à deformação angular da ligação “C-O-H” (δ C-O-H) em 1439 cm^{-1} de ácidos carboxílicos. No entanto, o espectro do produto do experimento 1 apresentou um perfil semelhante ao do ácido acrílico (Figura 18b), com a presença da banda alargada em 3200 cm^{-1} atribuído ao estiramento da ligação “O-H”. Com o aumento do tempo da reação, no experimento 2, houve o desaparecimento parcial desta banda, mudando o perfil do espectro.

A presença da banda de vibração do estiramento da ligação dos carbonos hibridizado em sp^2 (C=C) (ν C=C) em 1640 cm^{-1} e a deformação angular no plano da ligação do carbono hibridizado em sp^2 (C-H) (δ C-H) em 1420 cm^{-1} nos espectros dos produtos demonstraram a presença dos grupos vinílicos.

Em ambos os experimentos (1 e 2) utilizando FeCl_3 os produtos formados apresentaram coloração escura (marrom). Os resultados dos experimentos 3 e 4 foram semelhantes aos observados nos espectros na região do infravermelho, descrito para as reações 1 e 2. A diferença observada se refere apenas a intensidade da banda da ligação “O-H e C=O” indicando a concentração relativa das hidroxilas dos álcoois e a formação de ésteres. O aumento do tempo de reação mostrou-se favorável à formação do produto acilado, não evidenciando o processo de polimerização do meio reacional e nem a permanência de coloração.

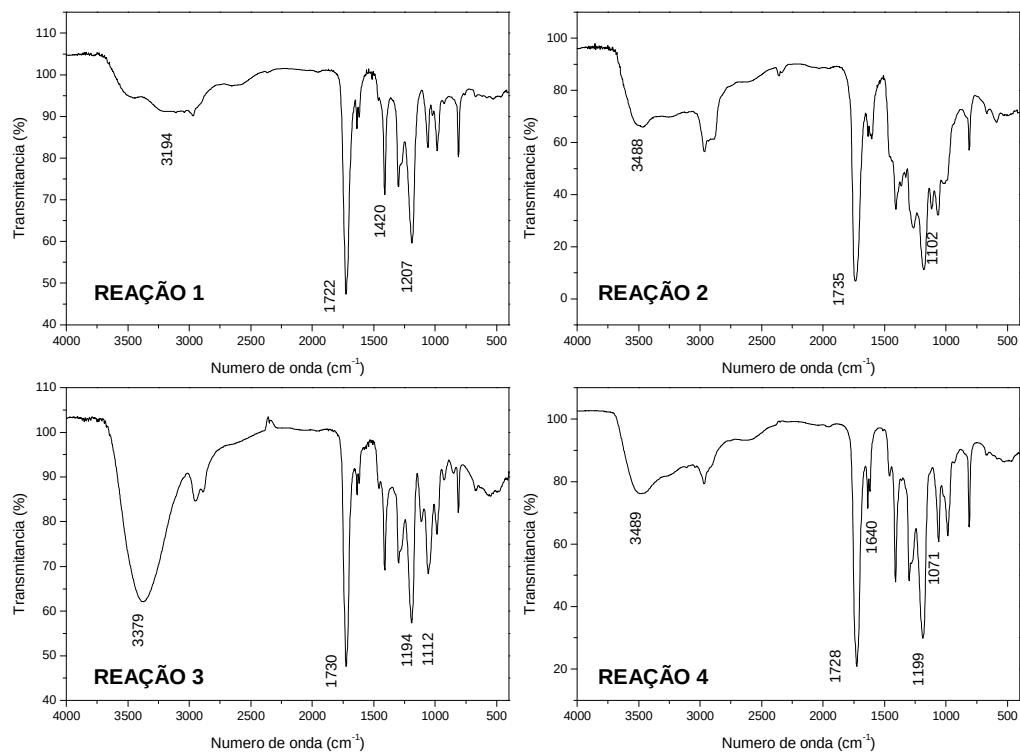


Figura 17. Espectros de FTIR dos produtos das reações.

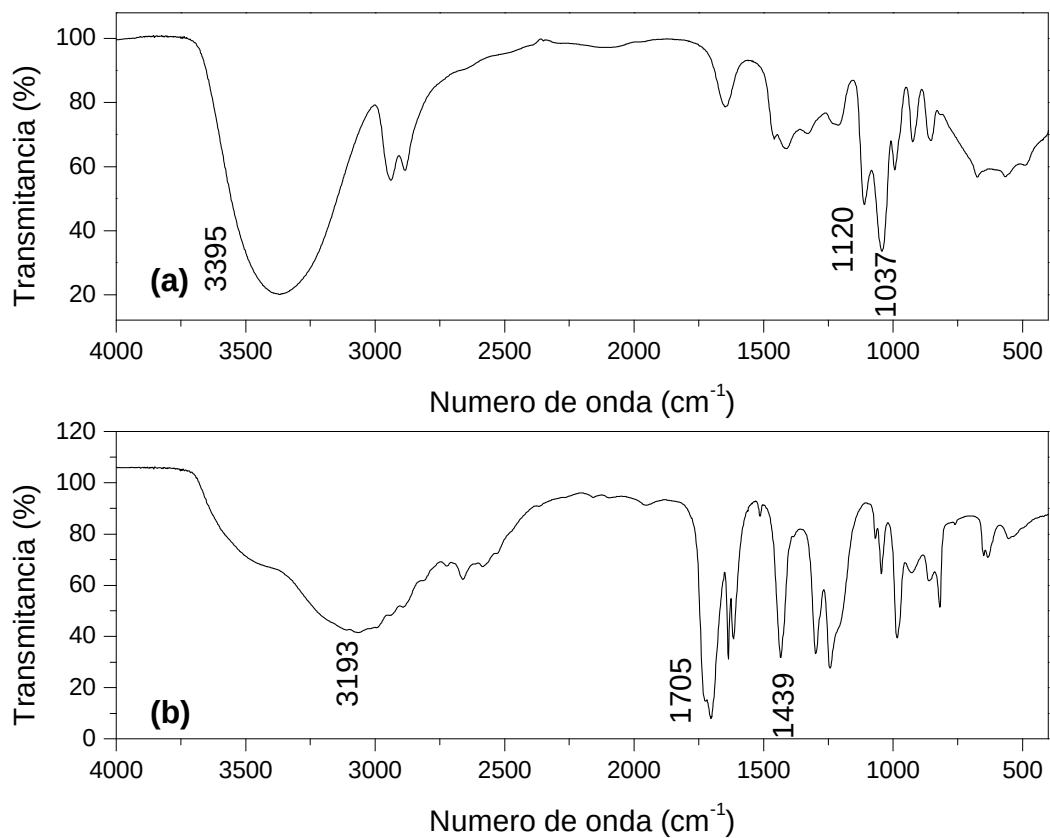


Figura 18. Espectros de FTIR: (a) Glicerol; (b) Ácido acrílico.

Nos espectros na região do infravermelho, foi observado ainda a presença da banda relativa ao grupamento hidroxila mesmo de menor intensidade no produto da reação 4 e as bandas atribuídas em aproximadamente 1100 e 1058 cm^{-1} referente à deformação axial da ligação “C-O” de álcoois secundários e primários, respectivamente.

Como dito anteriormente, a reação de acilação do glicerol pode levar a formação de cinco possíveis produtos, dentre eles o triacrilato de glicerila. Desta forma, a ocorrência dos demais produtos na forma de uma mistura pode estar associada à presença desta banda de absorção.

Foi escolhido a condição reacional do experimento 4 como o mais adequado e favorável à formação dos produtos acilados, embora a identificação de apenas um produto, tri-substituído, não pôde ser evidenciado nas condições empregadas. O aspecto incolor e transparente do líquido levemente viscoso do produto deste experimento, mostrou-se também adequado na escolha do experimento. A partir desta reação, o produto obtido pela síntese do glicerol e ácido acrílico seguindo a metodologia da reação 4 foi chamado de acrilato de glicerila ou GA. O GA pode ser considerado como uma mistura de acrilatos de glicerol em que a quantidade de cada um dos componentes não pôde ser quantificado pela técnica de caracterização utilizada.

Os produtos de reação para obtenção dos acrilatos de glicerila (GA) foram caracterizados por ressonância magnética nuclear (RMN) obtendo os espectros referente aos núcleos de ^1H e ^{13}C . Na Figura 19, está representada a estrutura química do produto, supondo uma completa esterificação.

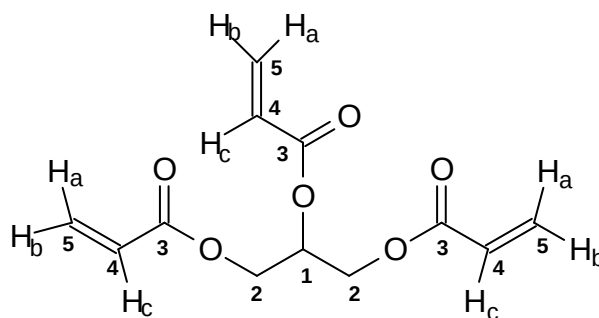


Figura 19. Representação estrutural química do triacrilato de glicerila.

No espectro de RMN de ^1H (Figura 20), os sinais no deslocamento químico (δ_{H}) em 4,45 (1H, *multiplete*) e 4,24 ppm (2H, *multiplete*) são referentes ao hidrogênio H-1 e aos H-2 ligados aos carbonos metilênicos do sistema carbinólico. A presença dos sinais em δ_{H} 5,96 ppm (1H, *duplodublete*, J_{bc}) com constante de acoplamento de 10,4 Hz e δ_{H} 6,52 ppm (2H, *duplodublete*, J_{ac}) com constante de acoplamento de 17,4 Hz corresponde aos hidrogênios do sistema vinílico, H-4 e H-5, respectivamente. O sinal em δ_{H} 7,28 refere-se ao solvente CDCl_3 .

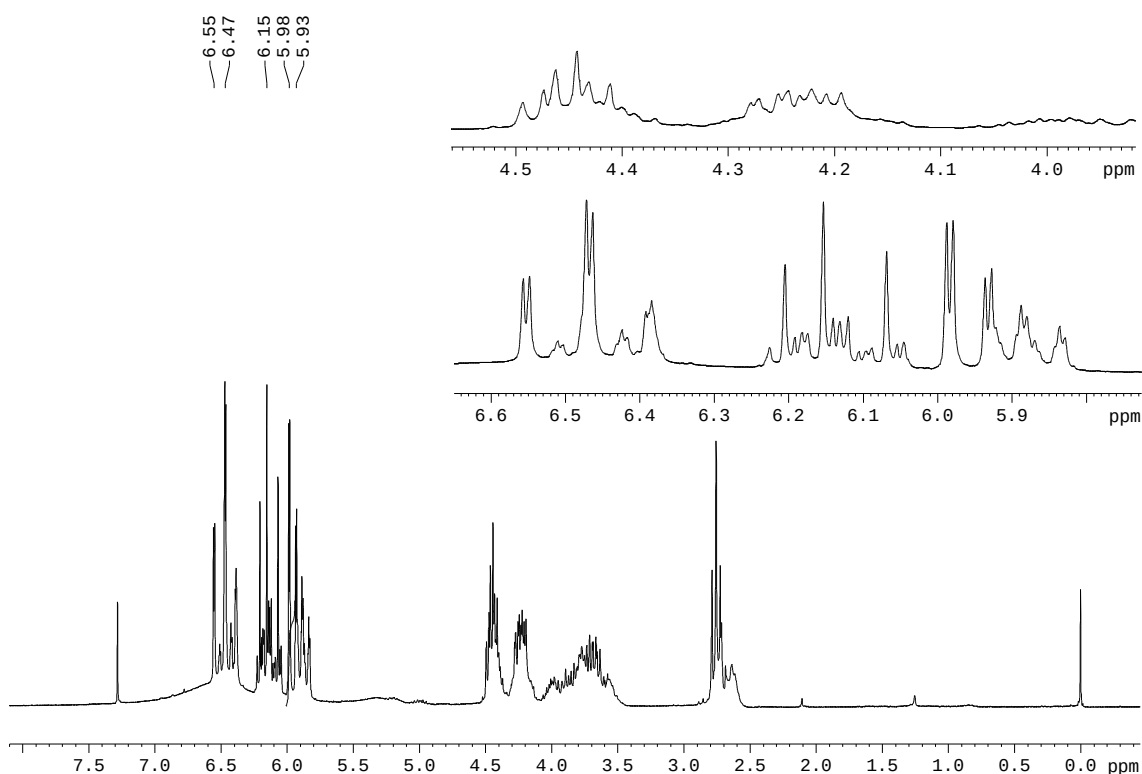


Figura 20. Espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H (200 MHz, CDCl_3) do produto GA.

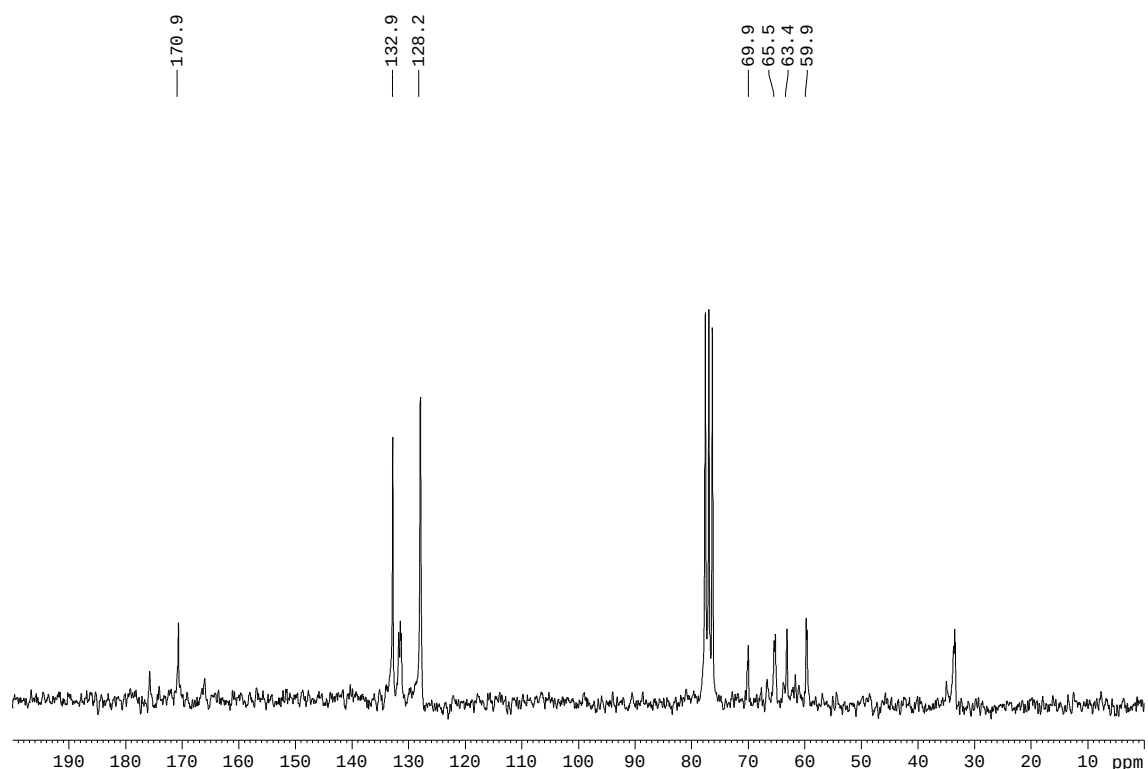


Figura 21. Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) do produto GA.

O espectro de RMN ^{13}C do produto GA (Figura 21) apresenta um sinal em 170,9 ppm referente ao carbono da “C=O” de ésteres, representado na Figura 19 pelo carbono numerado em 3 (C-3). Além deste sinal, há dois sinais em 132,9 e 128,2 ppm correlacionados aos carbonos hibridizado sp^2 dos grupos vinílicos, C-4 e C-5, respectivamente. Outros sinais presente no espectro expandido são referentes aos carbonos carbinólicos, C-1 e C-2, presente na estrutura do glicerol que deu origem ao produto. Estes sinais são: 69,9, 65,5, 63,4 e 59,9 ppm. A presença de alguns destes sinais nesta região não eram esperados. No entanto, talvez a presença de outras estruturas químicas, como os demais possíveis produtos de reação, podem estar influenciando no resultado. Há um sinal, de baixa intensidade, em 175 ppm que é referente ao carbono da C=O de ácido carboxílicos e um de alta intensidade, em 77,0 ppm, refere-se ao solvente CDCl_3 .

Os métodos de caracterização utilizados não permitiram uma exata determinação estrutural do produto esperado, da mesma forma, a análise quantitativa dos produtos da reação não permitiu uma verificação da pureza

dos produtos. No entanto, a sugestão da formação de uma mistura dos produtos mono, di e tri esterificado pôde ser confirmada, pois, sabe-se a diferença da reatividade das hidroxilas do glicerol e pelos resultados do RMN.

Em uma reação de substituição nucleofílica do grupamento acila de um ácido carboxílico com um álcool, os “-OH” secundários são nucleófilos mais fortes do que os primários. Outro fator relevante é o impedimento estérico imposto à hidroxila secundária tornando-a menos disponível durante a reação (BRUKNER, 2002).

5.2 Síntese e caracterização do produto derivatizado

A reação de derivatização do produto GA com o anidrido hexanóico produziu um produto com aspecto oleoso de coloração amarelada. Durante o processo de lavagem da mistura reacional com água destilada observou uma separação efetiva das fases aquosa e orgânica.

A permanência da mistura reacional em agitação com água destilada por 24 horas foi realizada a fim de hidrolisar o anidrido hexanóico em excesso e em seguida, com a solução de bicarbonato de sódio neutralizar o ácido produzido.

A mistura reacional tratada foi avaliada qualitativamente por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e por ressonância magnética nuclear (RMN). E também, quantitativamente por cromatografia em fase gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (CG/EM).

A derivatização do produto GA com o anidrido hexanóico (Figura 22) foi proposta para a esterificação das hidroxilas não reagidas durante a reação do glicerol com o ácido acrílico. Em vista dos resultados de caracterização apresentados anteriormente, o produto GA é uma mistura de estruturas químicas mono, di e tri-acrilatos de glicerila. E, pelos métodos de caracterização utilizados não foi possível quantificar estes produtos, podendo este fato estar associado ao processo de lavagem da mistura reacional. O processo de lavagem com água destilada extrai os produtos mais polares, como o ácido acrílico e o glicerol e inclusive os produtos mono e di-acrilato. Desta forma, o radical hexanoíla inserido na estrutura das misturas de mono e

di-acrilatos irá permitir que, no processo de purificação do produto por lavagem, estes não irão ser lixiviados pela água impossibilitando a quantificação e identificação do produto GA.

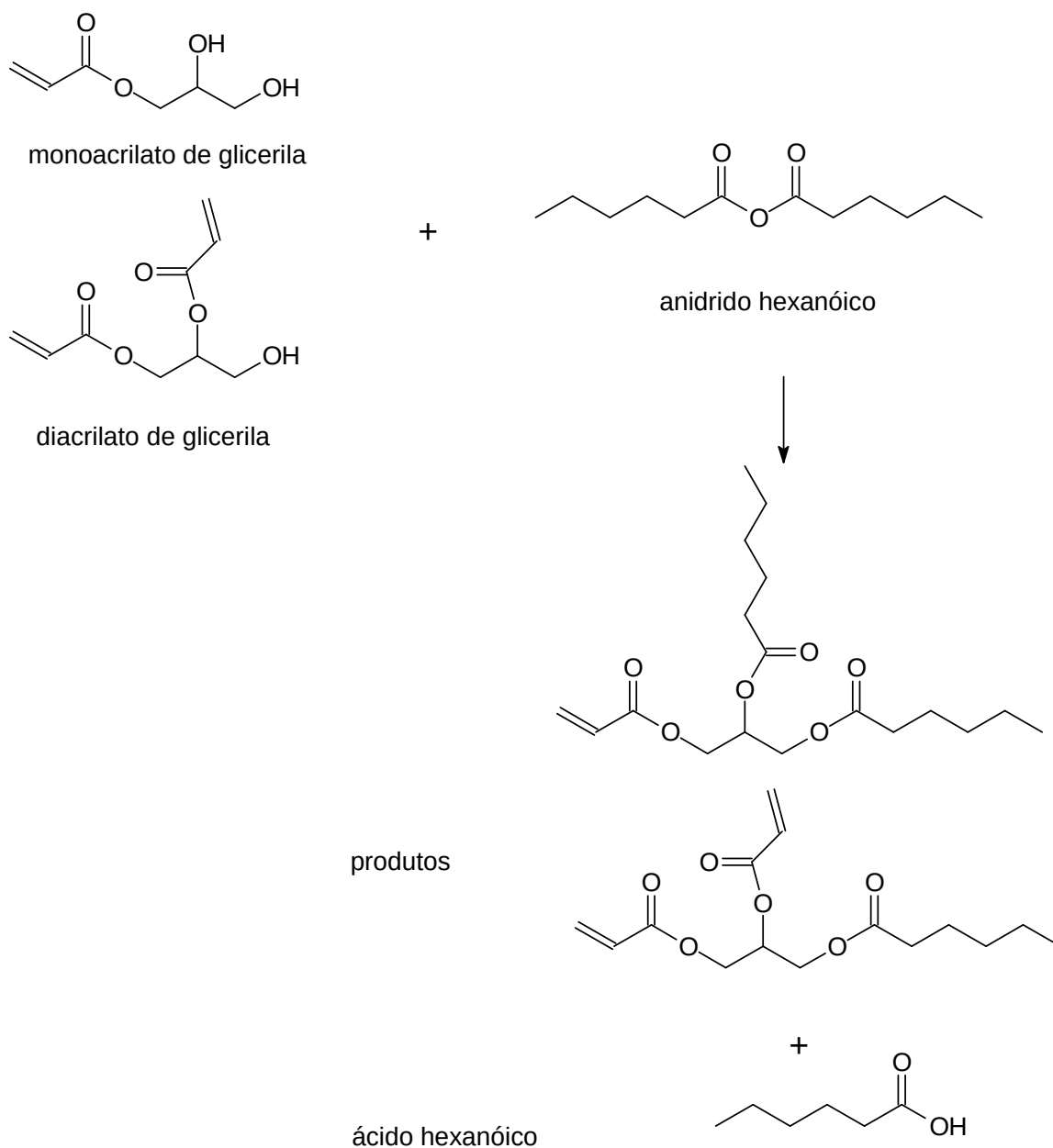


Figura 22. Representação esquemática da reação do produto GA com anidrido hexanóico.

O espectro de FTIR do produto derivatizado (Figura 23) mostrou a presença de bandas características ao radical hexanoíla inserido à estrutura química do GA. A banda em 2960 cm^{-1} referente ao estiramento assimétrico da

metila ($\nu_{as} \text{CH}_3$), em 2933 cm^{-1} referente ao estiramento assimétrico do metileno ($\nu_{as} \text{CH}_2$), em 2871 cm^{-1} referente ao estiramento simétrico da metila ($\nu_s \text{CH}_3$) e 2859 cm^{-1} referente ao estiramento simétrico do metileno ($\nu_s \text{CH}_2$). Outras absorções relativas a estes grupos também foram observados, como a deformação angular simétrica de CH_2 em 1463 cm^{-1} ($\delta_s \text{CH}_2$), deformação angular simétrica de CH_3 em 1378 cm^{-1} ($\delta_s \text{CH}_3$). A presença da banda relativa ao estiramento da carbonila de éster em 1739 cm^{-1} permanece relativamente intensa.

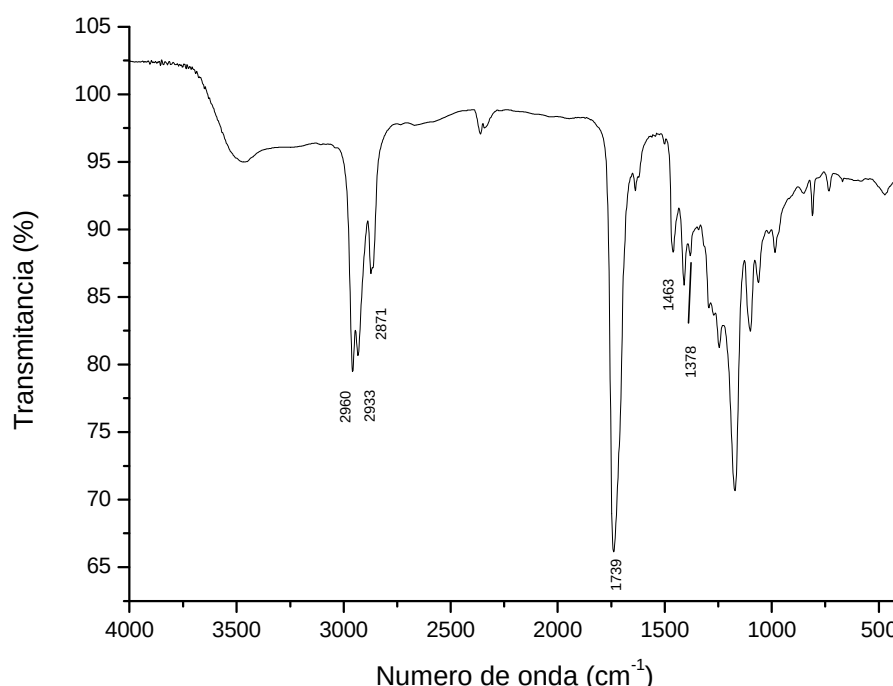


Figura 23. Espectro de FTIR do produto derivatizado.

Além destas absorções, as bandas de vibração do estiramento da ligação dos carbonos hibridizado em sp^2 ($\text{C}=\text{C}$) e a deformação angular no plano da ligação do carbono hibridizado em sp^2 ($\text{C}-\text{H}$), em 1640 cm^{-1} e 1420 cm^{-1} , respectivamente, permanecem no espectro do produto derivatizado.

A Figura 24 representa a estrutura química esquemática do produto derivatizado, com somente um radical propenila e hexanoíla.

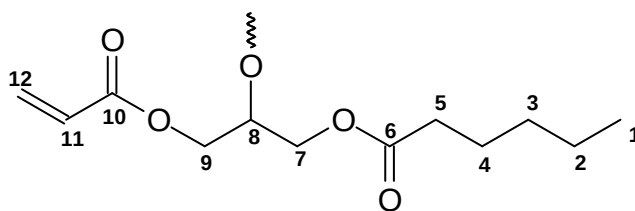


Figura 24. Representação esquemática da estrutura química do produto derivatizado.

No espectro de RMN de ^1H (Figura 25), na região de 4,00 a 4,50 ppm são sinais referentes ao hidrogênio H-7 e H-8 ligados aos carbonos metilênicos do sistema carbinólico. Nesta região os sinais estão sobrepostos apresentado na forma de *multipletos*. A região expandida no espectro da Figura 25, 6,00 a 6,50 ppm, são os sinais correspondente aos hidrogênios do sistema vinílico, mostrando as multiplicidade na forma de *duplodoubletes*.

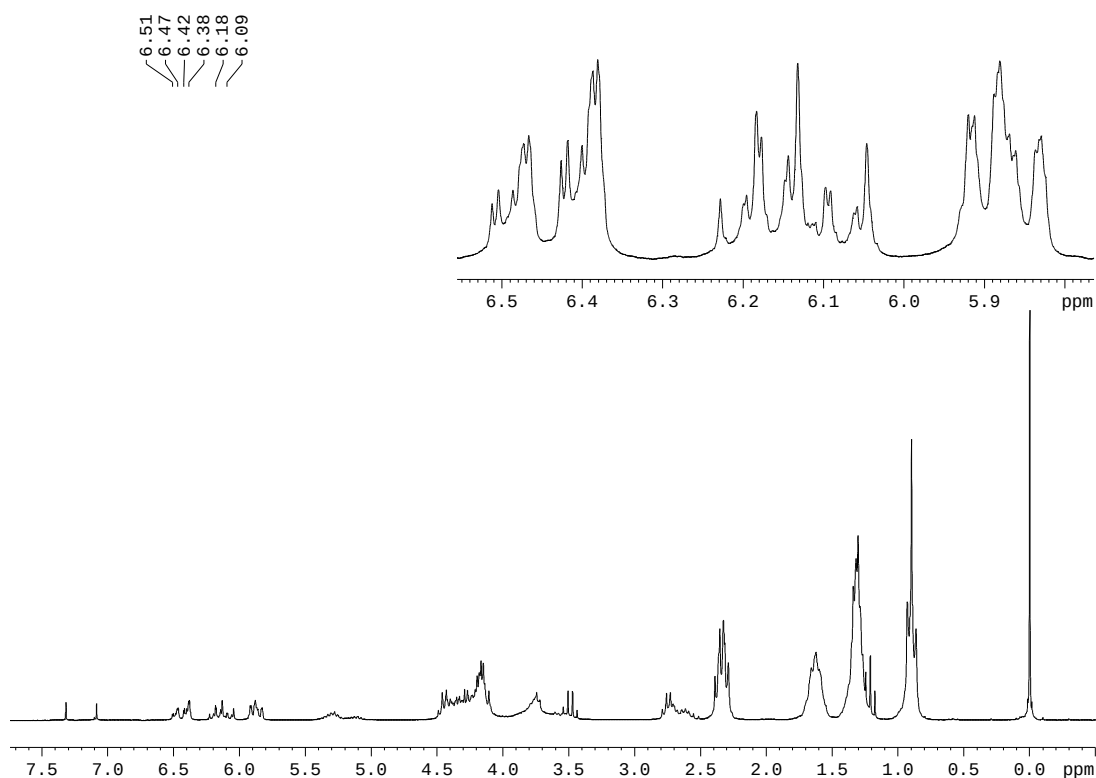


Figura 25. Espectro de RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) do produto derivatizado.

A região com δ_{H} até 2,00 ppm apresentou no espectro na forma de *multipletos*, mostrando os vários acoplamentos dos átomos de hidrogênios. Esta região é responsável pelos hidrogênios metínicos e metilênicos advindo do radical hexanoíla. O sinal em δ_{H} 7,2 refere-se ao solvente CDCl_3 .

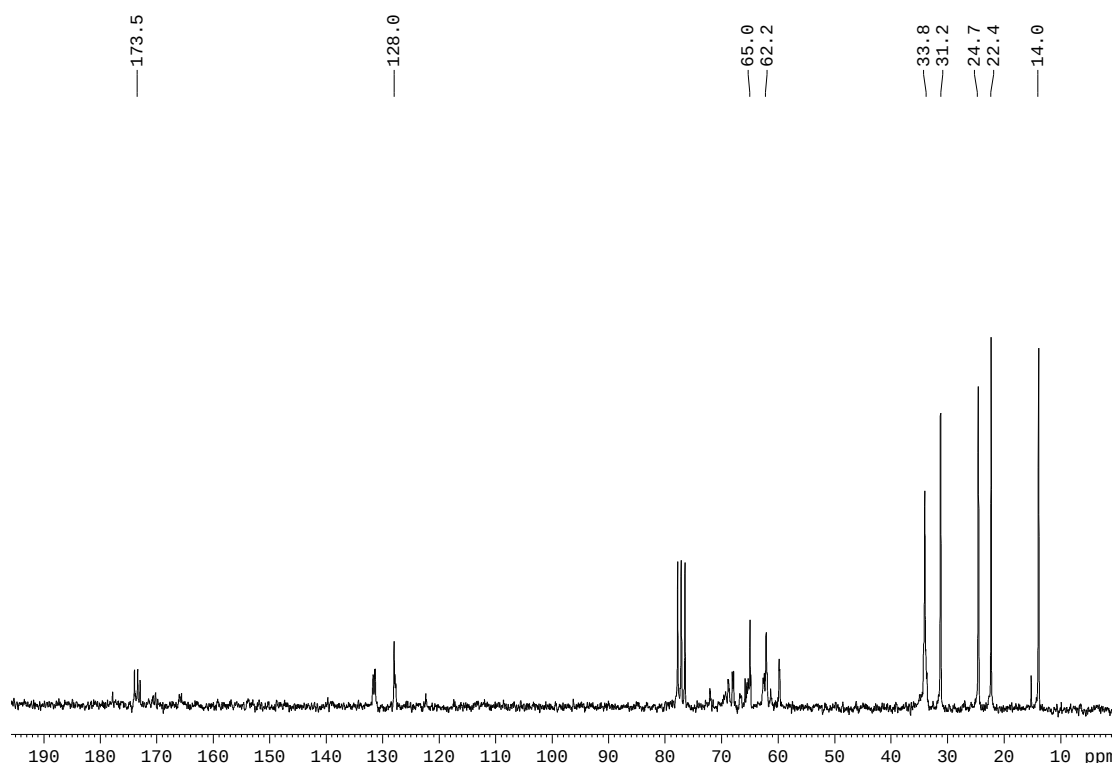


Figura 26. Espectro de RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) do produto derivatizado.

A presença dos cinco primeiros deslocamentos químicos no espectro de ^{13}C é responsável pelo grupo acila de cinco átomos de carbonos inserido à estrutura do produto GA. Estes deslocamentos químicos são característicos dos grupos CH_3 e CH_2 de alcanos lineares, ao passo que, o deslocamento químico aumenta quão mais próximo do grupo carbonila.

O espectro de RMN mostrou os sinais referente aos carbonos carbinólicos, C-7, C-8 e C-9 na região de 60 a 70 ppm. Ainda nesta região, alguns outros sinais estão presentes, no entanto, de menor intensidade. Os sinais correlacionados aos carbonos hibridizado em sp^2 dos grupos vinílicos, C-11 e C-12, nos deslocamentos de 128,0 e 132,0 ppm também mantiveram, mostrando a presença do grupo acrílico na estrutura química do produto derivatizado. E, o sinal responsável pela “C=O” ésteres em 173,5 ppm, mostrando a presença deste tipo de função química. O sinal em δ_{C} 77,0 ppm, refere-se ao solvente CDCl_3 .

O resultado da cromatografia do produto derivatizado possibilitou a verificação de uma mistura de produtos gerados pela reação. As condições técnicas empregadas permitiram a separação das estruturas químicas. Na Figura 27 está demonstrado o cromatograma do produto.

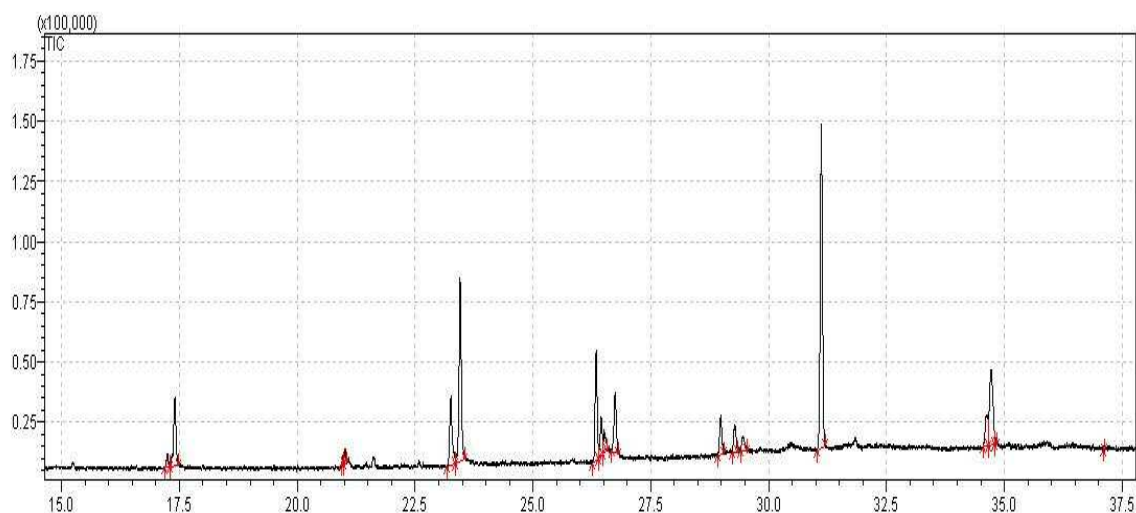


Figura 27. Cromatograma do produto derivatizado.

A investigação utilizando a técnica mostrou a separação de sete principais estruturas químicas. Cada um apresentando tempo de retenção relativamente diferente, e conseqüentemente, não ocorreu a sobreposição de picos. Dentre estes, o pico majoritário eluído em 31,11 minutos de maior área, ou seja, apresentou uma maior concentração e seguido deste, o pico em 23,44 minutos equivalendo cerca de 60% da área do pico anterior (Tabela 3).

Tabela 3. Valores do tempo de retenção e área dos picos

Tempo de retenção (minutos)	Área (%)
17,40	6,54
23,25	6,75
23,44	16,26
26,33	8,56
26,74	5,23
31,11	28,05
34,72	9,85

Os fragmentos gerados referentes aos principais picos, mostrados na tabela anterior, apresentaram um mesmo perfil de fragmentação. Devido às condições empregadas para gerar os fragmentos, para nenhuma das estruturas foi possível verificar a formação do íon molecular (Tabela 4).

Tabela 4. Fragmentos gerados pelos correspondentes picos dados pelo tempo de retenção.

Tempo de Retenção (min)	Fragmentação (m/Z)
17,40	
23,25	
23,44	
26,33	
26,74	
31,11	
34,72	

No entanto, pelos resultados mostrados na literatura a sequência de fragmentação para determinadas estruturas químicas é bem conhecida. Os hidrocarbonetos lineares saturados são caracterizados pela sequência de picos afastados uns dos outros por 14 unidades de massa, correspondendo ao grupo CH_2 . Assim como os ésteres alifáticos que, geralmente, apresentam a fragmentação gerando um radical acila (SILVERTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2006).

Pelos fragmentos de razão massa/carga (m/Z) mostrados na Tabela 4 é possível supor a origem de algumas das fragmentações. A Figura 28 mostra a representação esquemática das possíveis fragmentações na estrutura química dos produtos gerados.

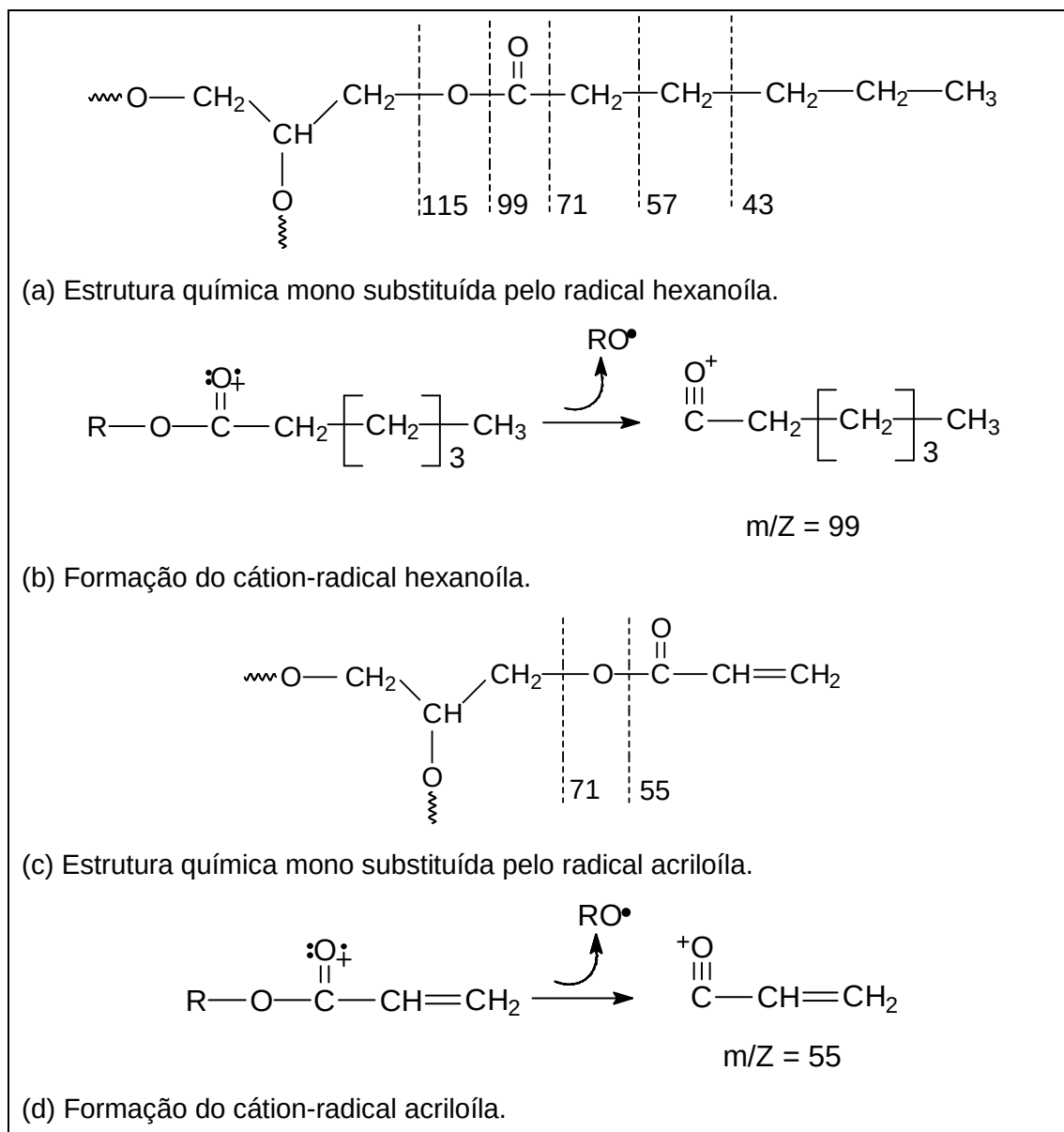


Figura 28. Representação esquemática das possíveis fragmentações da estrutura química (SILVERTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2006).

O fragmento de razão m/Z de 55 , responsável pela estrutura do cátion-radical acrilóila, evidencia a presença do grupo acrílico nas sete estruturas químicas separadas, assim como, o fragmento do cátion-radical hexanoíla de m/Z 99 proveniente da reação de derivatização com o anidrido hexanóico (Figura 28 b e d).

O processo de degradação térmica de sistemas acrílicos gera comumente além do radical acrilóila, o radical dióxido de carbono, de $m[CO_2^{\bullet}]/Z=44$ (KRONGAUZ, 2010).

Diante destes resultados, mesmo com a ausência dos picos referentes aos íons moleculares, sugere a presença dos grupos dito acima, no entanto, não permitindo a identificação e quantificação precisa das estruturas químicas.

5.3 Preparação e caracterização dos materiais polimerizados

5.3.1 Polímeros base MMA

Os resultados preliminares e a composição dos materiais polimerizados à base MMA estão mostrados na Tabela 5.

Tabela 5. Características visuais observadas para as placas base MMA com dois agentes de reticulação e em proporções diferentes.

PLACAS	Monômeros (%massa)	Características finais da placa	
		Aparência	Aspecto
MMA/GA			
1	100/0	Transparente/Incolor	Rígido
2	99/1	Transparente/Incolor	Rígido
3	98/2	Transparente/Incolor	Rígido
4	95/5	Transparente/Amarelado	Rígido
MMA/DMEG			
5	99/1	Transparente/Incolor	Rígido
6	98/2	Opaco/Incolor	Rígido
7	95/5	Transparente/Incolor	Rígido

Todas as placas (Figura 29) obtidas tiveram aparência e aspecto similar entre elas, extremamente rígido e transparente. A adição de 1, 2 e 5% do agente GA não produziu qualquer mudança visual nos materiais. Os materiais se mostraram totalmente homogêneos. Somente a placa 4 apresentou uma coloração amarelada devido provavelmente ao aumento excessivo da temperatura na estufa durante a polimerização, confirmado posteriormente a temperatura de 110° C.

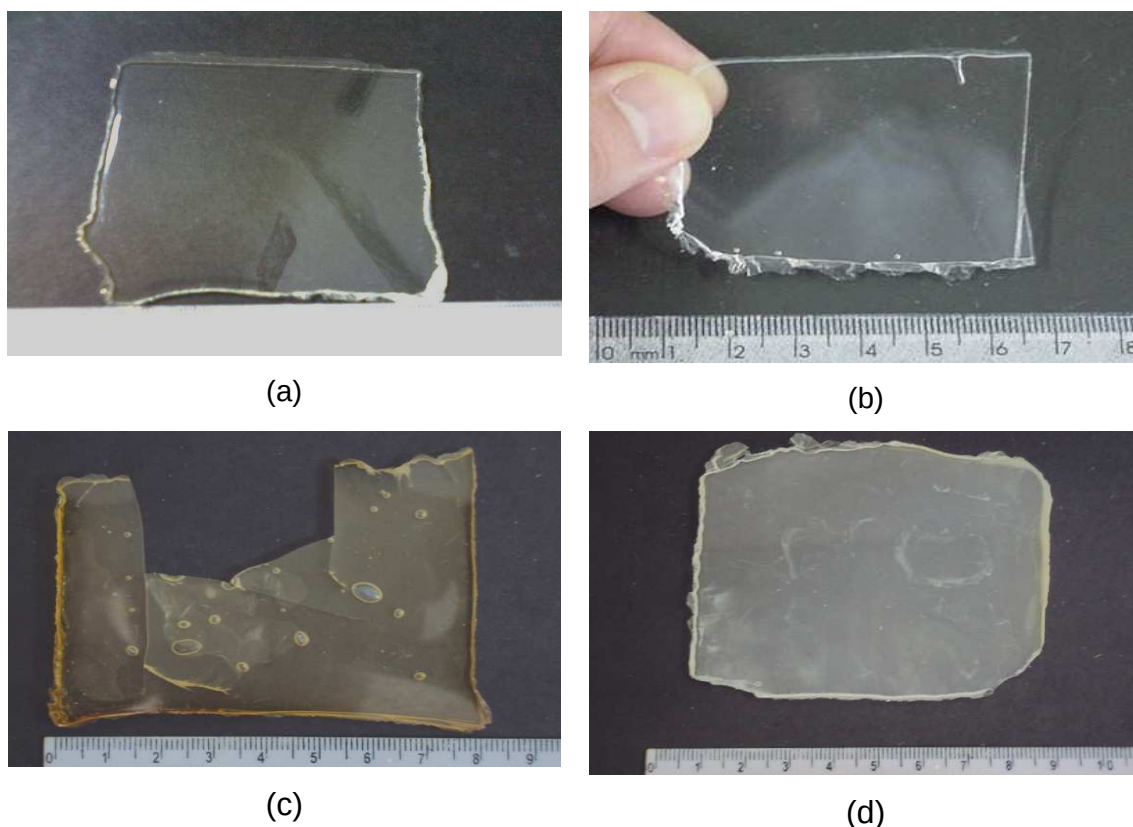


Figura 29. Aspecto visual dos materiais. (a) Placa 1 - PMMA; (b) Placa 3 – PMMA/GA (98/2); (c) Placa 4 - PMMA/GA (95/5); (d) Placa 6 – PMMA/DMEG (98/2).

Os polímeros utilizando o agente reticulante padrão (DMEG), muito utilizado na indústria e em pesquisas acadêmicas, também mantiveram boa aparência e resultados similares aos com GA (UHL *et al.*, 2001; LEVCHIK *et al.*, 1999). Com exceção da placa 6 que apresentou uma aparência opaca, possivelmente por algum tipo de efeito ocorrido durante a polimerização, tal como a presença de umidade em alguns dos monômeros, todos os demais apresentaram o caráter típico dos materiais de PMMA, por exemplo, a leveza e a resistência mecânica.

5.3.2 Polímeros base GA

Os resultados dos polímeros base do agente GA (Tabela 6) mostraram-se totalmente diferentes, quanto ao aspecto, dos polímeros discutidos anteriormente. A polimerização do glicerol modificado com ácido acrílico produziu um novo polímero, e suas propriedades devem ser completamente diferentes das apresentadas quando comparado com o poli(metacrilato de metila).

Tabela 6. Características visuais observadas para as placas base GA.

PLACAS	Monômeros (%massa) MMA/GA	Características finais da placa	
		Aparência	Aspecto
8	0/100	Transparente/Incolor	Flexível
9	1/99	Transparente/Incolor	Flexível
10	2/98	Transparente/Incolor	Flexível
11	5/95	Transparente/Incolor	Flexível
12	10/90	Transparente/Incolor	Flexível
13	20/80	Transparente/Incolor	Flexível

De acordo com a metodologia utilizada, foi possível obter o homopolímero do agente GA (PGA) com boas características físicas. Houve a polimerização total do material, com uma ótima aparência e sem cor, além do aspecto flexível.

Da mesma forma, as composições adicionando o MMA se mostraram com ótima aparência e aspecto, sendo que, com o aumento do teor de MMA as placas tornaram-se menos flexíveis (Figura 30). Este comportamento pode estar associado à formação de um maior grau de reticulação quando comparado com o PGA, minimizando ou até mesmo, impedindo a mobilidade das cadeias em relação ao homopolímero. A adição do MMA que apresenta uma estrutura química relativamente pequena comparado ao produto GA, também pode estar influenciando no aumento da rigidez, pela formação de cadeias contínuas de poli(metacrilato de metila) entre as cadeias de poli(acrilato de glicerila).

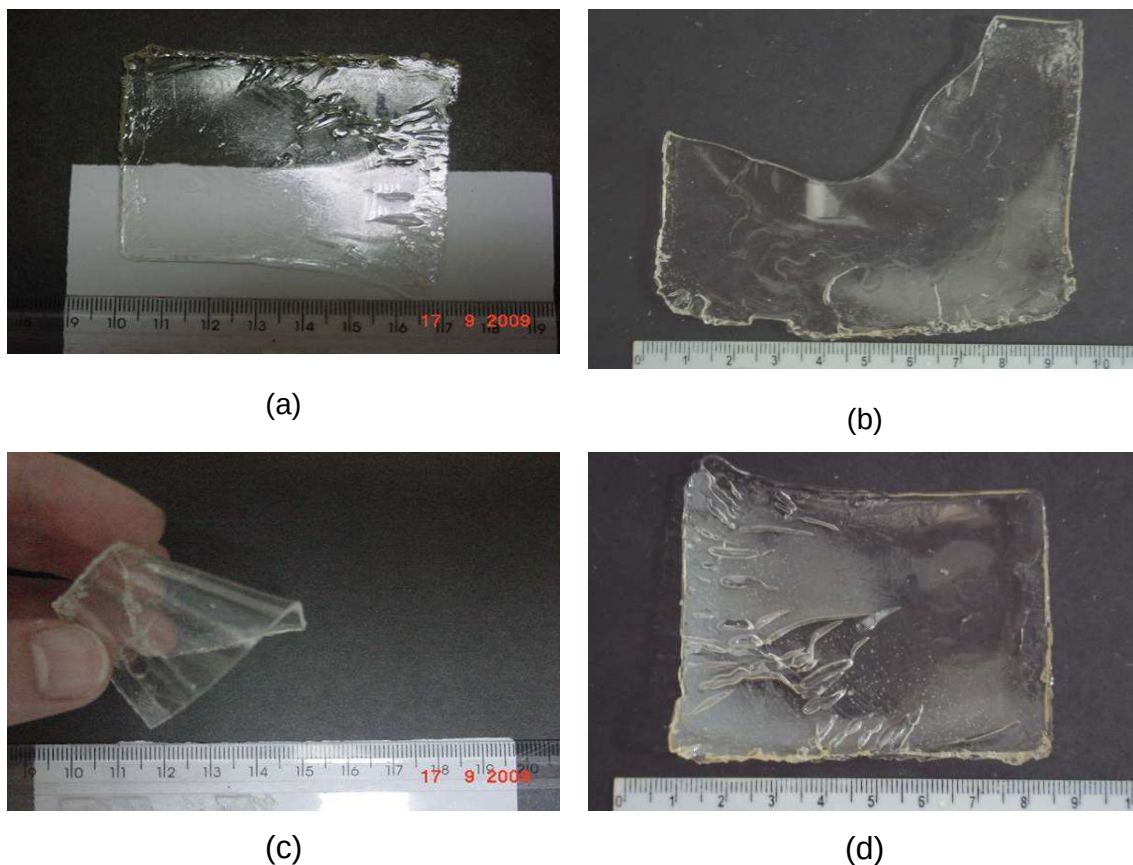


Figura 30. Aspecto visual dos materiais. (a) Placa 8 - PGA; (b) Placa 10 – PMMA/GA (2/98); (c) Placa 12 – PMMA/GA (10/90); (d) Placa 13 – PMMA/GA (20/80).

Os materiais apresentaram bom aspecto, seja na compatibilidade observada durante a mistura, ou durante o processo de polimerização.

5.3.3 Teste de inchamento

A dissolução ou ainda, mais chamado de solubilização, dos polímeros é um processo diferente dos materiais não poliméricos que dissolve quase instantaneamente. Segundo estudos, a solubilização dos polímeros envolve dois processos de transporte, a difusão do solvente e o “desembaraçamento” das cadeias. E para isso, considera-se a formação de uma superfície de camada entre o polímero e o solvente, sendo esta composta da camada: de infiltração, do sólido inchado, de gel e do líquido (MILLER-CHOU e KOENIG, 2003). Um polímero no estado vítreo apresenta volume livre, intrínseco da sua

estrutura, de dimensão molecular por onde as moléculas dos solventes irão ocupar este lugar vazio. Esta parte do processo é considerada o início do processo de solubilização do polímero, no entanto, pode-se inviabilizar se as estruturas químicas do polímero e do solvente forem muito diferentes ou se existir ligações cruzadas (CANEVAROLO JR, 2006).

5.3.3.1 Polímeros base MMA

Na Tabela 7 estão representados os resultados obtidos através do teste de inchamento para os polímeros base MMA (placa 1, placa 3 e placa 6).

Tabela 7. Resultados do teste de inchamento do homopolímero PMMA, do copolímero PMMA/GA (98/2) e do copolímero PMMA/DMEG (98/2).

AMOSTRAS	Solvente	massa inicial (g)	massa 24 horas (g)	massa 72 horas (g)	massa 96 horas (g)	resultado
PMMA (placa 1)	Acetona	0,2689	Solubilizado	-	-	Solúvel
	Tolueno	0,2716	0,2467	0,0884	0,0884	Solúvel
	DCM	0,2348	Solubilizado	-	-	Solúvel
	H ₂ O	0,2627	0,2650	0,2656	0,2656	Nada
PMMA/GA (placa 3)	Acetona	0,2436	0,7728	0,7763	0,7768	Inchado
	Tolueno	0,2822	0,3070	0,3634	0,3634	Inchado
	DCM	0,2603	Rompido	-	-	Rompido
	H ₂ O	0,2460	0,2490	0,2491	0,2491	Nada
PMMA/DMEG (placa 6)	Acetona	0,2335	0,5021	0,5036	0,5036	Inchado
	Tolueno	0,2705	0,2991	0,4385	0,4386	Inchado
	DCM	0,2439	Rompido	-	-	Rompido
	H ₂ O	0,2195	0,2218	0,2218	0,2218	Nada

Foi possível verificar que os corpos de prova do PMMA foram solubilizados em três dos quatro solventes utilizados. O polímero não apresentou nenhuma afinidade com a água, e conseqüentemente, não houve variação de sua massa no período investigado. A aparência e o aspecto do corpo de prova permaneceram inalterados. Este comportamento do PMMA em água já era de esperar de acordo com descrições na literatura.

Dentre os outros resultados, o corpo de prova da placa 1 em DCM demonstrou uma alta afinidade. Após 24 horas do início do teste, o material se mostrou totalmente solubilizado pelo solvente, impedindo a determinação da massa final do corpo de prova. Da mesma forma, ocorreu em acetona a solubilização total do material no mesmo período de tempo. Já em tolueno, o período de solubilização do material foi um pouco mais demorado, contudo, pôde-se acompanhar a perda de massa durante o período do ensaio.

Os resultados do teste de inchamento do copolímero PMMA/GA para os mesmos solventes se mostraram surpreendentes. Primeiramente, em água o comportamento manteve-se igual ao PMMA, não houve solubilização nem inchamento. No entanto, para os demais solventes houve o inchamento do corpo de prova, verificando então, uma ótima afinidade entre os pares polímero/solvente. Os corpos de prova imerso em acetona e tolueno apresentaram um maior tempo para estabilizar a absorção do solvente e manter a massa constante. Já para o material em DCM, este em até 24 horas absorveu o máximo de solvente e fragmentou-se. Não foi possível determinar sua massa final.

Os resultados do teste de inchamento do copolímero utilizando o DMEG como agente reticulante, permitiram fazer comparações do comportamento com os polímeros discutidos acima. O DMEG sendo o reticulante usual sabe-se que, quando polimerizado com o monômero MMA promove à formação das ligações cruzadas. Desta forma, este se pôde utilizar como um referencial para verificar a ação do solvente no material polimérico. E, quanto ao resultado obtido, os solventes DCM e acetona tiveram o maior inchamento do corpo de prova, sendo que, no primeiro solvente houve a fragmentação. Em água nada ocorreu com o material e em tolueno houve um leve inchamento.

Diante destes resultados parciais, observou-se uma mudança no comportamento frente aos solventes do homopolímero PMMA e o copolímero PMMA/GA. A adição de 2% (m/m) de GA na copolimerização com MMA alterou significativamente o comportamento em acetona, tolueno e DCM, tornando-o

praticamente insolúvel no meio e, ao invés da solubilização houve o inchamento dos corpos de prova. Esta mudança no comportamento pode estar relacionada à formação das ligações cruzadas intercadeias do polímero. Uma das formas de confirmação da formação das ligações cruzadas é o inchamento da matriz polimérica quando em contato com um solvente. Para isso, são consideradas algumas características, como por exemplo, a afinidade entre os pares polímero/matriz.

A inserção do solvente entre as cadeias poliméricas permite o afastamento delas, no caso dos materiais não reticulados, até o total afastamento e diminuição da interação entre elas e para os reticulados, o afastamento é impedido pelas ligações covalentes intercadeias. Ainda, o copolímero com o GA apresentou um mesmo perfil de inchamento aos solventes quando comparado ao PMMA reticulado com o agente de reticulação DMEG.

5.3.3.2 Polímeros base GA

A Tabela 8 mostra os resultados para o teste de inchamento dos polímeros base GA, sem (placa 8) e com a adição de 10% do MMA (placa 12).

O homopolímero do monômero GA (PGA) manteve sua aparência visual inalterada após o período do teste de inchamento em tolueno e DCM. O material continuou transparente e incolor e ainda, o aspecto flexível. No período de até 72 horas os corpos de prova não tiveram variação de massa significativa.

Tabela 8. Resultados do teste de inchamento do homopolímero PGA e do copolímero PMMA/GA (10/90).

AMOSTRAS	Solvente	massa inicial (g)	massa 24 horas (g)	massa 48 horas (g)	massa 72 horas (g)	resultado
PGA (placa 8)	Acetona	0,3045	0,3710	0,4024	0,4020	Inchado
	Tolueno	0,2637	0,2645	0,2651	0,2651	Nada
	DCM	0,2785	0,2785	0,2795	0,2780	Nada
	H ₂ O	0,2794	0,3893	0,3821	0,3820	Inchado
PMMA/GA (placa 12)	Acetona	0,1320	0,1412	0,1441	0,1441	Inchado
	Tolueno	0,1478	0,1495	0,1500	0,1490	Nada
	DCM	0,2291	0,2337	0,2367	0,2368	Nada
	H ₂ O	0,2426	0,2825	0,2801	0,2800	Inchado

No entanto, os corpos de prova imersos em acetona e água mostraram uma maior afinidade entre o polímero e o solvente, ocorrendo à absorção do líquido. No período de 24 horas, os mesmos tiveram em média um aumento de 30% da sua massa. O aspecto e a aparência permaneceram inalterados.

O comportamento do corpo de prova do copolímero frente aos solventes apresentou o mesmo perfil do homopolímero, discutido anteriormente. Sua maior afinidade e consequentemente, maior inchamento em acetona e água é contraposto aos outros dois solventes. Embora se perceba esta semelhança no comportamento entre os polímeros, a adição do monômero MMA promoveu uma diminuição da absorção dos solventes (água e acetona) no período de até 24 horas, para cerca de 10%. Em tolueno e DCM houve neste período um ganho maior de massa para os corpos de prova, ao contrário do PGA, que praticamente não houve inchamento. A aparência e o aspecto para estes materiais não mudaram no decorrer do ensaio. A absorção do solvente pelo corpo de prova foi comprovada, evidenciando o inchamento, embora, visivelmente o material não aparente o inchamento.

A estrutura química do PGA, considerando a polimerização de uma mistura dos produtos mono, di e tri-esterificado, se torna uma estrutura com a presença de pontos na cadeia que, possivelmente facilita o aumento na flexibilidade. Fato parecido com o que acontece com os monômeros acrílicos

citados no item 3.4.2., adicionados como agente de ligação cruzada e ainda, permite o aumento da mobilidade da macromolécula.

Para que ocorra a interação polímero/solvente há uma relação direta entre o inchamento do polímero reticulado em um solvente e a natureza do polímero ou o solvente e o agente de reticulação (CAN *et al.*, 2005).

5.3.4 Grau de inchamento

5.3.4.1 Polímeros base MMA

Na Figura 31, estão dispostos os valores calculados referente ao grau de inchamento (S%) para os polímeros base poli(metacrilato de metila).

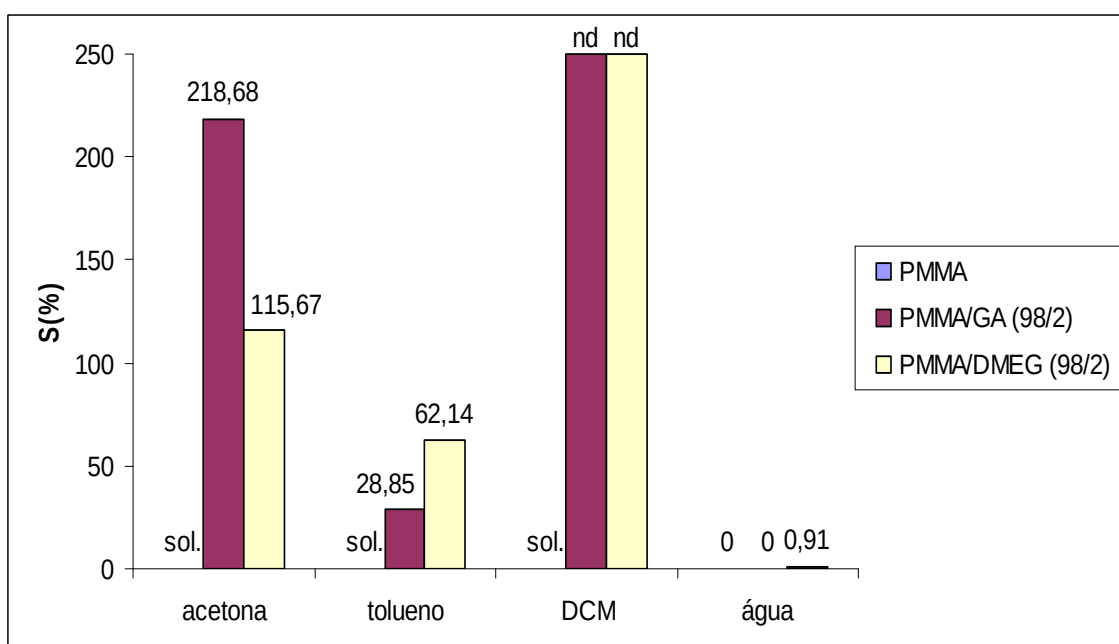


Figura 31. Valores calculados do grau de inchamento (S%) para os polímeros base MMA.

Analisando os resultados do gráfico, foi possível observar um perfil diferenciado dos materiais nos solventes utilizados. Em acetona, nota-se o maior grau de inchamento entre os três polímeros testados, os quais apresentam a adição de 2% (m/m) do GA em MMA. Na prática, o S% foi muito

superior ao do agente usual (DMEG) em comparação com o mesmo teor de 2% de GA. O grau de inchamento foi cerca de 50% maior, e comparado ao PMMA este valor é quase 220%. Em vista deste resultado, o copolímero PMMA/GA (98/2) sofreu um maior inchamento na presença da acetona que os demais materiais.

Já em tolueno os materiais apresentaram valores menores de S% comparado aos resultados anteriores. Houve ainda uma mudança no comportamento entre os polímeros, ao qual o copolímero com GA apresentou um S% de 29%, valor inferior ao material com DMEG. E, o PMMA não demonstrou inchamento.

Em DCM, para os materiais com GA e DMEG não pôde ser calculado o valor do S% pois, o material inchou até fragmentar-se totalmente, impedindo a determinação da massa final (W) do corpo de prova (item 5.3.3.1). Estes dois materiais apresentaram um alto grau de inchamento e por isso, a representação na tabela acima demonstra um S% indeterminado. Na Figura 32, é apresentado o aspecto visual dos corpos de prova do PMMA/GA antes e após o teste de inchamento em acetona e DCM. Novamente, o PMMA não apresentou nenhum grau de inchamento perante o solvente.

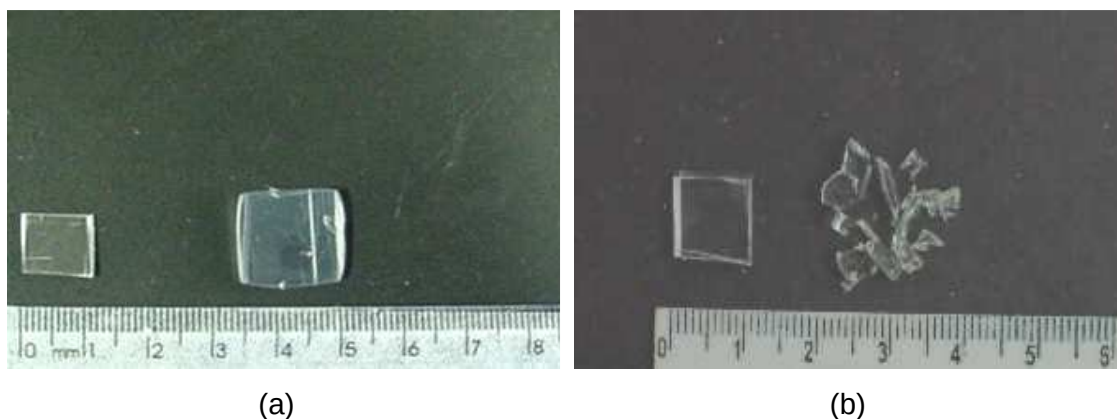


Figura 32. Aspecto dos corpos de prova. (a) Antes e após o inchamento (em acetona); (b) Antes e após o inchamento (em DCM).

O teste em água, apenas para o copolímero PMMA/DMEG apresentou um pequeno grau de inchamento, não chegando nem a 1%. Para os outros dois a presença do solvente não modificou o aspecto nem a massa dos corpos de prova.

Diante dos resultados obtidos, percebeu-se que a adição do GA para os copolímeros, modificou o comportamento físico dos materiais na presença dos solventes usados. Por exemplo, para o homopolímero PMMA nos três primeiros solventes o S% foi considerado zero, pois o material foi solubilizado. Já para o copolímero com GA, nos mesmos solventes houve o inchamento e consequentemente, a determinação do S%. Da mesma maneira, pode-se concluir e comparar os resultados com os materiais utilizando o DMEG. Portanto, sugere-se que tanto para os copolímeros com DMEG quanto com GA proporcionou a formação das ligações cruzadas, responsável pelo inchamento e não a solubilização do polímero no meio líquido.

O efeito da interação polímero/solvente também pôde ser previsto com base nos valores dos parâmetros de solubilidade. Estes valores teóricos consistem nos parâmetros de solubilidade do solvente (δ_1) e do polímero (δ_2), conforme referenciado pela teoria de Flory-Rehner. Segundo esta teoria, quanto menor a variação entre estes valores ($\delta_1 - \delta_2$) ou quão mais próximo for a diferença entre δ_1 e δ_2 maior será o efeito do solvente sobre o polímero, ou seja, mais eficiente será o solvente, frente à dissolução ou o inchamento. Na Tabela 9 mostra os valores de δ teóricos para os solventes utilizados e o comportamento final dos materiais após 96 horas de imersão.

Tabela 9. Parâmetro de solubilidade dos solventes e comportamento dos materiais sob efeito dos solventes.

SOLVENTE	PMMA (*) (placa 1)	PMMA/GA (98/2) (placa 3)	PMMA/DMEG (98/2) (placa 12)	δ (cal/cm ³) ^{1/2} (**)	$ \delta_1 - \delta_2 $ (cal/cm ³) ^{1/2}
Acetona	○	●	●	10,00	0,5
Tolueno	○	◆	◆	8,90	0,6
Diclorometano (DCM)	○	●	●	9,70	0,2
Água	■	■	■	23,40	13,9

○ solubilização; ● inchamento; ◆ inchamento parcial; ■ nada ocorreu.

Temperatura ambiente.

* δ_2 (PMMA) = 9,5 (cal/cm³)^{1/2}

** Ref:(SPERLING, 1986)

Em vista aos resultados do teste de inchamento e considerando a teoria de Flory-Rehner, seria de se esperar que o inchamento dos copolímeros em diclorometano fosse muito maior do que em água, devido a variação entre δ_1 e δ_2 é muito menor entre DCM / PMMA/GA, significando sua maior afinidade e eficiência no processo de inchamento. De maneira similar, a acetona, por apresentar um δ_1 próximo ao valor do PMMA, mostrou ser o melhor solvente para este polímero, justificando a solubilização do polímero puro e o bom inchamento dos copolímeros (PMMA/GA e PMMA/DMEG) confirmando a boa interação entre estes pares. Vale ressaltar que, para estes resultados, o δ para os copolímeros PMMA/GA e PMMA/DMEG foram considerados, por aproximação, igual ao valor de δ do PMMA puro $(9,5 \text{ cal.cm}^{-3})^{1/2}$.

A diferença dos parâmetros para os copolímeros com tolueno mostrou uma pequena afinidade vista pelo inchamento parcial dos corpos de prova. Então, leva a considerar que apenas o valor de 0,1 de diferença, quando comparado com a acetona, entre os parâmetros nota-se uma leve mudança de comportamento no inchamento. E para todos os resultados obtidos através dos parâmetros de solubilidade são concordantes com os resultados obtidos e discutidos anteriormente na determinação do grau de inchamento. A formação das ligações cruzadas é novamente indicada pelos resultados.

Outro fator relevante e que deve ser considerado é a estrutura química tanto do polímero quanto do solvente. Assim como citado na literatura científica, a presença de anéis benzênicos ou uma estrutura alifática irá influenciar no processo de solvatação das cadeias poliméricas dependendo do solvente utilizado (COUTINHO e REZENDE, 2001).

Estes resultados parecem indicar que a introdução do GA na cadeia polimérica do poli(metacrilato de metila), produz um grau de reticulação menor do que o obtido com DMEG. Pode ser especulado que o processo de reticulação usando GA, nem todos os grupos acrílicos são usados no processo de polimerização, o que gera um grau de liberdade maior das cadeias poliméricas em relação ao DMEG. Ou ainda, devido à mistura de tipos de acrilatos de glicerina obtido, o grau de reticulação alcançado pode ser menor do que era esperado.

5.3.4.2 Polímeros base GA

De maneira semelhante, o grau de inchamento do PGA e do PMMA/GA (10/90) foi calculado para os diferentes solventes (Figura 33).

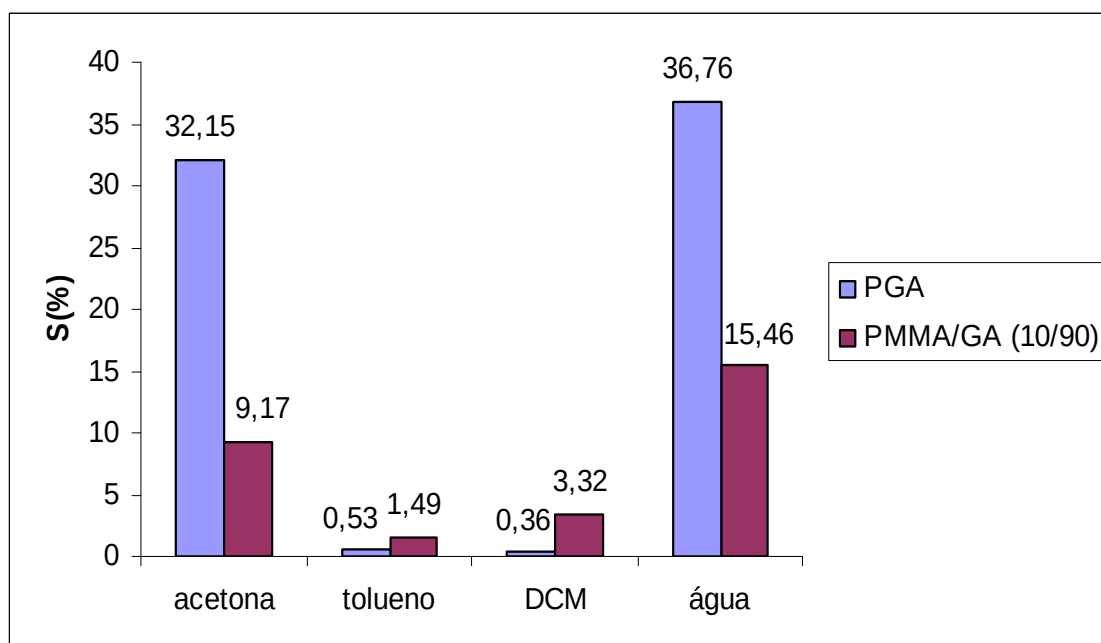


Figura 33. Valores calculados do grau de inchamento (S%) para os polímeros base GA.

De um modo geral, o perfil dos polímeros base GA nos solventes testados apresentaram um comportamento contrário dos apresentados para os polímeros base de poli(metacrilato de metila). O homopolímero PGA apresentou, em acetona e água, o grau de inchamento muito superior aos outros dois solventes. O valor calculado na comparação acetona e tolueno foi cerca de 60 vezes maior, embora, por inspeção visual não tenha observado o inchamento significativo do material. A diferença dos valores de S%, mesmo que pequena, em acetona e água mostra uma afinidade maior pelo segundo solvente. O caráter mais polar do PGA sugere semelhanças com os PAs frente ao comportamento dos solventes. O S% calculado para o tolueno e DCM se somados não chegam a 1%, o que leva a concluir a menor afinidade do

polímero pelos solventes, sendo esta conclusão compatível com o aspecto visual do corpo de prova (Figura 34).

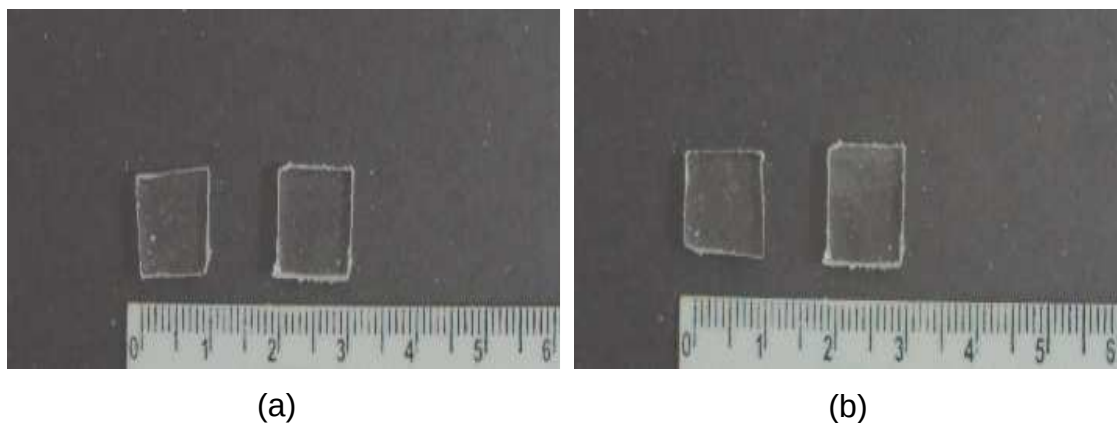


Figura 34. Aspecto dos corpos de prova. (a) Antes e após o inchamento (em tolueno); (b) Antes e após o inchamento (em DCM).

Os resultados de S% para o copolímero apresentaram uma característica interessante. Aparentemente, a adição de 10% de MMA para copolimerização com o GA não alterou o comportamento frente aos solventes. Tanto para a acetona quanto para a água, os valores de S% continuaram a apresentar maior porcentagem de inchamento e, para tolueno e DCM os menores valores. No entanto, em comparação ao homopolímero PGA estes valores diminuíram em água e acetona, aumentaram para tolueno e DCM. Um aumento de mais de 50 e 80% para tolueno e DCM, respectivamente, e um decréscimo de 71 e 58% para acetona e água, respectivamente.

Também analisando os polímeros base PGA, segundo a teoria de Flory-Rehner, pelo comportamento frente aos solventes, observou uma tendência aos solventes com maior valor de δ . Lembrando que, de acordo com Flory-Rehner a menor diferença entre os parâmetros do solvente e do polímero, maior será a afinidade e conseqüentemente, a solubilização para os polímeros não reticulados e para os reticulados, o inchamento (Tabela 10).

Tabela 10. Parâmetro de solubilidade dos solventes e comportamento dos materiais sob efeito dos solventes.

SOLVENTE	PGA (placa 8)	PMMA/GA (10/90) (placa 12)	δ (cal/cm ³) ^{1/2} (*)
Acetona	●	●	10,00
Tolueno	■	■	8,90
Diclorometano (DCM)	■	■	9,70
Água	●	●	23,40

○ solubilização; ● inchamento; ◆ inchamento parcial; ■ nada ocorreu.
Temperatura ambiente. * Ref. (SPERLING, 1986)

Perante estes resultados, pode-se sugerir que o valor para o parâmetro de solubilidade do polímero PGA, visto que é desconhecido, está próximo aos valores dos parâmetros da água e da acetona. Apesar de ser esperado que o homopolímero apresentasse um valor de grau de inchamento menor do que o observado para os valores dos sistemas com metacrilato de metila com GA e DMEG, isso não acontece. Um dos fatores que pode estar afetando o grau de inchamento do polímero é o grau de esterificação do glicerol para gerar o GA. Uma vez que o GA puro é uma mistura de estruturas mono, di e triacrilatos, portanto, a funcionalidade do monômero pode variar de dois a seis, o que dificulta a homogeneização das ligações cruzadas dentro da matriz polimérica.

5.3.5 Análise térmica por calorimetria exploratória diferencial – DSC

5.3.5.1 Polímeros base MMA

O comportamento térmico dos polímeros é bem conhecido e citado pela literatura científica (KRICHELDORF, NUYKEN e SWIFT, 2005). Assim como, para os polímeros reticulados. A formação das reticulações influencia diretamente a mobilidade da macromolécula, diminuindo a possibilidade de mudança de conformação e o conseqüente aumento na temperatura de

transição vítrea (T_g) do material (CANEVAROLO JR., 2006). A mudança no comportamento térmico é claramente visualizada com o aumento no teor do agente de reticulação no copolímero PS/DVB (LU *et al.*, 2010).

A Tabela 11 resume os valores de T_g determinados para os polímeros base de MMA com os agentes de reticulação DMEG e GA.

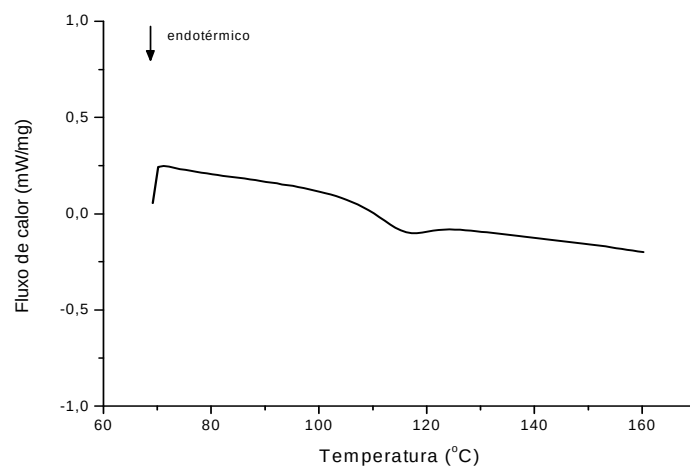
Tabela 11. Valores de temperatura de transição vítrea (T_g) para o PMMA e para os copolímeros PMMA/GA e PMMA/DMEG.

PLACAS	Agente de reticulação	Teor do agente (%)	T_g (°C)
1	-	-	110
3	GA	2	110
6	DMEG	2	147

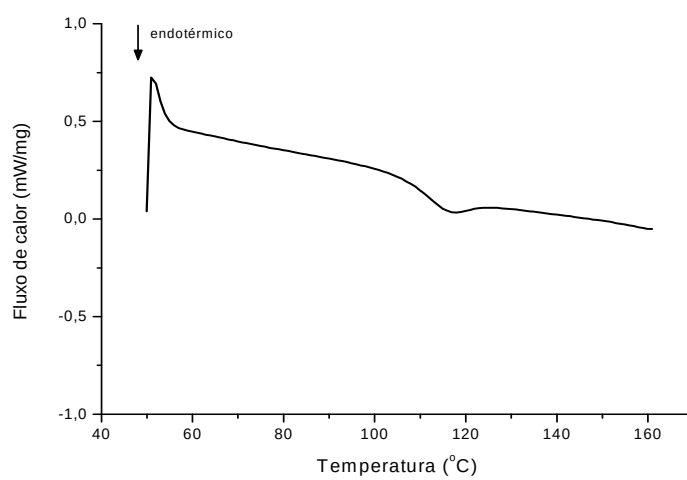
O valor de T_g obtido para o PMMA está de acordo com o citado na literatura, de 104 a 115°C (BRYDSON, 1999). Este valor pode variar em função da taticidade apresentada pelo polímero.

Comparando os valores determinados para as T_g dos copolímeros com o homopolímero PMMA, foi verificado um aumento significativo da T_g com a incorporação do DMEG. Este comportamento é um indicativo provável de que, houve a formação das ligações intercadeias da porção amorfa do PMMA, promovido pelo DMEG. Outra característica importante observada foi uma única variação da linha base na curva representativa de DSC, levando a concluir que o processo de copolimerização foi efetivo não ocorrendo segregação de fases (Figura 35).

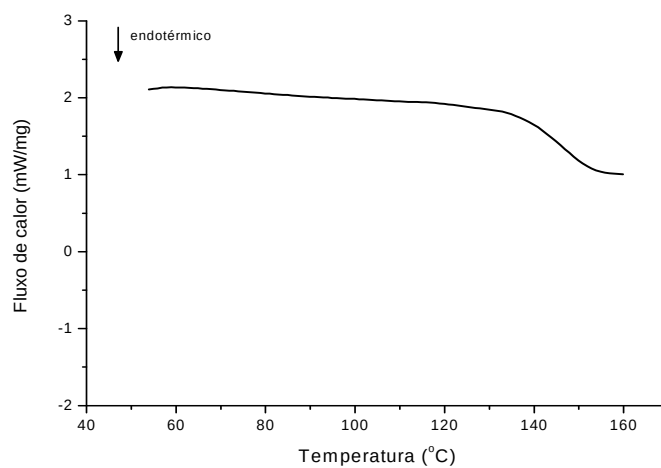
Para o PMMA/GA (98/2) o valor de T_g permaneceu similar ao observado para o homopolímero PMMA. A adição de 2% do agente não modificou o comportamento térmico do polímero, diferentemente do que deveria se esperar. Contudo, alguns estudos mostraram que sistemas reticulados de MMA/dimetacrilato, mesmo com alta densidade de ligação cruzada, não necessariamente demonstram um aumento no comportamento térmico (UHL *et al.*, 2001). Assim como o copolímero discutido anteriormente, a curva representativa de DSC mostrou um único evento endotérmico, ou seja, uma única e sutil mudança na linha de base evidenciando a homogeneidade do copolímero (Figura 35).



(a)



(b)



(c)

Figura 35. Curvas de DSC representativas ao comportamento térmico dos polímeros: (a) Homopolímero PMMA; (b) PMMA/GA (98/2); (c) PMMA/DMEG (98/2).

Em resumo, os valores de Tg obtidos foram relevantes para determinar o comportamento térmico dos materiais e a formação das ligações cruzadas. Os valores de Tg acima da temperatura média ambiente são característicos de polímeros duro e rígido, seguindo o perfil de comportamento do PMMA.

5.3.5.2 Polímeros base GA

As curvas representativas ao comportamento térmico dos copolímeros base GA estão mostrados a seguir (Figura 36).

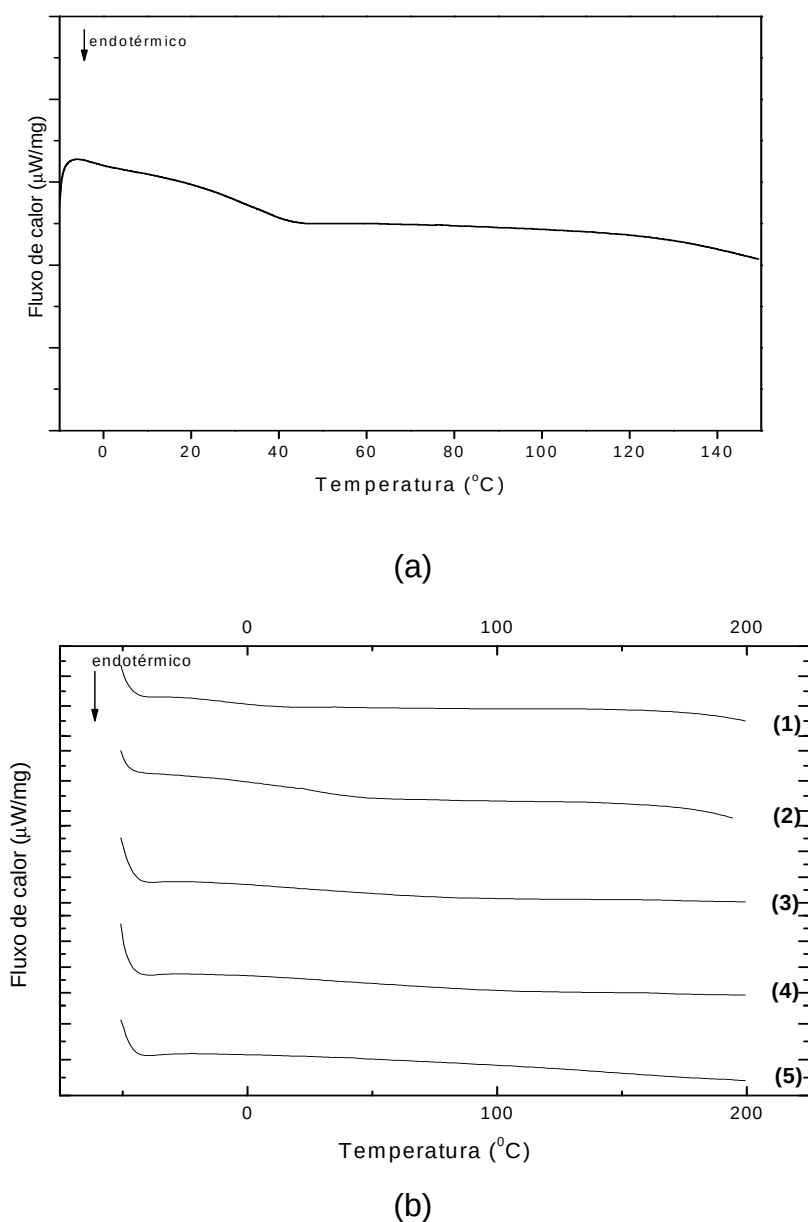


Figura 36. Curvas de DSC representativas ao comportamento térmico dos polímeros: (a) Homopolímero PGA; (b) copolímeros PMMA/GA – **(1)** (1/99); **(2)** (2/98); **(3)** (5/95); **(4)** (10/90); **(5)** (20/80).

O perfil do comportamento térmico mostrado pelo homopolímero PGA foi muito diferente dos polímeros base MMA. O valor da Tg de 37°C mostrou um comportamento típico de polímeros macios, característica pronunciada nos poliacrilatos com grupos laterais relativamente longos. Um fator possivelmente dependente ao baixo valor da Tg é a presença de grupos laterais pendentes à cadeia polimérica (pouco polares) limitando o “empacotamento” e facilitando a mobilidade das cadeias (JADHAV *et al.*, 2009). Um exemplo é o poli(acrilato de *terc*-butila) que apresenta uma Tg de 40 a 43°C. Este poliacrilato apresenta um grupo lateral relativamente volumoso ao longo da cadeia polimérica o que favorece o distanciamento e a mobilidade da cadeia, permitindo que o polímero se torne mais flexível (VAN KREVELEN, 1990).

A característica físico-mecânica obtida pelo PGA foi alterada significativamente com a adição de MMA. Esta mudança foi perceptível nos resultados de DSC para cada composição com MMA. O comportamento térmico para estes copolímeros base GA seguiu um perfil concordante. Percebe-se nas curvas representativas de DSC que, o aumento da porção de MMA nas composições, atenuou a linha base referentes à determinação da Tg. Com isso, nas composições com maior teor de MMA os eventos endotérmicos característicos da mudança de fase do polímero e parte da curva responsável pela determinação do valor da Tg, não puderam ser determinadas. Este comportamento parece sugerir que, o MMA em baixo teor (até 20%) polimerizado com GA diminuiu o movimento das cadeias poliméricas, podendo atuar como um agente de reforço.

5.3.6 Análise termogravimétrica – TGA

A termogravimetria é uma técnica termoanalítica bem conhecida na área de polímeros. O equipamento utilizado por esta técnica é basicamente composto por uma microbalança no qual a massa do material é continuamente registrada em função do tempo (isotermicamente) ou da temperatura

(dinamicamente). A informação obtida sobre a perda de massa da amostra é relacionada a estabilidade térmica e a degradação (MATHOT, 1994).

De modo geral, a estabilidade térmica dos polímeros está associada à flexibilidade da cadeia polimérica. À medida que a temperatura aumenta, promove o aumento da energia suficiente para romper as interações intermoleculares. E quanto maior for a mobilidade das macromoléculas mais facilmente adquirirão mobilidade translacional iniciando o “desembaraçamento” das cadeias até por fim, com energia suficiente para o início da degradação. As cadeias mais rígidas sofrem essa ação, porém, com uma temperatura mais alta (AKCELRUD, 2007).

Conforme mostrado na Figura 37, as curvas de perda de massa obtida pelo ensaio de termogravimetria para os polímeros base GA apresentaram um mesmo perfil, indicando decomposição em múltiplos estágios com intermediários relativamente estáveis. Há presença de três regiões pronunciadas de perda de massa para todas as composições. Na prática, a partir da curva de perda de massa é determinada a temperatura *onset* (T_{onset}), que é definida pelo ponto de intersecção da linha base extrapolada do evento térmico com a tangente à curva e de modo semelhante, é determinada a temperatura *endset* (T_{endset}), no entanto, correspondente ao final do evento térmico medido (Figura 38).

A primeira região de perda de massa apresentada pelas amostras tem a temperatura *endset* (T_{endset}) de 140°C e valor médio de perda de 10%, possivelmente, este comportamento esteja associado à perda de monômeros. Na segunda região de decomposição mostra uma T_{endset} variando de 285 a 320°C. E a terceira região com maior perda de massa em T_{endset} variando de 495 a 500°C.

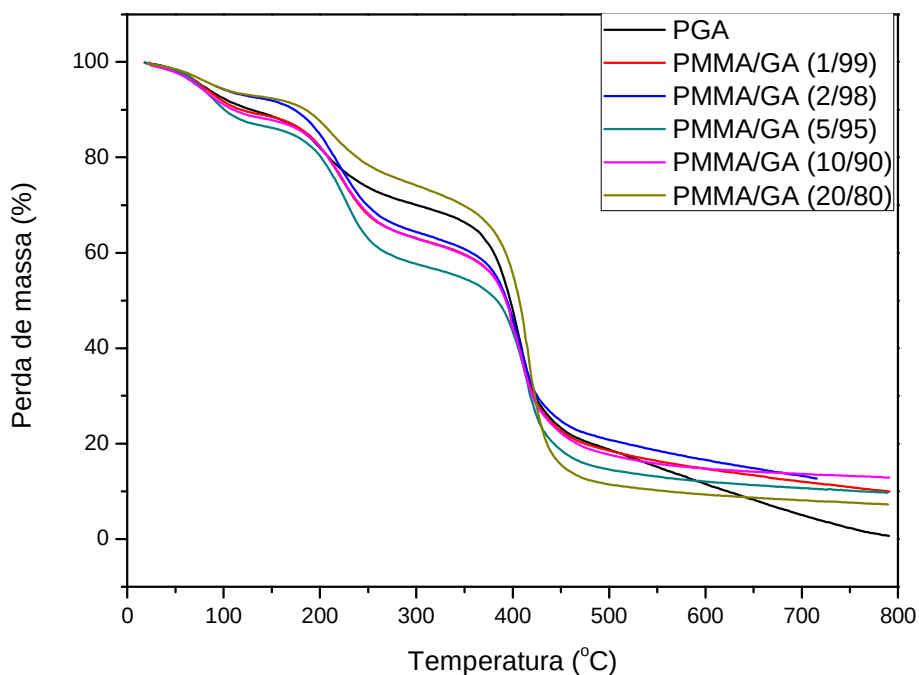


Figura 37. Curvas termogravimétricas das composições de PMMA/GA.

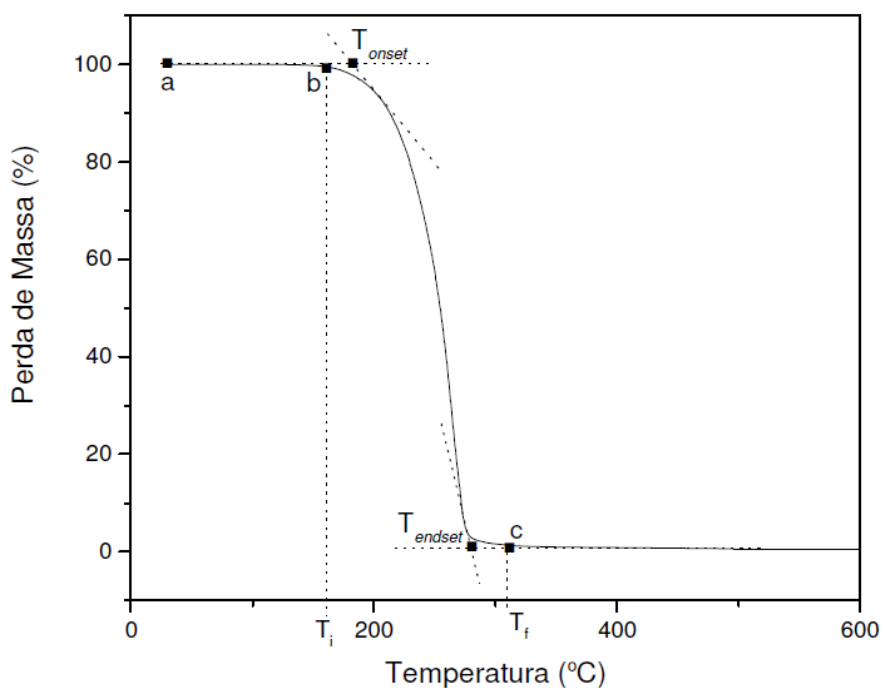


Figura 38. Determinação da temperatura inicial e final de perda de massa por TGA.

Segundo dados na literatura, sistemas acrílicos como, por exemplo, o PMMA apresenta comumente duas etapas de degradação. Uma delas é observada em aproximadamente 270°C que corresponde a despolimerização a partir dos grupos vinílicos não reagidos e a outra em cerca de 360°C devido a

iniciação da cisão das ligações químicas (UHL *et al.*, 2001). Então, pode-se sugerir que a segunda perda de massa apresentada pelas amostras é característica da degradação térmica dos grupos vinílicos presentes ainda no polímero. Nota-se que este percentual é relativamente aumentado nos copolímeros, adicionando o monômero MMA. Ainda segundo UHL e colaboradores (2001), o copolímero PMMA/DVB analisado por eles mostrou pela técnica de termogravimetria acoplado a espectroscopia na região de infravermelho (TGA/FTIR) que, a perda de fragmentos em aproximadamente 280°C estava relacionada a bandas de deformação do grupo carbonila em 1748 cm⁻¹ e a ligação “C-O-C” em 1173 cm⁻¹, indicando que a porção referente ao acrílico é degradada primeiramente.

Na Tabela 12 estão os valores de perda de massa para as composições referente aos estágios de temperatura.

Tabela 12. Valores de perda de massa para as composições por TGA.

AMOSTRAS (placa)	Perda de massa (%)			
	T _{endset} 140°C	T _{endset} 285 a 320°C	T _{endset} 500°C	T _{onset} Resíduos (> 500°C)
8	10,37	16,90	51,43	18,43
9	10,83	26,46	44,02	8,60
10	6,93	28,77	43,01	10,30
11	13,14	29,87	42,39	4,65
12	11,75	25,84	44,70	4,85
13	7,25	19,32	61,91	4,27

A presença do terceiro estágio de degradação (T_{endset} = 500°C) mostra a degradação completa dos materiais acrílicos analisados. De acordo com alguns autores, a degradação completa do PMMA linear é observada em 450°C, quando reticulado ocorre um aumento na estabilidade térmica e em 485°C ainda é possível verificar fragmentos de metacrilato de metila (KASHIWAGI *et al.* 1986).

Os valores exatos de perda de massa nos estágios de degradação foram determinados a partir da primeira derivada das curvas (DTG) referente a cada composição. Os valores foram dispostos no gráfico da Figura 39.

De modo geral, a adição de MMA alterou a estabilidade térmica das composições. Principalmente no segundo estágio de perda de massa, na qual a estabilidade térmica foi menor para as composições com maior teor de MMA. Isso pode indicar que as cadeias do polímero estão dispostas em um volume relativamente maior, pois, ocorreu o aumento no distanciamento entre as ligações cruzadas, tornando-as mais sensíveis ao tratamento térmico.

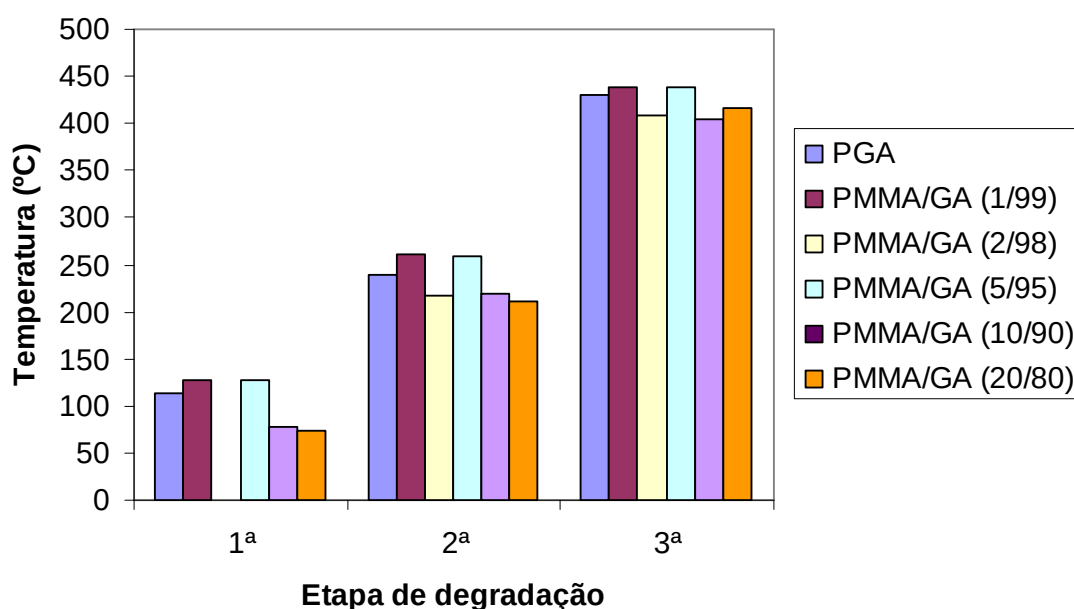


Figura 39. Temperatura da perda de massa nos estágios de degradação.

Contudo, o comportamento tendendo ao aumento significativo da estabilidade térmica não foi verificado nos polímeros base de GA. O aumento na porção de MMA não alterou o perfil térmico. O comportamento deste tipo de sistemas foi discutido por Levchik e colaboradores (1999). Segundo eles, a formação das ligações cruzadas de MMA com dimetacrilatos não necessariamente ocorre o aumento na estabilidade térmica do polímero, pois, isto também está em função da natureza química do agente de reticulação e densidade das ligações cruzadas.

5.3.7 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos polímeros podem ser determinadas por diversos tipos de ensaios, de modo que, os materiais irão responder de acordo com as solicitações mecânicas aplicadas. O ensaio de tração é o mais usado por ser relativamente simples e fornecer parâmetros que quantificam a resistência mecânica dos polímeros (CANEVAROLO JR, 2006).

Muitos dos ensaios mecânicos podem ser registrados por meio de curvas de Tensão (σ) *versus* Deformação (ϵ). Sendo que, os parâmetros que avaliam a resistência mecânica dos polímeros são obtidos através desta curva. Dentre os principais parâmetros obtidos estão: módulo de Young ou de elasticidade; tensão e deformação no ponto de escoamento; tensão e deformação máxima na ruptura e a tensão máxima.

O módulo de Young (E) está relacionado diretamente à rigidez do polímero. O valor para o módulo é obtido pela inclinação da curva (tangente a esta reta) na região elástica do comportamento do polímero testado. Quanto maior for o valor do módulo maior será a rigidez do polímero.

O ponto de escoamento na curva define a região e o poder de escoamento das cadeias poliméricas durante a tensão aplicada, ou a capacidade das cadeias poliméricas se alinharem ao sentido desta tensão. Nesta parte da curva é possível determinar a tensão (tensão no ponto de escoamento) e a deformação sofrida pelo corpo de prova.

Os valores para a tensão e a deformação máxima na ruptura são determinados na curva no ponto de rompimento do corpo de prova. Este ponto corresponde à tensão máxima suportada pelo corpo de prova e a deformação máxima.

5.3.7.1 Polímeros base MMA

A avaliação do comportamento mecânico dos polímeros base MMA não foi realizada durante este estudo. No entanto, dados da literatura científica

considera o PMMA um polímero totalmente rígido apresentando um $E \sim 3,2$ GPa. Outras características importantes deste polímero é seu baixo valor de deformação e o valor da tensão máxima na ruptura, cerca de 70 MPa (VAN KREVELEN, 1990).

Os valores para os parâmetros mecânicos não foram determinados para os copolímeros com DMEG e GA, sugere-se similaridades nos valores destes iguais aos apresentados acima para o PMMA. A adição de somente 2% dos agentes possivelmente não irá alterar significativamente o comportamento mecânico dos polímeros, ou ainda se houver alguma alteração, talvez o ensaio não consiga quantificar precisamente tal valor. Por conseguinte, para este trabalho não foi relevante a investigação dos parâmetros que avaliam a resistência mecânica dos polímeros base MMA.

5.3.7.2 Polímeros base GA

As curvas de Tensão *versus* Deformação para os polímeros base GA estão apresentados no ANEXO 1.

Pela análise das curvas é perceptível o aumento no valor de tensão máxima na ruptura com o aumento no teor de MMA no copolímero, indicando que o sistema tornou-se mais rígido. O aumento na tensão representa que o polímero com MMA resistiu mais à tração aplicada no ensaio antes da ruptura. Um perfil muito importante verificado nas curvas foi à ausência da região que representa o comportamento de escoamento das cadeias poliméricas. No entanto, esta característica revela um comportamento típico de um polímero macio e fraco ou segundo uma classificação simplificada dos polímeros, sugere um comportamento frágil (VAN KREVELEN, 1990; CANEVAROLO JR, 2007).

Os valores de tensão máxima na ruptura são muito próximos para as composições de até 2% de MMA. Indicando que a variação de 1% de MMA não ocasionou uma mudança significativa no comportamento mecânico dos materiais. Diferentemente para as composições de 10 e 20% onde o efeito no valor da tensão foi mais pronunciado. O comparativo dos valores da tensão máxima na ruptura está mostrado na Figura 40.

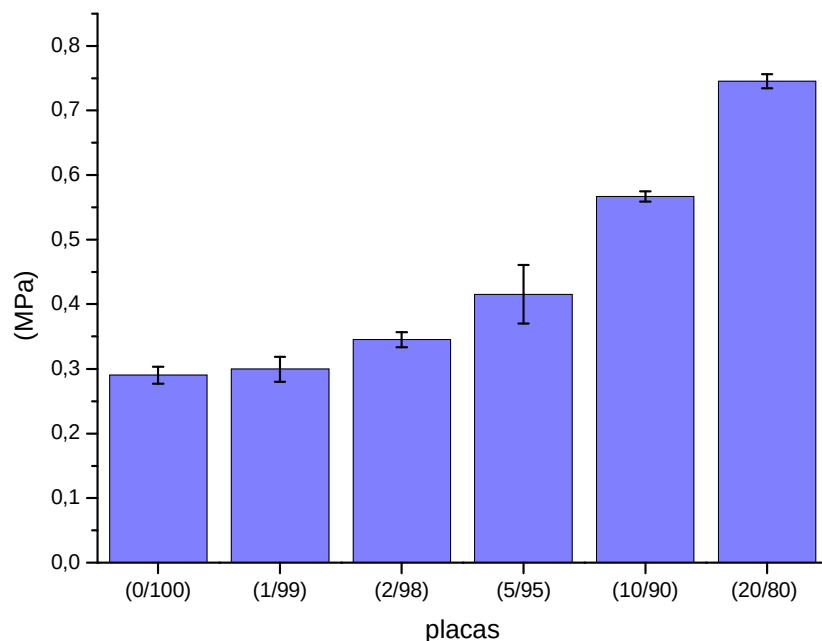


Figura 40. Valores de tensão máxima na ruptura para os polímeros base GA.

A partir dos resultados de deformação no ponto de ruptura obtidos através das curvas de tração (Anexo 1), estes foram tratados e transformados em percentagem. O gráfico a seguir (Figura 41) mostra os valores para as composições.

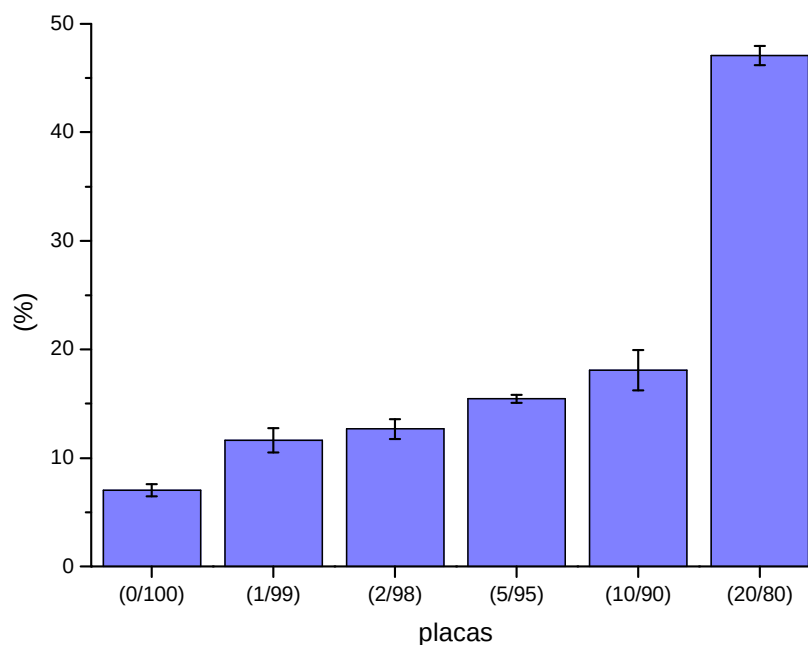


Figura 41. Valores em percentagem do alongamento para os polímeros base GA.

O alongamento medido entre as composições de PMMA/GA seguiu um perfil similar a propriedade discutida anteriormente. Os resultados foram

concordantes apresentando entre os maiores teores de MMA um maior alongamento. O corpo de prova PMMA/GA (20/80) se mostrou um material mais resistente à tração visto, um alongamento de quase 50% do seu tamanho inicial.

A presença da estrutura do MMA no material polimérico auxiliou no aumento do alongamento do corpo de prova, pois o transformou em um material menos frágil. Este comportamento também é justificado pelos resultados da propriedade avaliada anteriormente. Na literatura científica é comumente descrito a diferença no aspecto físico dos materiais acrílicos dos metacrílicos. Esta particularidade está associada diretamente na presença do grupo metila ligado ao átomo de carbono “ α ” à carbonila. O grupo alquila nos polímeros metacrílicos diminui a mobilidade da cadeia polimérica tornando-os mais rígidos.

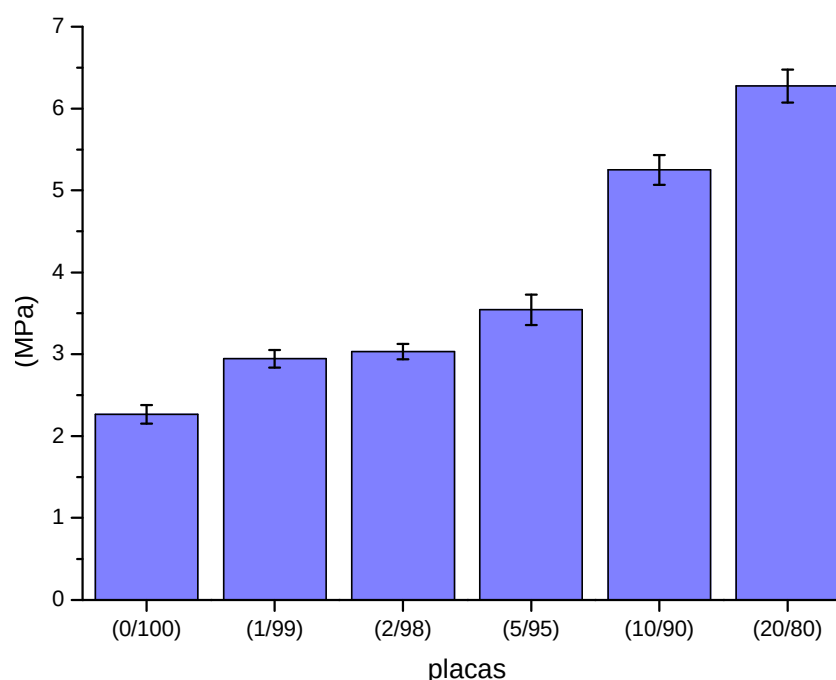


Figura 42. Valores do módulo de elasticidade para os polímeros base GA.

Os cálculos para obtenção do módulo de elasticidade foram realizados pelo software do equipamento de ensaio de tração. Estes valores associados à rigidez do material estão representados na Figura 42. O comportamento entre as composições foi coerente, o aumento no teor de MMA na composição aumentou o valor no módulo de elasticidade. Embora nas composições intermediárias os valores não tiveram um acréscimo significativo, percebe-se

uma tendência de aumento nos valores, o que implica em um material mais resistente ao ensaio de tração.

Em vista do resultado dos três parâmetros que avaliou a resistência mecânica dos polímeros base GA, pode-se verificar a correlação da adição do MMA nos copolímeros com a melhora nas propriedades mecânicas.

6. CONCLUSÕES

- O produto designado de GA obtido através da reação de esterificação do glicerol e o ácido acrílico pôde ser caracterizado pelos métodos físicos de análise.
- O produto designado de GA foi uma mistura de produtos mono, di e tri-esterificados, sendo assim, misturas de acrilatos de glicerila.
- O produto GA derivatizado analisado por cromatografia de fase gasosa acoplada à espectroscopia de massas foi identificado como uma mistura de sete estruturas químicas.
- Foi possível realizar a homopolimerização do produto GA, assim como a copolimerização com MMA. A polimerização foi realizada em massa na presença de um iniciador.
- Os polímeros de MMA com GA mostraram-se totalmente homogêneos, apresentando aspecto transparente e incolor, sendo os de base MMA mostraram-se ainda rígidos e os de base GA flexíveis e pouco resistentes ao rasgo.
- Após o teste de inchamento foi verificado que a adição do produto GA no PMMA/GA influenciou na solubilidade do polímero frente a alguns solventes. Este comportamento diferenciou do homopolímero PMMA.
- Nos corpos de prova de PMMA/GA (98/2), em acetona e DCM, ocorreu o inchamento do material, enquanto que, o homopolímero PMMA foi solubilizado no meio. O inchamento do material é característico de um sistema reticulado.
- Pela teoria de Flory-Rehner foi possível avaliar e prever o comportamento dos polímeros frente aos solventes utilizados.
- A avaliação dos valores de Tg por DSC dos copolímeros base GA mostrou um comportamento típico de material reticulado, sugerindo a formação das ligações covalentes intercadeias.
- O valor de Tg pouco acima da média da temperatura ambiente do homopolímero GA, pode estar associado à alguns grupos laterais pendentes que estejam contribuindo na diminuição deste valor.

- Os resultados de TGA mostraram que os copolímeros apresentam quatro estágios de degradação e, de maneira geral, não verificou uma melhora na estabilidade térmica.
- Os resultados do ensaio de tração mostraram a melhora nos parâmetros que avaliam a resistência mecânica dos copolímeros testados. Os valores destes parâmetros seguiram um perfil concordante com o aumento no teor de MMA.
- De maneira geral, os resultados obtidos pelos materiais utilizando o produto GA foram muito semelhantes ao do reticulante comercial, DMEG, permitindo comparações relevantes quanto as propriedades físico-mecânicas.
- O produto GA apresentou ótimas características para atuar como agente de ligação cruzada, em especial, para o poli(metacrilato de metila).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARLEN, M.J.; DADMUN, M.D. The reinforcement of polystyrene and poly(methyl methacrylate) interfaces using alternating copolymers. Polymer, v. 44, p. 6883-6889, 2003.

ARRUDA, P.V.; RODRIGUES, R.C.; FELIPE, M.G. Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica. Revista Analytica, n. 26, p. 56-62, 2006.

ASTM – American Society for Testing and Material – Annual Book of ASTM Standard. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting, ASTM D 882, 1997.

ASTM – American Society for Testing and Material – Annual Book of ASTM Standard. Standard test method for compositional analysis by thermogravimetry, ASTM E 1131, 1993.

BARTOLI, G.; BOSCO, M.; DALPOZZO, R.; MARCANTONI, E.; MASSACCESI, M.; SAMBRI, L. $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as a powerful catalyst for a practical acylation of alcohols with acid anhydrides. European Journal of Organic Chemistry, p. 4611-4617, 2003.

BEHR, A.; EILTING, J.; IRAWADI, K.; LESCHINSKI, J.; LINDNER, F. Improved utilization of renewable resources: New important derivatives of glycerol. Green Chemistry, v. 10, p. 13-30, 2008.

BETTINI, R.; COLOMBO, P.; PEPPAS, N.A. Solubility effects on drug transport through pH-sensitive, swelling-controlled release systems: Transport of theophylline and metoclopramide monohydrochloride. Journal of Controlled Release, v. 37, p. 105-111, 1995.

BILLMEYER, JR. F.W. Textbook of polymer science, John Wiley, Nova Iorque-EUA, 1984.

BIODIESELBR.COM – Anuário da Indústria de Biodiesel no Brasil. Disponível em: < <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/glicerina/biodiesel-glicerina.htm>>, consultado em novembro de 2010.

BLANCO, M.; BENEYTO, R.; CASTILLO, M.; PORCEL, M. Analytical control of an esterification batch reaction between glycerine and fatty acids by near-infrared spectroscopy. Analytica Chimica Acta, v. 521, p. 143-148, 2004.

BOSCOLO, M. Sucroquímica: Síntese e potencialidades de aplicações de alguns derivados químicos de sacarose. Química Nova, v. 26, n. 6, p. 906-912, 2003.

BOUÇAS, C. Glicerina de biodiesel inunda mercado no país e derruba preços, 2007. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/noticias/biodiesel/glicerina-biodiesel-inunda-mercado-pais-derruba-precos-02-05-07.htm>>, consultado em janeiro de 2008.

BRUKNER, R. Advanced Organic Chemistry – Reaction Mechanisms, Academic Press – Elsevier, 1ª ed., EUA, 2002.

BRYDSON, J.A. Plastics Materials, 7ª ed., Biddles LTDA, 1999.

CANEVAROLO, JR. S. V. Ciência dos Polímeros, Ed. Artliber, 2006.

CHANDRA, K.L.; SARAVANAN, P.; SINGH, R.K.; SINGH, V.K. Lewis acid catalyzed acylation reactions: scope and limitations. Tetrahedron, v. 58, p. 1369-1374, 2002.

CHO, G.H.P.; YEONG, S.K.; OOI, T.L.; CHUAH, C.H. Glycerol esters from the reaction of glycerol with dicarboxylic acid esters. Journal of Surfactants and Detergents, v. 9, n. 2, p. 147-152, 2006.

COLLINS, C.H.; BRAGA, G.L.; BONATO, P.S. Fundamentos de Cromatografia, Ed. Unicamp, São Paulo, 2006.

COUTINHO, F.M.B.; APONTE, M.L.; BARBOSA, C.C.R.; COSTA, V.G.; LACHTER, E.R.; TABAK, D. Resinas sulfônicas: Síntese, caracterização e

avaliação em reações de alquilação. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 13, n. 3, p. 141-146, 2003.

COUTINHO, F.M.B.; REZENDE, S.M. Catalisadores sulfônicos imobilizados em polímeros: síntese, caracterização e avaliação. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 11, n. 4, p. 222-233, 2001.

COUTINHO, F.M.B.; REZENDE, S.M.; SOARES, B.G. Characterization of sulfonated poly(styrene-divinylbenzene) and poly(divinylbenzene) and its application as catalysts in esterification reaction. Journal of Applied Polymer Science, v. 102, p. 3616-3627, 2006.

DA COSTA, H.M.; VISCONTE, L.L.Y.; NUNES, R.C.R.; FURTADO, C.R.G. Historical aspects of vulcanization. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 13, n. 2, p. 125-129, 2003.

DA SILVA, C.X.A.; GONÇALVES, V.L.C.; MOTA, C.J.A. Water-tolerant zeolite catalyst for the acetalisation of glycerol. Green Chemistry, v. 11, p. 38-41, 2009.

DURAN, A.; SOYLAK, M.; TUNCEL, S.A. Poly(vinyl pyridine-poly ethylene glycol methacrylate-ethylene glycol dimethacrylate) beads for heavy metal removal. Journal of Hazardous Materials, v. 155, p. 114-120, 2008.

GONÇALVES, V.L.C.; PINTO, B.P.; MUSGUEIRA, L.C.; SILVA, J.C.; MOTA, C.J.A. Biogasolina: Produção de éteres e ésteres da glicerina, 2006. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congressso2006/CoProdutos/Biogasolina3.pdf>>, consultado em agosto de 2010.

HAMIDI, M.; AZADI, A.; RAFIEI, P. Hydrogel nanoparticles in drug delivery. Advanced Drug Delivery Reviews, v. 60, p. 1638-1649, 2008.

HE, S.; YASZEMSKI, M.J.; YASKO, A.W.; ENGEL, P.S.; MIKOS, A.G. Injectable biodegradable polymer composites based on poly(propylene fumarate) crosslinked with poly(ethylene glycol)-dimethacrylate. Biomaterials, v. 21, p. 2389-2394, 2000.

HSU, C.F.; CHOU, R.L.; WHELCHE, W.C.; OU, Y.T. U.S. Patent 6 797 737 - Crosslinked foam of ethylene vinyl acetate copolymer and acid copolymer, 2004. Disponível em: <<http://ustpo.gov>>, consultado em novembro de 2010.

INDAC – Instituto Nacional para o Desenvolvimento do Acrílico. Disponível em < <http://www.indac.org.br/> >, consultado em janeiro de 2010.

IQBAL, J.; SRIVASTAVA, R.R. Cobalt(II) chloride catalyzed acylation of alcohols with acetic anhydride: scope and mechanism. Journal Organic Chemistry, v. 57, p. 2001-2007, 1992.

JADHAV, N.R.; GAIKWAD, V.L.; NAIR, K.J.; KADAM, H.M. Glass transition temperature: Basics and application in pharmaceutical sector. Asian Journal of Pharmaceutics, v. 3, n. 2, p. 82-89, 2009.

JANIGOVÁ, I.; LACÍK, I.; CHODÁKI, I. Thermal degradation of plasticized poly(3-hydroxybutyrate) investigated by DSC. Polymer Degradation and Stability, v. 77, p. 35-41, 2002.

KARINEN, R.S.; KRAUSE, A.O.I. New biocomponent from glycerol. Applied Catalysis A: General, v. 306, p. 128-133, 2006.

KASHIWAGI, T.; INABA, A.; BROWN, J.E.; HATADA, K.; KITAYAMA, T.; MASUDA, E. Effects of weak linkages on the thermal and oxidative degradation of poly(methyl methacrylates). Macromolecules, v. 19, n. 8, p. 2160-2168, 1986.

KNOTHE, G.; GERPEN, J.V.; KRAHL, J.; RAMOS, L.P. Manual de Biodiesel, São Paulo, Ed. Edgard Blücher LTDA, 2006.

KRICHELDORF, H.R.; NUYKEN, O.; SWIFT, G. Handbook of Polymer Synthesis, 2ª ed., Marcel Dekker, Nova Iorque-EUA, 2005.

KRONGAUZ, V.V. Crosslink density dependence of polymer degradation kinetics: Photocrosslinked acrylates. Thermochimica Acta, v. 503-504, p.70-84, 2010.

LAPUERTA, M.; ARMAS, O.; RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, J. Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions. Progress in Energy and Combustion Science, v. 34, p. 198-223, 2008.

LEVCHIK, G.F.; SI, K.; LEVCHIK, S.V.; CAMINO, G.; WILKIE, C.A. The correlation between cross-linking and thermal stability: cross-linked polystyrenes and polymethacrylates. Polymer Degradation and Stability, v. 65, n. 3, p. 395-403, 1999.

LU, M.; ZHOU, J.; WANG, L.; ZHAO, W.; LU, Y.; ZHANG, L.; LIU Y. Design and preparation of cross-linked polystyrene nanoparticles for elastomer reinforcement. Journal of Nanomaterials, 2010.

LUCAS, E.F.; SOARES, B.G.; MONTEIRO, E. Caracterização de Polímeros, Rio de Janeiro, 2001.

MANO, E.B. Polímeros como materiais de engenharia, Ed. Edgard Blücher LTDA, São Paulo-SP, 1996.

MANO, E.B.; MENDES, L.C. Introdução a polímeros, 2ª ed., Ed. Blücher LTDA, São Paulo-SP, 1999.

MARINHO, J.R.D. Macromoléculas e Polímeros, 1ª ed., Ed. Manole, Barueri-SP, 2005.

MATHOT, V.B.F. Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers, Hanser/Gardner Publications, Nova Iorque-EUA, 1994.

MILLER-CHOU, B.A.; KOENIG, J.L. A review of polymer dissolution. Progress in Polymer Science, v. 28, p. 1223-1270, 2003.

MOTA, C.J.A.; SILVA, C.X.A.; GONÇALVES, V.L.C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. Química Nova, v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009.

NEISES, B.; STEGLICH, W. Simple method for the esterification of carboxylic acids. Angewandte Chemie-International Edition in English, v. 17, n. 7, p. 522-524, 1978.

OKAY, O. Macroporous copolymer networks. Progress in Polymer Science, v. 25, p. 711-779, 2000.

PHILLIPS, R.W.; ANUSAVICE, K.J. Phillip's science of dental materials, 11^a ed., Saunders, Michigan-EUA, 2003.

PRADAS, M.M.; RIBELLES, J.L.G.; AROCA, A.S.; FERRER, G.G.; ANTÓN, J.S.; PISSIS, P. Porous poly(2-hydroxyethyl acrylate) hydrogels. Polymer, 42, p. 4667-4674, 2001.

RABELLO, M. Aditivação de Polímeros, Ed. Artliber LTDA, São Paulo, p. 133, 2000.

RIBEIRO, R. Uma nova solução para a superprodução de glicerina, 2009. Disponível em:<<http://www.uff.br/sbqrio/novidades/Novidades2009/Biodiesel%20Glicerina%20Glice...>>, consultado em agosto de 2010.

RODOLFO, JR.A.; NUNES, L. R.; ORMANJI, W. Tecnologia do PVC, São Paulo: ProEditores / Braskem, 2002.

ROICE, M.; KUMAR, K.S.; PILLAI, V.N.R. Synthesis, characterization, and application of butanediol dimethacrylate cross-linked polystyrene: a flexible support for gel phase peptide synthesis. Macromolecules, v. 32, p. 8807-8815, 1999.

SAJJADI, S.; KESHAVERZ, S.A.M.; NEKOOMANESH, M. Kinetic investigation of the free-radical crosslinking copolymerization of styrene with a mixture of divinylbenzene isomers acting as the crosslinker. Polymer, v. 37, n. 18, p. 4141-4148, 1996.

SAUNDERS, B.R.; LAAJAM, N.; DALY, E.; TEOW, S.; HU, X.; STEPTO, R. Microgels: From responsive polymer colloids to biomaterials. Advances in Colloid and Interface Science, v. 147-148, p. 251-262, 2009.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R.M. Transesterification of vegetable oils: a Review. Journal Brazilian Chemistry Society, v. 9, n. 1, p. 199-210, 1998.

SILVA, G.P.; MACK, M.; CONTIERO, J. Glycerol: A promising and abundant carbon source for industrial microbiology. Biotechnology Advances, v. 27, p. 30-39, 2009.

SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.J. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos, 7ª ed., Ed. LTC, Rio de Janeiro, 2006.

TEEGARDEN, D.M. Polymer Chemistry: introduction to an indispensable science, Arlington: National Science Teachers Association, 2004.

UHL, F.M.; LEVCHIK, G.F.; LEVCHIK, S.V.; DICK, C.; LIGGAT, J.J.; SNAPE, C.E.; WILKIE, C.A. The thermal stability of cross-linked polymers: methyl methacrylate with divinylbenzene and styrene with dimethacrylates. Polymer Degradation and Stability, v. 71, p. 317-325, 2001.

VAN KREVELEN, D. W. Properties of Polymers – Their correlation with chemical structure; Their numerical estimation and prediction from additive group contributions, Elsevier Science, Amsterdam, 1990.

VASILOPOULOU, M.; DOUVAS, A. M.; PALILIS, L. C.; BAYIATI, P.; ALEXANDROPOULOS, D.; STATHOPOULOS, N. A.; ARGITIS, P. Highly transparent partially fluorinated methacrylate polymers for optical waveguides. Microelectronic Engineering, v. 86, p. 1142-1145, 2009.

WANG, Z.X.; ZHUGE, J.; FANG, H.; PRIOR, B.A. Glycerol production by microbial fermentation: a review. Biotechnology Advances, v. 19, n. 3, p. 201-223, 2001.

WANG, Y.; ZHANG, G.; YAN, H.; FAN, Y.; SHI, Z.; LU, Y.; SUN, Q.; JIANG, W.; ZHENG, Y.; LI, S.; LIU, Z. Polystyrene resins cross-linked with di- or tri(ethylene glycol) dimethacrylates as supports for solid-phase peptide synthesis. Tetrahedron, v. 62, p. 4948-4953, 2006.

YAAKOUB, M.C.; RODRIGUES JR, J.A.; LACHTER, E.R.; NASCIMENTO, R.S.V. Desenvolvimento de novos lubrificantes para fluidos de perfuração a

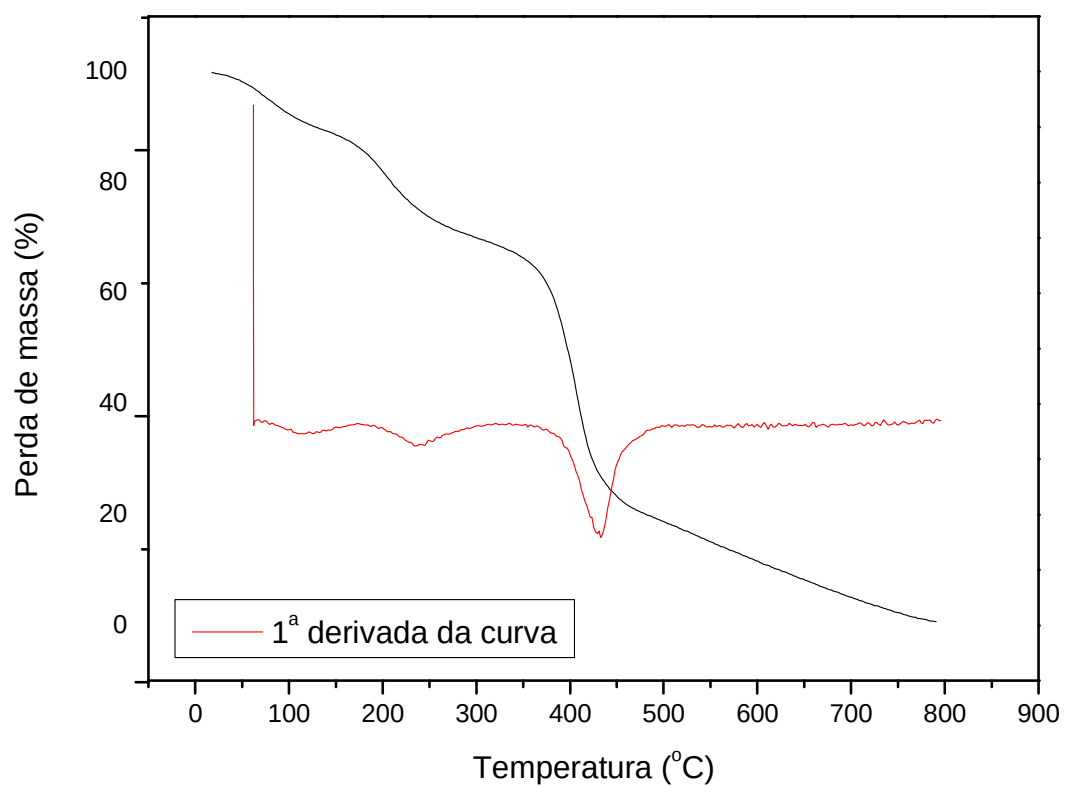
partir do glicerol. Disponível em: < www.biodiesel.gov.br>, consultado em novembro de 2010.

ZHOE, L.; SCHAEFER, G. U.S. Patent 6740254 – Glycerin triester plasticizer, 2004. Disponível em: <<http://www.freepatentsonline.com/6740254.html>>, consultado em novembro de 2010.

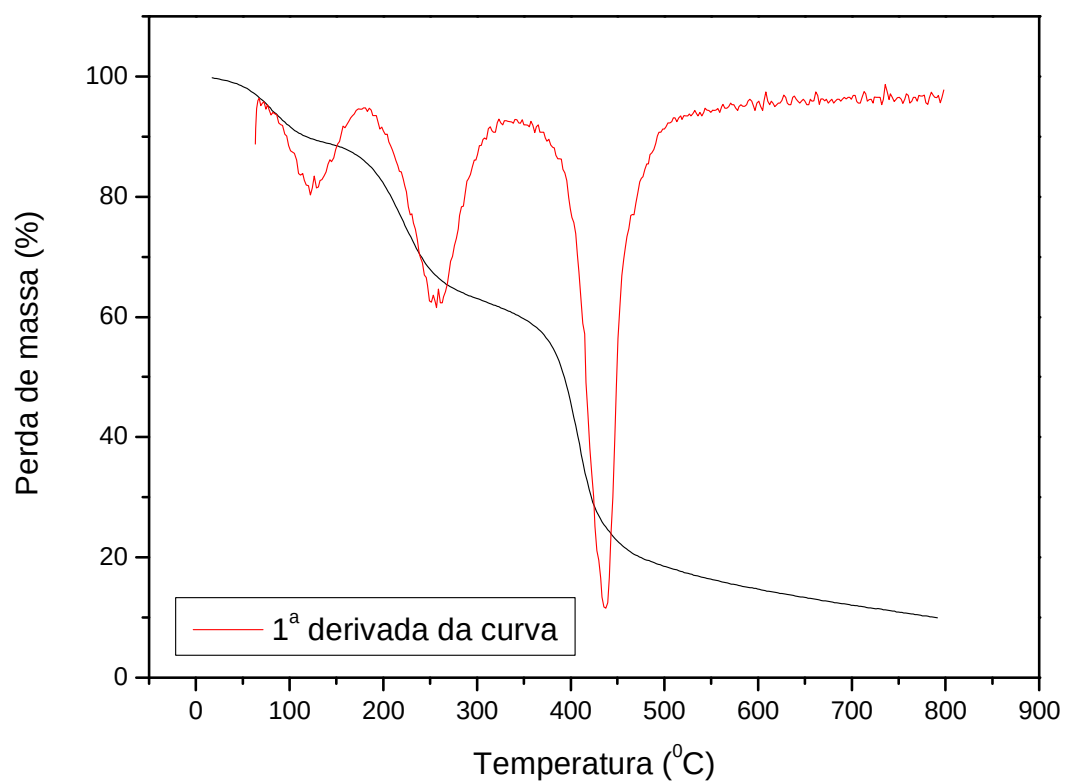
ZHOU, C-H.; BELTRAMINI, J.N.; FAN, Y-X.; LU, G.Q. Chemeoselective catalytic of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. Chemical Society Reviews, v. 37, p. 527-549, 2008.

ANEXO 1 – Curvas de análise termogravimétrica

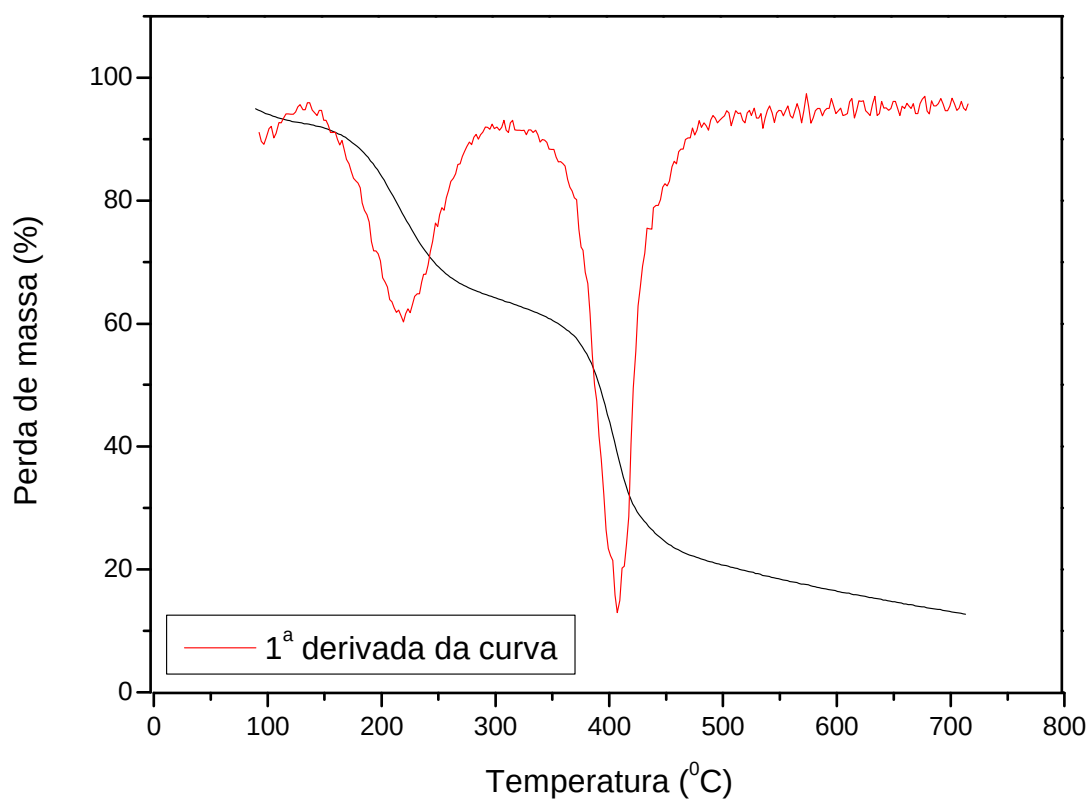
Curva de análise termogravimétrica para o homopolímero do produto GA.



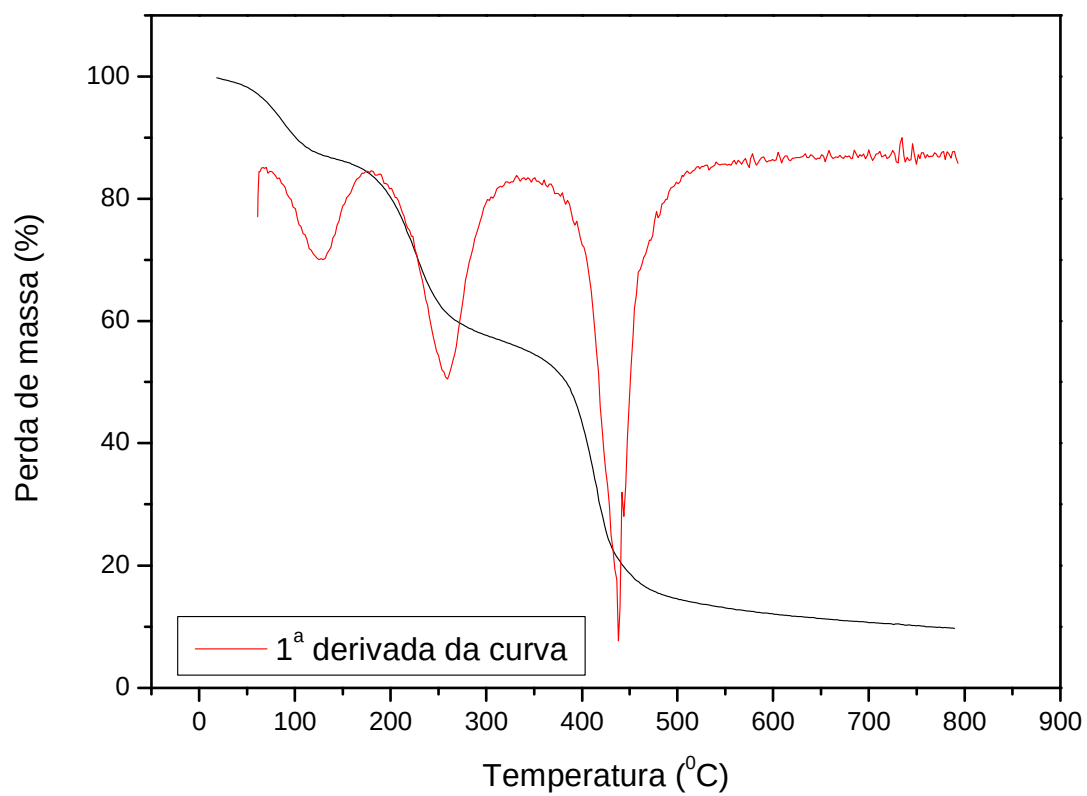
Curva de análise termogravimétrica para o polímero PMMA/GA (1/99).



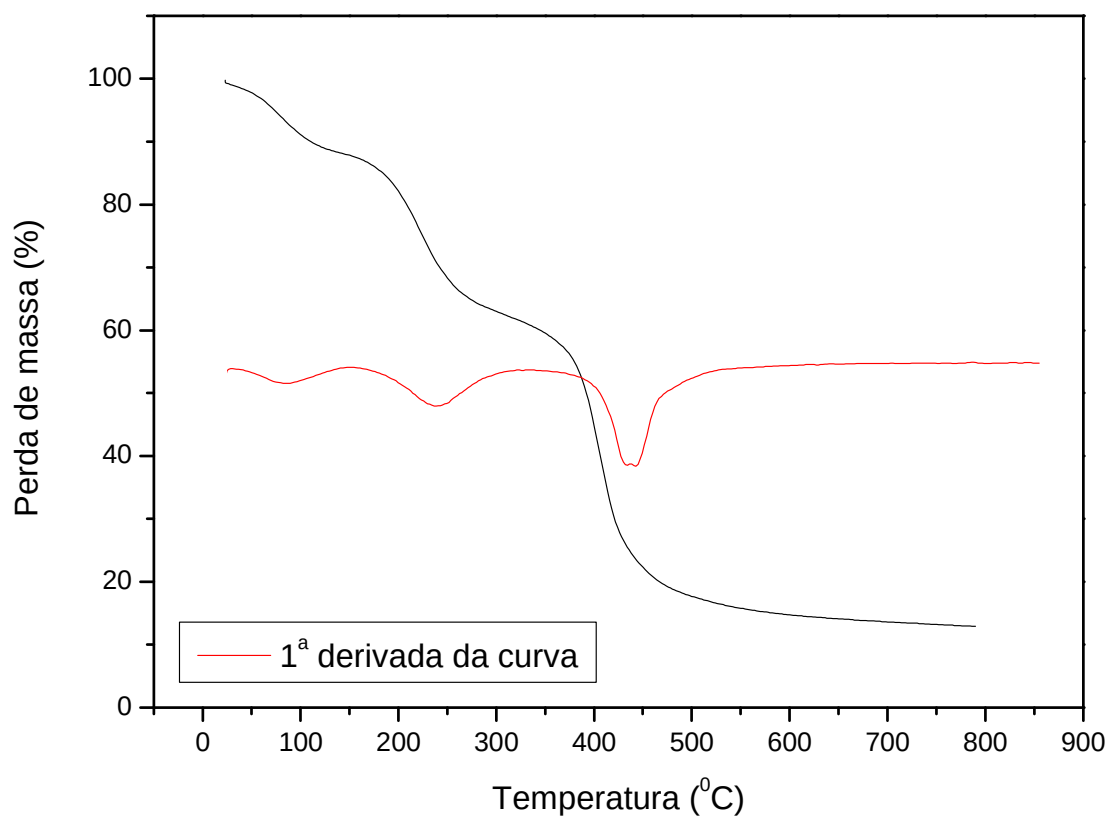
Curva de análise termogravimétrica para o polímero PMMA/GA (2/98).



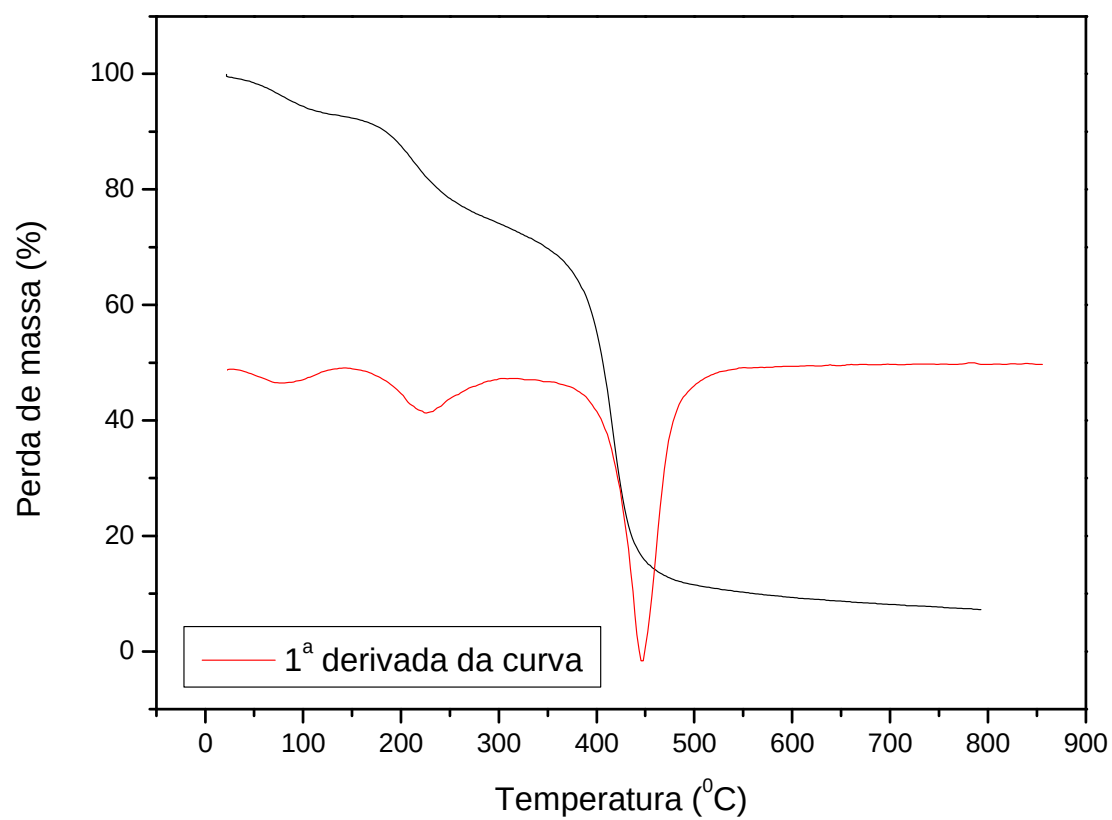
Curva de análise termogravimétrica para o polímero PMMA/GA (5/95).



Curva de análise termogravimétrica para o polímero PMMA/GA (10/90).

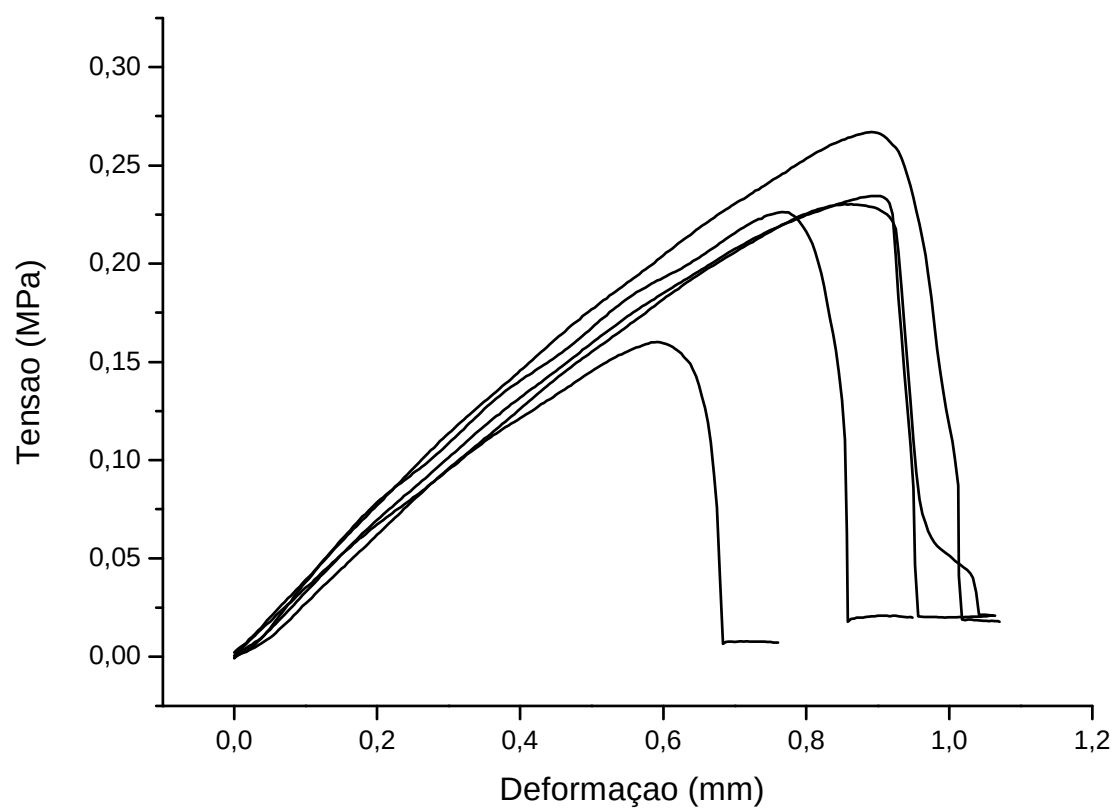


Curva de análise termogravimétrica para o polímero PMMA/GA (20/80).

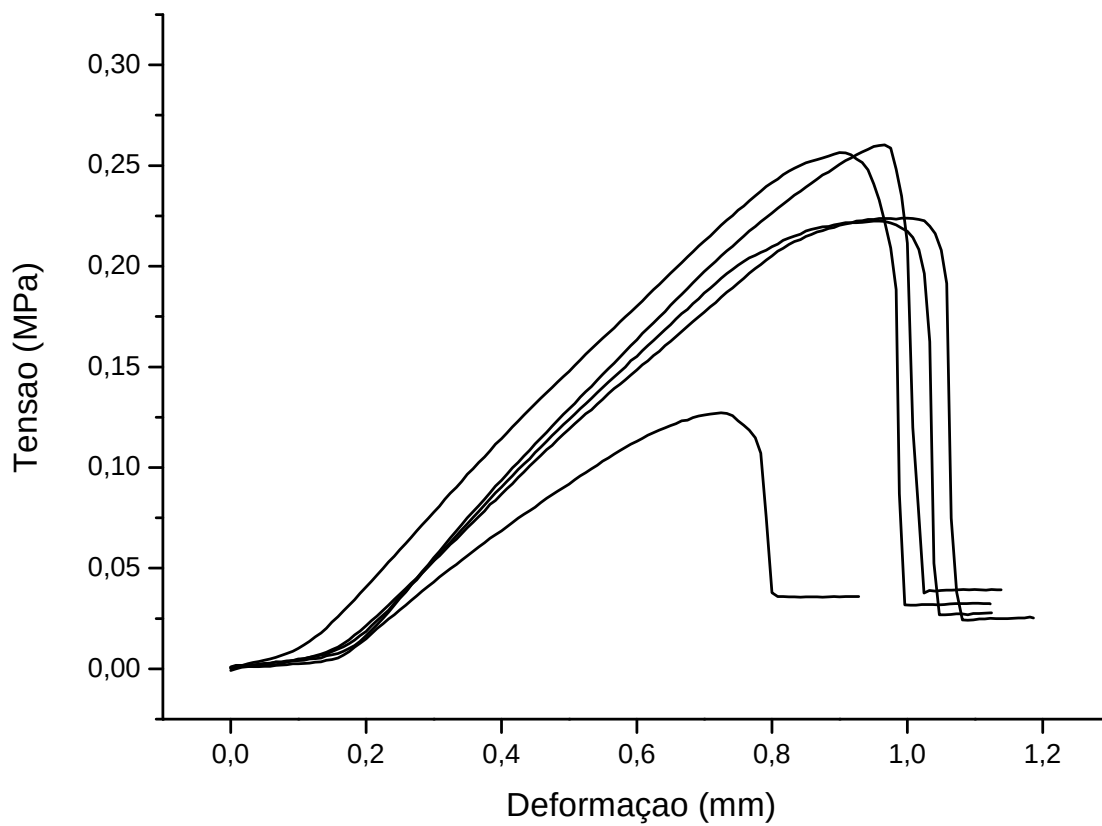


ANEXO 2 – Curvas de Tensão vs Deformação

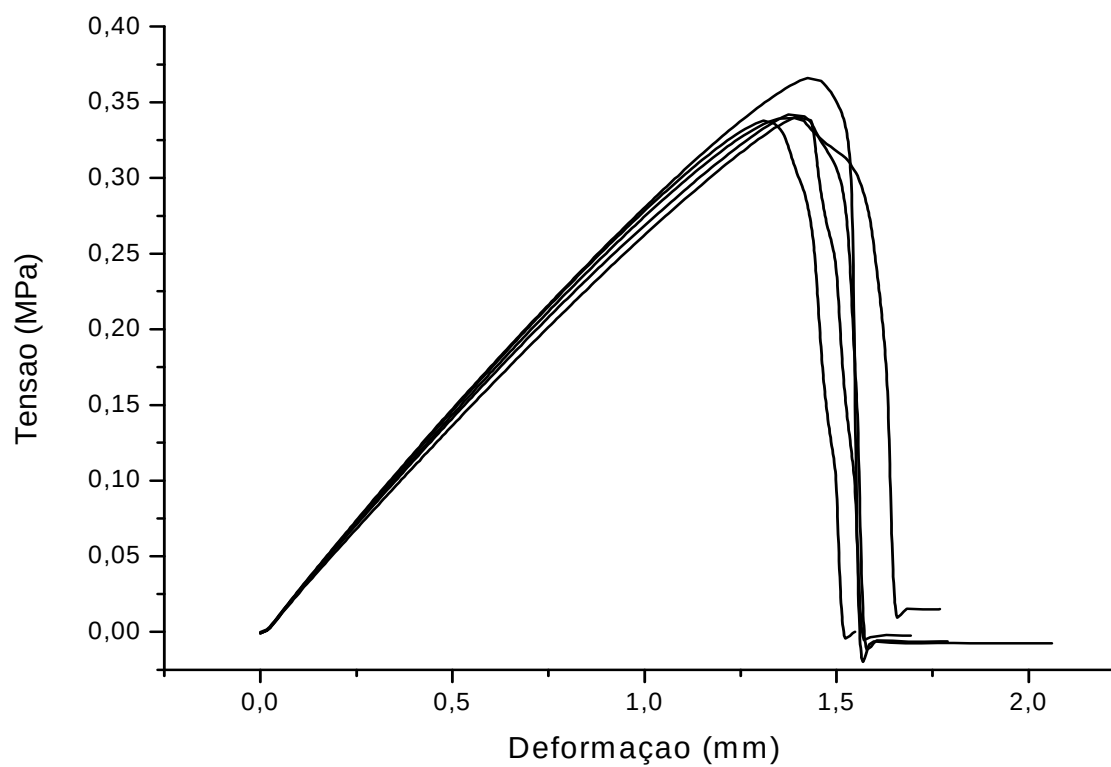
Curva de Tensão vs Deformação para o PMMA/GA (0/100)



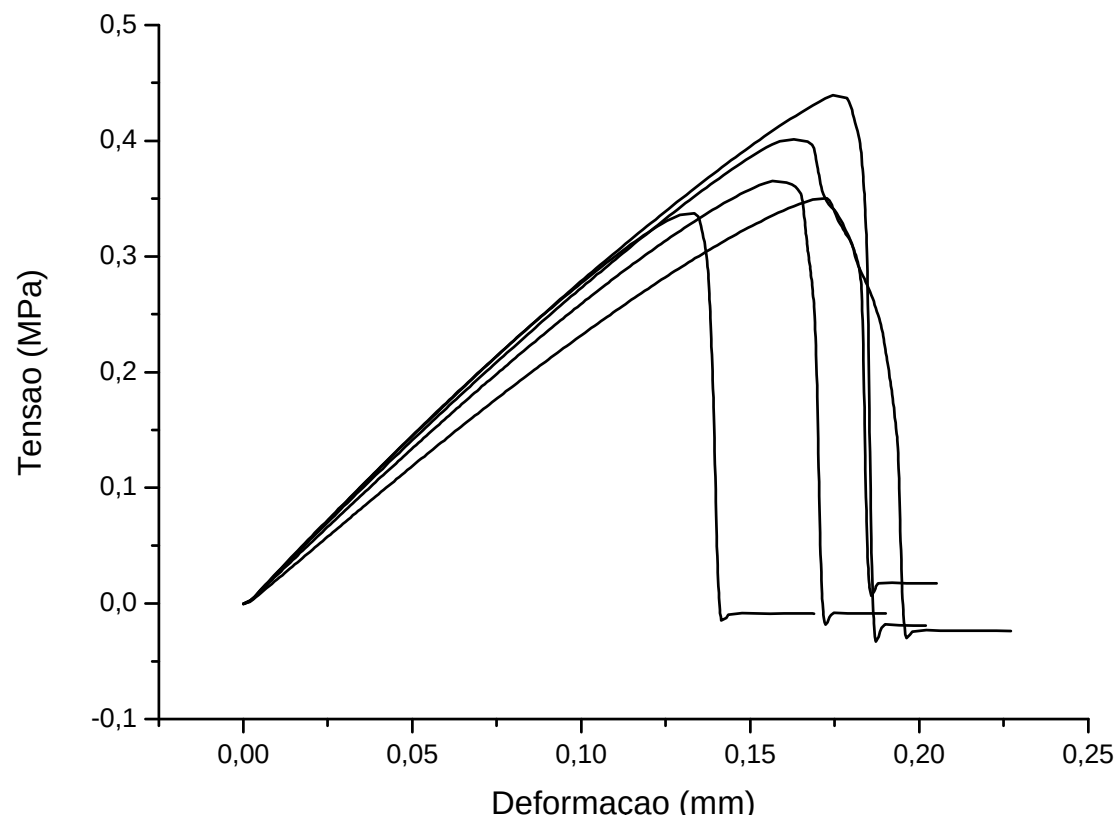
Curva de Tensão vs Deformação para o PMMA/GA (1/99)



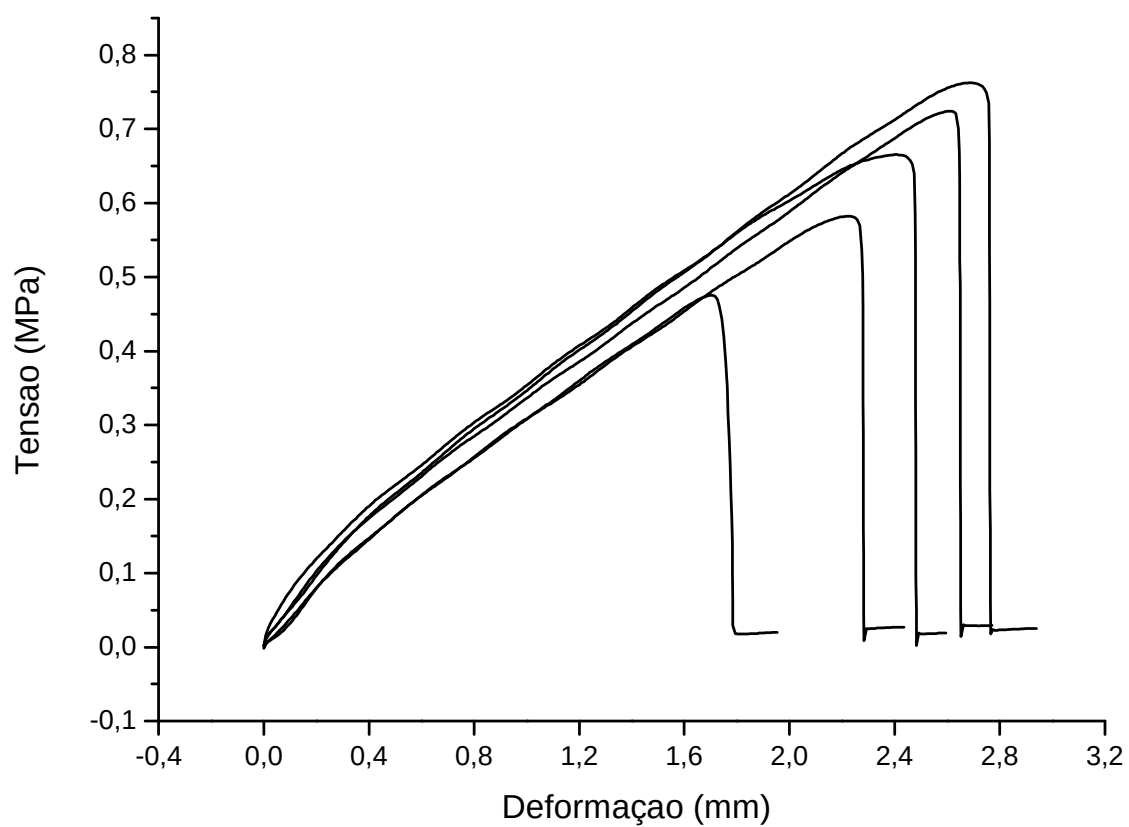
Curva de Tensão vs Deformação para o PMMA/GA (2/98)



Curva de Tensão vs Deformação para o PMMA/GA (5/95)



Curva de Tensão vs Deformação para o PMMA/GA (10/90)



Curva de Tensão vs Deformação para o PMMA/GA (20/80)

