

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA**

VICTOR SOARES VALÉRIO

Monitoramento da polimerização catiônica de ésteres de ácido graxo por
ressonância magnética nuclear (RMN ^1H)

**LORENA
2019**

VICTOR SOARES VALÉRIO

Monitoramento da polimerização catiônica de ésteres de ácido graxo por
ressonância magnética nuclear de prótons (RMN ^1H)

Monografia obrigatória de conclusão de
curso apresentada à Escola de
Engenharia de Lorena da Universidade
de São Paulo como um dos requisitos
para a obtenção do título Engenheiro
Químico.

Orientadora: Talita Martins Lacerda

Versão Original

LORENA

2019

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Valério, Victor Soares
Monitoramento da polimerização catiônica de ésteres
de ácido graxo por ressonância magnética nuclear de
prótons (RMN 1H) / Victor Soares Valério; orientadora
Talita Martins Lacerda. - Lorena, 2019.
66 p.

Monografia apresentada como requisito parcial
para a conclusão de Graduação do Curso de Engenharia
Química - Escola de Engenharia de Lorena da
Universidade de São Paulo. 2019

1. óleo de tungue. 2. Compostos furânicos. 3.
Polimerização catiônica. 4. Polímeros renováveis. 5.
Ressonância magnética nuclear. I. Título. II. Lacerda,
Talita Martins, orient.

RESUMO

VALÉRIO, V. S. **Monitoramento da polimerização catiônica de ésteres de ácido graxo por ressonância magnética nuclear (RMN ^1H)**. 2019. 66 p. Monografia (Trabalho de Graduação em Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena – SP, 2019.

A busca por insumos químicos e materiais de origem renovável é um dos pilares da química verde. Neste contexto, um crescente esforço dos setores de pesquisa e desenvolvimento vem sendo direcionado para a produção de materiais poliméricos, que se apresentam com propriedades semelhantes ou até superiores àqueles de origem fóssil, causando menos danos ao meio ambiente. Entre as principais fontes de matéria-prima renovável para a indústria de polímeros, grande destaque pode ser dado aos óleos vegetais, que são suscetíveis a uma série de reações químicas que abrem caminhos para o desenvolvimento de novos materiais. Outro exemplo de compostos de origem renovável de significância notável são os derivados furânicos, que possuem inúmeras aplicações para a indústria química e para preparação de materiais macromoleculares. No presente trabalho, as reações de polimerização via mecanismo catiônico de α -eleoestearato de metila e álcool furfúrico e de α -eleoestearato de furfurila foram monitoradas por ressonância magnética nuclear de próton (RMN ^1H). Diferentes concentrações de catalisador (ácido trifluoroacético) foram testadas, com vistas a propor os comportamentos de ambas as polimerizações. Observou-se que maiores concentrações de iniciador promoveram um maior consumo das duplas ligações conjugadas da cadeia de ácido graxo nos dois casos, e há indícios da inclusão proporcional dos anéis furânicos à cadeia de polímero em crescimento em função do tempo e da concentração de iniciador nos dois sistemas estudados. Este trabalho está inserido em um projeto relacionado à produção de copolímeros derivados de óleos vegetais e furanos via mecanismo catiônico para posterior utilização como matriz em materiais compósitos totalmente baseados em recursos renováveis.

Palavras chaves: Óleos de tungue; compostos furânicos; polimerização catiônica; polímeros renováveis; ressonância magnética nuclear.

ABSTRACT

VALÉRIO, V. S. **Fatty acids esters cationic polymerization monitoring through nuclear magnetic resonance (NMR ^1H)**. 2019. 66 p. Monography (Bachelor degree conclusion paper in Chemical Engineering) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena – SP, 2019.

The search for chemical inputs and materials of renewable sources is one of the pillars of green chemistry. In this context, a growing effort of the research and development sectors has been directed to the production of polymeric materials, which have similar properties or even superior to those of fossil origin, causing less damage to the environment. Among the main sources of renewable raw material for the polymer industry, great emphasis can be given to vegetable oils, which are susceptible to a series of chemical reactions that open paths for the development of new materials. Another example of compounds of outstanding significance from renewable sources are furan derivatives, which have numerous applications for the chemical industry and for the preparation of macromolecular materials. In the present study, the polymerization reactions via cationic mechanism of mixtures of methyl α -eleoestearate and furfuryl alcohol and furfuryl α -eleoestearate were monitored by proton nuclear magnetic resonance imaging (NMR ^1H). Different initiator concentrations (trifluoroacetic acid) were tested in order to propose the behavior of both polymerizations. It was observed that higher primer concentrations promoted a higher consumption of the double conjugated fatty acid chain bonds in both cases, and there are indications of proportional inclusion of the furan rings to the growing polymer chain as a function of time and primer concentration in both systems studied. This work is inserted in a project related to the production of copolymers derived from vegetable oils and furans via cationic mechanism for later use as matrix in composite materials totally based on renewable resources.

Palavras chaves: Tung oil; furanic compounds; cationic polymerization, renewable polymers; nuclear magnetic resonance.

.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estratégias para valorização dos triglicerídeos de óleos vegetais em monômeros	14
Figura 2 - Produção global de plásticos desde 1950 até 2016 (em megatoneladas).	19
Figura 3 – Evolução da produção mundial de óleos vegetais	21
Figura 4 - (a) Fórmula geral de um triglicerídeo e (b) estrutura molecular de alguns ácidos graxos típicos de óleos vegetais: 1- ácido esteárico, 2- ácido oleico, 3- ácido linoleico, 4- ácido linolênico, 5- ácido erúico, 6- ácido ricinoleico, 7- ácido petroselinico, 8- ácido cálcico, 9- ácido α -eleosteárico, 10- ácido santálico, 11- ácido vernólico.	22
Figura 5 - Esquema de copolimerização entre óleo vegetal (I), estireno (II) e divinilbenzeno (III).	24
Figura 6 - Estrutura molecular do óleo de tungue	26
Figura 7 - Estruturas moleculares do (a) furano, (b) pirrol e (c) tiofeno.....	27
Figura 8 - Estruturas moleculares do (a) furfural, e do (b) hidroximetilfurfural.	27
Figura 9 - Estrutura molecular do álcool furfurílico.....	28
Figura 10 - Estrutura molecular do α -eleosteárico de metila.	30
Figura 11 - Fórmula molecular do α -eleosteárico de furfurila.	30
Figura 12 - Espectros de (a) FTIR e (b) RMN ^1H do óleo de tungue.....	37
Figura 13 - Espectros de (a) FTIR e (b) RMN ^1H do álcool furfurílico.	38
Figura 14 - Reações de transesterificação conduzidas para a síntese dos monômeros α -eleosteárico de metila (ME) e α -eleosteárico de furfurila (FE). .	39
Figura 15 – Espectros de FTIR (a) e RMN ^1H (b) do α -eleosteárico de metila.	40
Figura 16 – Espectros de FTIR (a) e RMN ^1H (b) do α -eleosteárico de furfurila..	42
Figura 17 - Estrutura proposta para o polímero preparado a partir de óleo de tungue, via mecanismo catiônico.	44
Figura 18 - Estrutura proposta para o polímero preparado a partir de óleo de tungue e α -eleosteárico de metila, via mecanismo catiônico.	45
Figura 19 - Algumas reações envolvidas na polimerização do álcool furfurílico em meio ácido.....	46

Figura 20 - Espectro de RMN ^1H do α -eleoestearato de metila antes da adição do TFA.....	47
Figura 21 - Espectros obtidos a partir da polimerização de mistura de α -eleoestearato de metila e álcool furfurílico, com ácido trifluoroacético 0,6M como catalisador. (a) 2 horas de reação, (b) 34 horas de reação, e (c) 58 horas de reação.	48
Figura 22 - Espectros obtidos a partir da polimerização de mistura de α -eleoestearato de metila e álcool furfurílico, com ácido trifluoroacético 0,9M como catalisador. (a) 2 horas de reação, (b) 34 horas de reação, e (c) 58 horas de reação.	49
Figura 23 - Espectros obtidos a partir da polimerização de mistura de α -eleoestearato de metila e álcool furfurílico, com ácido trifluoroacético 1,2M como catalisador. (a) 2 horas de reação, (b) 34 horas de reação, e (c) 58 horas de reação.	50
Figura 24 - Mecanismo e estrutura propostos para a copolimerização de α -eleoestearato de metila e álcool furfurílico.....	52
Figura 25 - Espectro do α -eleoestearato de furfurila antes da adição do TFA.....	54
Figura 26 - Espectros obtidos a partir da polimerização de α -eleoestearato de furfurila, com ácido trifluoroacético 0,6 M como catalisador. (a) 2 horas de reação, (b) 34 horas de reação, e (c) 58 horas de reação.....	55
Figura 27 - Espectros obtidos a partir da polimerização de α -eleoestearato de furfurila, com ácido trifluoroacético 0,9 M como catalisador. (a) 2 horas de reação, (b) 34 horas de reação, e (c) 58 horas de reação.....	56
Figura 28 - Espectros obtidos a partir da polimerização de α -eleoestearato de furfurila, com ácido trifluoroacético 1,2 M como catalisador. (a) 2 horas de reação, (b) 34 horas de reação, e (c) 58 horas de reação.....	57
Figura 29 - Possível mecanismo de reação para a polimerização de α -eleoestearato de furfurila em meio cido.....	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição média dos ácidos graxos presentes no óleo de tungue. .	25
Tabela 2 - Formulações empregadas nas reações de polimerização de α -eleoestearato de metila (ME) e álcool furfurílico (AF).	34
Tabela 3 - Formulações empregadas nas reações de polimerização de α -eleoestearato de furfurila (FE).....	35

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO	13
1.2 JUSTIFICATIVA	15
1.3 OBJETIVO GERAL	16
1.4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 PRODUÇÃO DE MONÔMEROS E POLÍMEROS A PARTIR DE RECURSOS RENOVÁVEIS	18
2.2 PRODUÇÃO DE MONÔMEROS E POLÍMEROS A PARTIR DE ÓLEOS VEGETAIS	21
2.3 ÓLEO DE TUNGUE	24
2.4 COMPOSTOS FURÂNICOS E O ÁLCOOL FURFURÍLICO	27
2.5 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	30
3 MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1 METODOLOGIA CIENTÍFICA	32
3.2 MATERIAIS	32
3.3 EQUIPAMENTOS DE COLETA DE DADOS	33
3.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	33
3.4.1 Síntese dos ésteres de ácidos graxos	33
3.4.2 Monitoramento das reações de polimerização por RMN ¹ H	34
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS MONÔMEROS	36
4.1.1 Caracterização dos reagentes de partida	36
4.1.2 Caracterização dos monômeros	39
4.2 REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO	43
4.2.1 polimerização do α -eleoestearato de metila com álcool furfurílico	46
4.2.2 polimerização do α -eleoestearato de furfurila com álcool furfurílico	53
5 CONCLUSÃO	61
REFERÊNCIAS	63

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO

Os materiais poliméricos tornaram-se imprescindíveis na sociedade moderna, estando presentes em inúmeros objetos de uso cotidiano. A produção em massa dos “plásticos” começou recentemente (entre 60 e 70 anos atrás) e o uso desse material aumenta de acordo com o aumento da população e com mudanças dos padrões de vida. Em média, 9% de todo resíduo sólido municipal correspondem a plásticos, e sua decomposição resulta em diversos impactos ambientais, como emissão de gases tóxicos através da queima, infertilidade do terreno no qual é descartado, interferência no processamento do lixo, entre outros (SHARMA; MALLUBHOTLA, 2019).

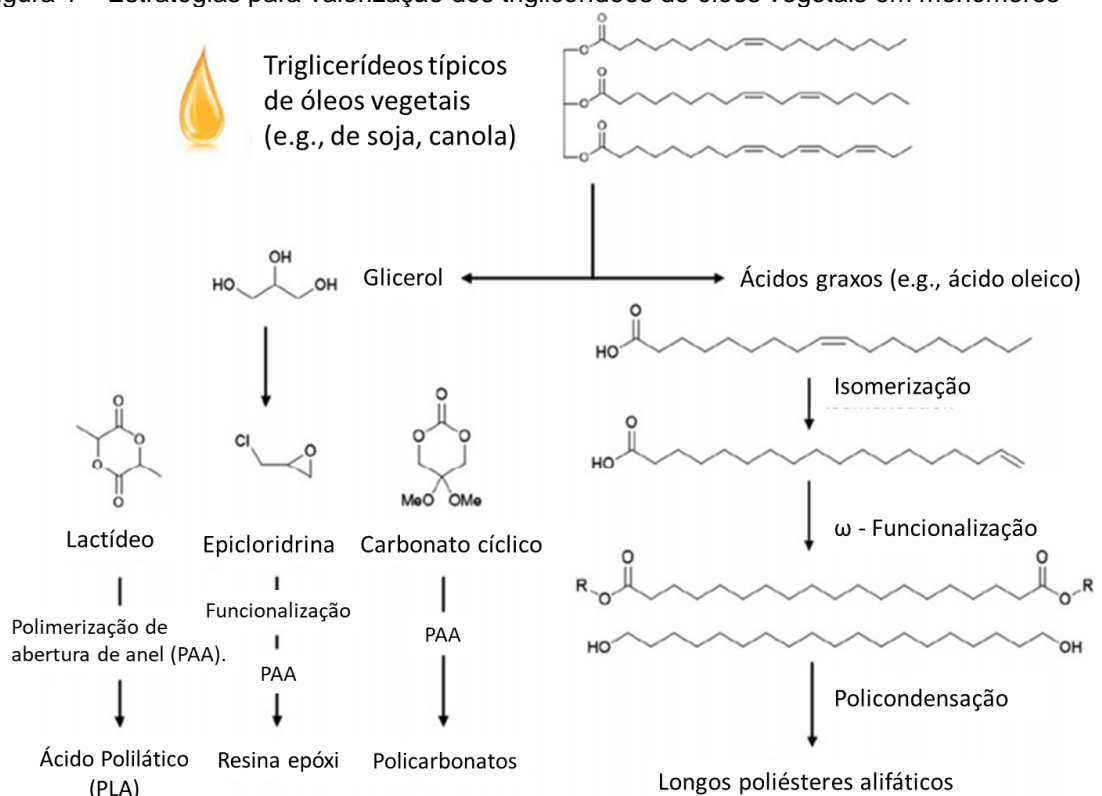
Uma importante questão acerca dos materiais poliméricos diz respeito às principais fontes de obtenção, que são os insumos fósseis. A previsão de esgotamento das reservas de petróleo em um futuro próximo, aliada a questões ambientais relacionadas a esta matéria-prima, impulsionam a busca por fontes de origem renovável capazes de gerar monômeros e polímeros com características similares ou até mesmo superiores às apresentadas pelos materiais atualmente disponíveis no mercado (GANDINI; LACERDA, 2019).

Um exemplo de material polimérico obtido de fontes renováveis e com aplicações similares ao poli(tereftalato de etileno) (PET, majoritariamente obtido a partir do petróleo) é o poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) (PEF), obtido pela policondensação do etilenoglicol com o ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA), produzido a partir da biomassa vegetal (CODOU *et al.*, 2014).

De modo geral, considerando as principais matérias-primas renováveis de interesse, deve-se dar o devido destaque aos óleos vegetais. Suas aplicações como lubrificantes, selantes e surfactantes marcam sua presença na indústria química. São constituídos majoritariamente por triglicerídeos, triésteres de glicerol e ácidos graxos. Apesar da heterogeneidade da composição dos óleos vegetais entre as diferentes origens e safras, triglicerídeos são usados há muito tempo para a produção de insumos químicos e materiais. Pode-se citar, neste sentido, desde linóleo para a produção de resinas impermeabilizantes até monômeros, que são

frequentemente produzidos a partir de óleos vegetais em função das longas cadeias alifáticas para dar origem a poliésteres, policarbonatos, entre outros (SIMON *et al.*, 2012). As principais estratégias para a exploração dos óleos vegetais para produção de monômeros e polímeros estão apresentadas na Figura 1 (SCOTT; BUCHARD, 2019).

Figura 1 – Estratégias para valorização dos triglicerídeos de óleos vegetais em monômeros



Fonte: Adaptado de (SCOTT; BUCHARD, 2019)

Para possibilitar a produção de polímeros a partir de fontes renováveis com viabilidade comercial, é necessário compreender quais aspectos influenciam o rendimento e a conversão das reações, e quais reagentes e modificações químicas conferem as características desejadas aos polímeros gerados, dependendo da aplicação pretendida. Como exemplo, o trabalho apresentado por Salleo *et al.* (2010) demonstra que ao caracterizar a microestrutura de polímeros semicondutores pode-se encontrar uma relação entre as estruturas e a capacidade de transportar cargas, conhecimento amplamente usado na produção de polímeros usados em placas de energia solar.

A determinação da estrutura molecular de materiais poliméricos é frequentemente feita com o auxílio de técnicas analíticas comuns da química

orgânica, ou seja, espectrometria de massa (MS), espectroscopia de infravermelho (FTIR) e espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN). Estas ferramentas são fundamentais tanto para confirmar a estrutura de polímeros conhecidos, quanto para monitorar o avanço de reações de polimerização quando se estuda um novo sistema.

Nesse sentido, a técnica de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton (RMN ^1H) foi usada no presente trabalho como ferramenta para compreender como ocorre o avanço de reações de polimerização, via mecanismo catiônico, de monômeros derivados de óleos vegetais e furanos. Este trabalho, que corresponde a parte de um projeto mais amplo relacionado à síntese e à caracterização de polímeros baseados em óleo de tungue e álcool furfurílico, busca compreender os mecanismos associados ao crescimento das cadeias poliméricas a partir de α -eleoestearato de metila e álcool furfurílico e, paralelamente, de α -eleoestearato de furfurila, e propor uma rota química possível para a reação.

1.2 JUSTIFICATIVA

Tendo em vista a importância do desenvolvimento de novos materiais poliméricos baseados em recursos renováveis, o presente trabalho busca avaliar os mecanismos gerais da reação de polimerização de monômeros derivados da biomassa vegetal. Mais especificamente, dois sistemas foram estudados, i.e., α -eleoestearato de metila associado com álcool furfurílico, e unicamente α -eleoestearato de furfurila foram empregados paralelamente como monômeros em reações de polimerização via mecanismo catiônico. O avanço das reações foi monitorado em função do tempo e na presença de diferentes concentrações do iniciador ácido trifluoroacético (TFA), via espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton (RMN ^1H), e os espectros gerados foram interpretados a fim de compreender o mecanismo geral de ambas poliadições.

Entender como uma reação se desenvolve e o comportamento que ela exhibe é algo essencial para aperfeiçoar as características dos produtos gerados, e assim, podem-se desenvolver polímeros com propriedades finais mais adequadas para as aplicações pretendidas. Portanto, compreender como se dá o avanço das

reações auxiliará outras pesquisas em andamento em aspectos fundamentais, tais quais:

- comparar dois sistemas de monômeros possíveis para a síntese de copolímeros baseados em fontes renováveis;
- modificar as condições de reação buscando aperfeiçoar o gasto de tempo e/ou o consumo de reagentes durante a reação;
- buscar informações sobre a estrutura dos materiais obtidos, auxiliando no desenvolvimento de polímeros com propriedades específicas.

Por fim, o trabalho busca auxiliar a compreensão da evolução das poliadições citadas e, assim, servir como base científica para outras pesquisas relacionadas à área.

1.3 OBJETIVO GERAL

Monitorar o avanço das reações de polimerização catiônica de α -eleoestearato de metila com álcool furfurílico, e de α -eleoestearato de furfurila, a partir da técnica de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton (RMN ^1H).

1.4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- sintetizar os monômeros α -eleoestearato de metila e α -eleoestearato de furfurila;
- caracterizar os monômeros sintetizados por espectroscopia de infravermelho (FTIR) e de ressonância magnética nuclear de próton (RMN ^1H);
- planejar as reações considerando os diferentes monômeros testados e diferentes concentrações de iniciador e preparar as amostras diretamente nos tubos específicos para análise de RMN;
- monitorar o avanço das reações através de espectroscopia de RMN ^1H ;
- interpretar os espectros de RMN gerados;

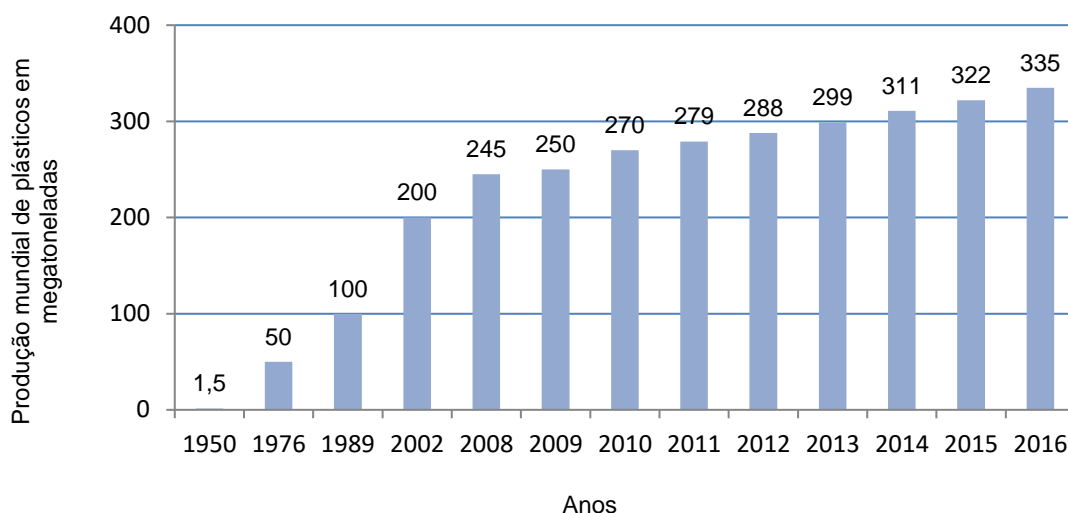
– comparar as diferenças das poliadições estudadas e propor os mecanismos gerais de reação envolvidos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PRODUÇÃO DE MONÔMEROS E POLÍMEROS A PARTIR DE RECURSOS RENOVÁVEIS

Nos dias atuais, polímeros estão presentes em incontáveis situações na sociedade, nas mais diversas áreas. Os usos específicos dependem das propriedades que os diferentes tipos de polímeros apresentam, podendo ser aplicados em medicina, diagnósticos, equipamentos eletrônicos e próteses, aeronáutica e automobilística, na produção de peças e equipamentos mais leves e mais resistentes, em utilidades básicas, como roupas, objetos de casa e materiais de construção etc. A maior parte desses materiais tem como matéria-prima o petróleo, uma fonte de recursos finita (ZHU; ROMAIN; WILLIAMS, 2016). Estima-se que no ano de 2016 13,9% de todo petróleo extraído e processado foram dedicados a fins não energéticos, o que inclui a produção de monômeros para a indústria de polímeros (CIARDELLI *et al.*, 2019). Embora apenas 6% do petróleo extraído mundialmente seja destinado a síntese de materiais poliméricos (ZHU; ROMAIN; WILLIAMS, 2016), esta fração tem apresentado um crescimento acelerado, muito maior do que qualquer outro material produzido em escala industrial, salvo algumas exceções do ramo de construção civil, como o aço e o cimento (GEYER; JAMBECK; LAW, 2017). Apenas considerando o mercado de termoplásticos a produção global tem crescido constantemente durante os últimos anos (Figura 2) (STATISTA, 2018).

Figura 2 - Produção global de plásticos desde 1950 até 2016 (em megatoneladas).



Fonte: Adaptado de (STATISTA, 2018)

Uma característica marcante dos polímeros é que majoritariamente correspondem a materiais não biodegradáveis, cuja principal fonte de matéria-prima, o petróleo, é esgotável. Assim, investimentos vêm sendo dedicados ao desenvolvimento de alternativas mais sustentáveis em relação à produção de polímeros (ZHU; ROMAIN; WILLIAMS, 2016; GANDINI; LACERDA, 2019; LLIGADAS *et al.*, 2013).

Do ponto de vista ambiental, uma forma menos agressiva de produzir esses materiais é a utilização de fontes renováveis de matéria-prima, e a elaboração de análogos recicláveis e/ou biodegradáveis. A produção de polímeros a partir de fontes renováveis ganha, cada vez mais, espaço dentre as pesquisas na área de química verde.

A química verde é um conceito que busca desenvolver produtos e processos químicos minimizando ou extinguindo o uso ou a geração de substâncias que causam riscos ao planeta. É interessante observar que a utilização de recursos renováveis para o desenvolvimento de materiais leva em consideração a toxicidade de compostos, a conservação de energia, a redução de desperdícios, o ciclo de vida dos materiais, o uso de matérias-primas sustentáveis e renováveis e o destino após o fim da vida útil do material (ACS GREEN CHEMISTRY INSTITUTE, 2018), pontos que estão diretamente inseridos nos princípios da química verde.

A Conferência de Clima das Nações Unidas de 2017 teve o intuito de unir líderes nacionais de governos, grandes negócios, estados, investidores, ONGs

e a sociedade civil buscando acelerar as ações climáticas ao redor do globo para atingir as metas do Acordo de Mudança Climática de Paris. A meta número 12 para esse acordo era garantir padrões de consumo e produção sustentáveis, englobando a produção de bens de consumos a partir de recursos renováveis (UNITED NATIONS, 2017). Apesar de existirem acordos internacionais e legislações incentivando a produção de polímeros sustentáveis, a produção massiva de polímeros derivados de fontes renováveis precisa de condições favoráveis no que diz respeito à viabilidade econômica e às propriedades dos materiais gerados, tais como resistência mecânica, térmica e facilidade de processamento. Atualmente, essas ainda são algumas das barreiras que explicam o fato de que, do total de 300 megatoneladas de polímeros produzidos mundialmente em 2014, apenas 1,7 megatoneladas foram provenientes de fontes renováveis (ZHU; ROMAIN; WILLIAMS, 2016).

Assim, a biomassa surge como a principal fonte renovável de carbono direcionada para uma vasta gama de aplicações. Podem-se citar como exemplos os terpenos como compostos alifáticos cíclicos, e óleos vegetais que contém moléculas com longas cadeias alifáticas. Alguns outros exemplos, como lignina e carboidratos, podem ser transformados, respectivamente, em monômeros aromáticos e monossacarídeos (LLEVOT *et al.*, 2016). Em adição, também merecem destaque alguns monômeros versáteis para produção de polímeros a partir de fontes renováveis, são eles: isopreno, ácido láctico, produtos da hidrólise de celulose e seus derivados e derivados de furanos, como furfural e hidroximetil furfural.

Em geral, quatro estratégias são utilizadas nos estudos sobre polímeros derivados de fontes renováveis: i) obtenção de monômeros já utilizados e conhecidos que são normalmente extraídos de fontes fósseis, por exemplo, o etileno; ii) produção de polímeros com potencial para substituir materiais obtidos de fontes não renováveis, como é o caso do poli(2,5-furoato de etila), análogo renovável do PET; iii) criação de cadeias com propriedades e aplicações avançadas, tais quais polímeros auto reparáveis e termorreversíveis; iv) melhoria ou alteração das propriedades de polímeros naturais (GANDINI; LACERDA, 2015).

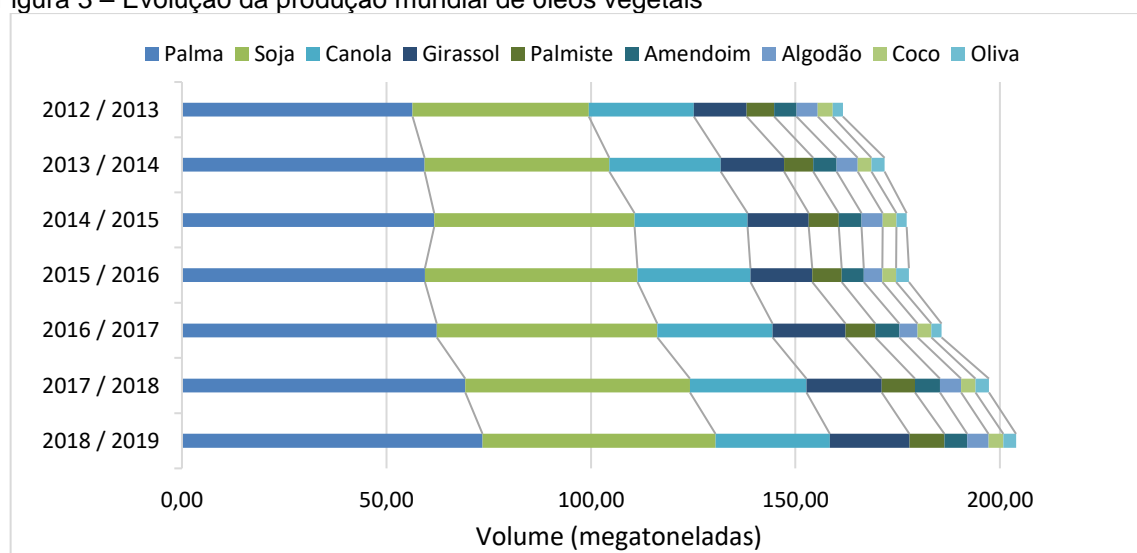
Entre as fontes de matéria-prima renovável para a produção de materiais poliméricos, graças à alta disponibilidade, longos esqueletos alifáticos,

insaturações e facilidade de ser submetido à polimerização, grande destaque é destinado aos óleos vegetais, que serão discutidos na sequência.

2.2 PRODUÇÃO DE MONÔMEROS E POLÍMEROS A PARTIR DE ÓLEOS VEGETAIS

Extraídos a partir das mais diversas espécies de plantas distribuídas nas diferentes regiões do planeta, os óleos vegetais vêm sendo usados pelo homem para diversas aplicações há milênios. Atualmente, são fundamentais para o setor alimentício e para a produção de biocombustíveis e de insumos para a indústria química (ZHU; ROMAIN; WILLIAMS, 2016). São extraídos das sementes de algumas plantas como, por exemplo, soja (*Glycine max*) e girassol (*Helianthus annuus*). A produção mundial de óleos vegetais foi de 198,68 megatoneladas na safra 2018/2019, com destaque para o óleo de palma (73,49 megatoneladas), o óleo de soja (56,97 megatoneladas) e o óleo de canola (27,96 megatoneladas) (STATISTA, 2019) (Figura 3).

Figura 3 – Evolução da produção mundial de óleos vegetais

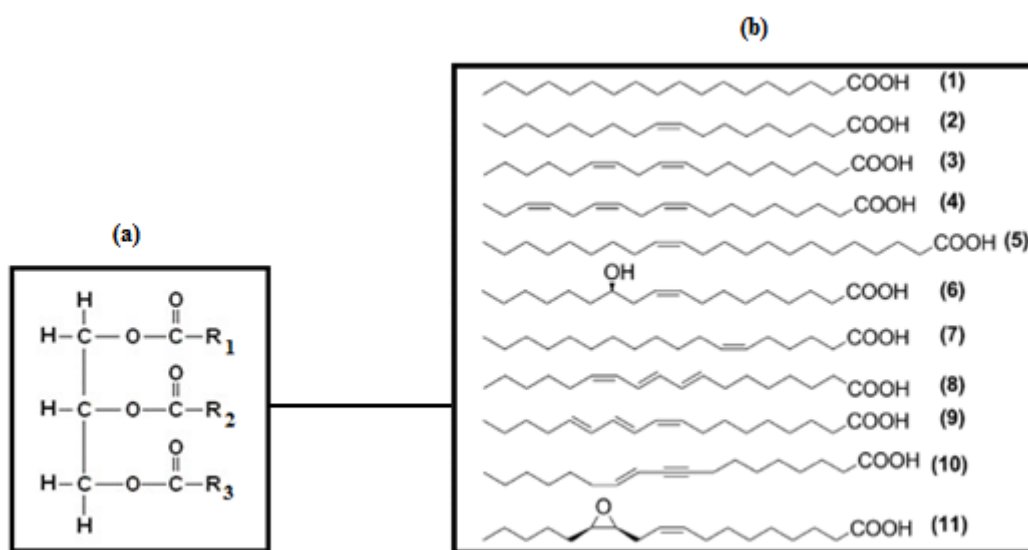


Fonte: Adaptado de (STATISTA, 2019)

Os óleos vegetais correspondem a triglicerídeos, também chamados de triacilgliceróis devido à esterificação das três hidroxilas do glicerol por moléculas de ácidos graxos, representadas de forma genérica por R_1 , R_2 e R_3 (Figura 4). A estrutura dos ácidos graxos varia muito em função da origem a partir da qual o óleo

vegetal foi extraído, embora, majoritariamente, R_i corresponda a cadeias carbônicas compostas apenas de carbonos e hidrogênios. Além disso, alguns óleos apresentam insaturações, que são reativas frente a mecanismos de polimerização por adição. De fato, os óleos vegetais representam uma matéria-prima consolidada e renovável para a produção de materiais poliméricos.

Figura 4 - (a) Fórmula geral de um triglicerídeo e (b) estrutura molecular de alguns ácidos graxos típicos de óleos vegetais: 1- ácido esteárico, 2- ácido oleico, 3- ácido linoleico, 4- ácido linolênico, 5- ácido erúico, 6- ácido ricinoleico, 7- ácido petroselinico, 8- ácido calêndico, 9- ácido α -eleosteárico, 10- ácido santálbico, 11- ácido vernólico.



Fonte: Adaptado de (GANDINI; LACERDA, 2019)

Como exemplos de produtos da indústria oleoquímica que vêm sendo desenvolvidos desde a década de 1950, citam-se especialidades para a produção de polímeros, surfatantes, biodiesel, emolientes para indústria de higiene doméstica e pessoal, pesticidas e lubrificantes. Entretanto, um desbalanceamento entre produção e demanda, que cresce constantemente na área de bioenergia, pode ocasionalmente tirar o foco do uso desses óleos para a produção de polímeros e inclusive para fins alimentícios (SALIMON; SALIH; YOUSIF, 2012).

Aliando o fato dos óleos vegetais terem alta disponibilidade, possuírem longos esqueletos alifáticos, que podem ser os elementos majoritários de cadeias poliméricas, e insaturações, que favorecem a aplicação desses óleos em reações de polimerização, entrecruzamento de cadeias e funcionalizações, com o fato de

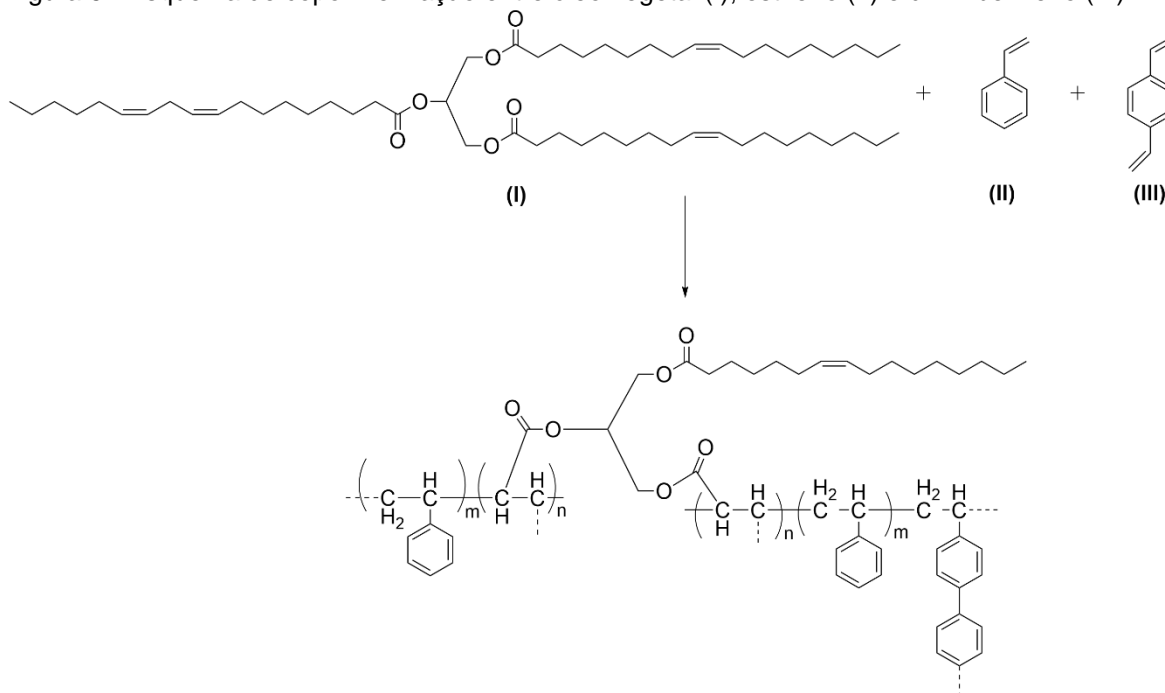
que o desenvolvimento sustentável exige alternativas compatíveis com o meio ambiente, os triglicerídeos merecem atenção e esforços de pesquisadores.

Os óleos vegetais são fortes candidatos para substituir insumos que normalmente são provenientes de fontes fósseis, e possuem potencial para servir como matéria-prima para a preparação de uma linha de compostos que usualmente são produzidos pela indústria petroquímica de forma barata e sustentável (SALIMON; SALIH; YOUSIF, 2012).

De maneira geral, a reatividade moderadamente baixa e o caráter alifático das cadeias de ácidos graxos fazem com que os materiais formados não apresentem suficiente rigidez para algumas aplicações estruturais, e a incorporação de grupos funcionais mais reativos pode ser uma solução para que reações com maiores conversões e materiais com propriedades aprimoradas sejam possíveis (LLIGADAS *et al.*, 2013).

As insaturações de óleos vegetais vêm sendo exploradas para reações de homo- e copolimerização via mecanismo de adição. A copolimerização de diferentes óleos já foi amplamente estudada, por exemplo, associando-os com estireno e divinilbenzeno (Figura 5). Nos estudos de Li e Larock (2003) pôde-se notar algumas características envolvendo a copolimerização dos três monômeros. A estequiometria e a adição de catalisadores metálicos afetaram a velocidade da copolimerização e influenciaram o grau de entrecruzamento e, conseqüentemente, as propriedades térmicas e mecânicas do produto. Embora a quantidade de oxigênio, seja por alimentação ou adição de peróxidos, não tenha influenciado abruptamente os resultados, as variações estudadas no trabalho levaram a polímeros com propriedade variadas, desde elastômeros até materiais rígidos.

Figura 5 - Esquema de copolimerização entre óleo vegetal (I), estireno (II) e divinilbenzeno (III).



Fonte: (LI; LAROCK, 2003)

Ainda, vale destacar as particularidades de alguns óleos vegetais, advindas de suas estruturas moleculares, para aplicações específicas. O óleo de mamona é extraído das sementes da mamoneira (*Ricinus communis*), e é usado para produção comercial de poliamidas como nylon 11, nylon 6,10 e nylon 4,10, que exibem propriedades interessante como baixa absorção de água, alta resistência química e resiliência contra o envelhecimento (STEMPFLE; ORTMANN; MECKING, 2016).

Outro óleo que merece destaque pela estrutura química é o óleo de tungue. O principal ácido graxo em sua composição é o ácido α -eleosteárico que contém três insaturações conjugadas que abrem caminhos para uma série de reações químicas.

2.3 ÓLEO DE TUNGUE

O óleo de tungue é o produto majoritário da extração das sementes da árvore de tungue (*Vernicia fordii*), de origem asiática. Como todo óleo vegetal, o

óleo de tungue é composto por uma mistura complexa de ácidos graxos. Na Tabela 1 são apresentadas algumas características físico-químicas do óleo de tungue.

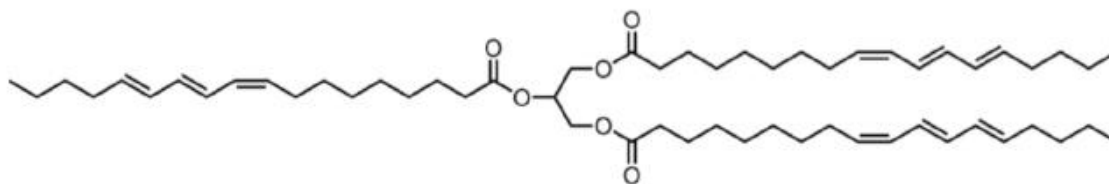
Tabela 1 - Composição média dos ácidos graxos presentes no óleo de tungue.

ÁCIDOS GRAXOS	ESTRUTURA	VALORES DE REFERÊNCIA (%)
Ácido Palmítico	C16:0	2
Ácido Esteárico	C18:0	3
Ácido Oleico (Ômega 9)	C18:1	4,0 – 10,0
Ácido Linoleico (Ômega 6)	C18:2	8,0 – 15,0
Ácido Linolênico (Ômega 3)	C18:3	2
Ácido α -Eleosteárico	C18:3	71 – 82

Fonte: (ZORNITTA, 2014)

Como mencionado anteriormente, o ácido α -eleosteárico, que possui três duplas ligações conjugadas, é o principal ácido graxo presente nas moléculas do óleo de tungue (LI; LAROCK, 2000). A reação com oxigênio (oxidação) gera diversas alterações estruturais, como clivagem da cadeia, formação de subprodutos e ocorrência de oxidopolimerização. Além disso, a quantidade de insaturações é diretamente relacionada à secatividade, ou seja, quanto mais duplas ligações, mais rápida é a oxidopolimerização (SAMADZADEH *et al.*, 2011). Em função do elevado grau de insaturações das moléculas do óleo de tungue (Figura 6) e da rápida reação com o oxigênio presente no ar, este óleo pode ser usado efetivamente em tintas, vernizes e materiais relacionados. São, por isso, frequentemente chamados de “óleos secantes”.

Figura 6 - Estrutura molecular do óleo de tungue



Fonte: Acervo pessoal

Quimicamente, os óleos secantes são triglicerídeos insaturados de ácidos graxos de cadeia longa, como é o caso do óleo de tungue. O processo de oxidopolimerização torna as superfícies, nas quais o óleo é aplicado, impermeáveis, e por este motivo o óleo é eficaz para aplicação em recobrimento de superfícies. Essas características justificam o fato de que durante séculos o óleo vem sendo usado em diversos produtos como massa de calafetar, argamassa, tintas, vernizes, linóleos, tecidos oleados, etc. (SAMADZADEH *et al.*, 2011).

Embora a maioria dos estudos de polimerização do óleo de tungue sejam baseados no mecanismo radicalar, as duplas ligações conjugadas são potenciais sítios reativos para reações de polimerização catiônica. Li e Larock (2000) reportaram a obtenção de um copolímero rígido formado por óleo de tungue e divinilbenzeno com o uso do catalisador trifluoreto de boro dietil eterato (BF_3OEt_2). A reação ocorreu de forma abrupta após a adição do iniciador catiônico, gerando polímeros pouco homogêneos. Algumas alternativas foram exploradas para diminuir a velocidade da reação, tais como menores concentrações de catalisador e associação do óleo de tungue com outro óleo com menor grau de insaturação. Nas condições adequadas os polímeros de óleo de tungue provaram ser versáteis, com ótimas propriedades mecânicas e alta estabilidade térmica, com potencial para serem usados para substituir alguns materiais baseados em insumos fósseis (LI; LAROCK, 2000).

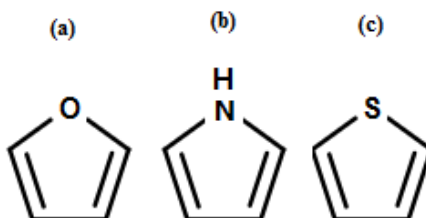
Portanto, o óleo de tungue pode ser classificado como um bom monômero para polimerizações via mecanismo catiônico, e este foi selecionado para a realização do presente trabalho. Além disso, a utilização de comonômeros se mostra como uma boa alternativa para ampliar as propriedades dos polímeros gerados nos trabalhos com o óleo de tungue, uma vez que, por natureza, os polímeros derivados de óleos vegetais possuem alta flexibilidade e baixas temperaturas de transição vítrea. Assim, para de variar essas propriedades, no

presente projeto o óleo de tungue foi associado com compostos furânicos para a preparação de copolímeros.

2.4 COMPOSTOS FURÂNICOS E O ÁLCOOL FURFURÍLICO

O furano (Figura 7 a) é um composto incolor, líquido a temperatura ambiente e com volatilidade moderada. Corresponde a um heterociclo insaturado de cinco membros que, assim como o pirrol (Figura 7 b) e o tiofeno (Figura 7 c), é muito explorado na indústria química (BELGACEM; GANDINI, 2008).

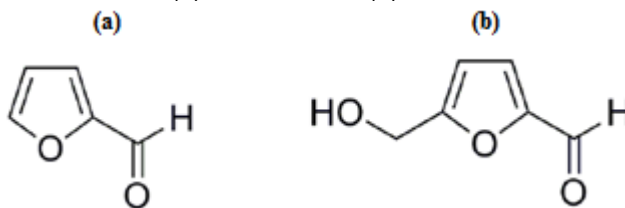
Figura 7 - Estruturas moleculares do (a) furano, (b) pirrol e (c) tiofeno.



Fonte: Acervo pessoal

As moléculas de furfural (Figura 8 a) e hidroximetilfurfural (Figura 8 b) são obtidas diretamente do processamento da biomassa lignocelulósica. São as moléculas que dão origem, através de processos de transformação química, aos outros derivados furânicos.

Figura 8 - Estruturas moleculares do (a) furfural, e do (b) hidroximetilfurfural.



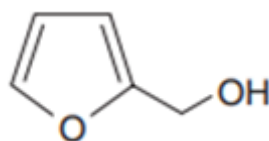
Fonte: Acervo pessoal

O heterociclo furânico é objeto de inúmeros estudos em diversas áreas, como por exemplo, a farmacêutica, a de cristais líquidos e a de tecnologia e ciência de polímeros (BELGACEM; GANDINI, 2008). Suas aplicações na ciência de polímeros são possíveis graças à alta reatividade dos compostos furânicos, já que

apresentam caráter ressonante graças ao anel diênico e as especificidades de seus grupos laterais variados.

Um dos derivados furânicos que merece destaque é o álcool furfurílico (Figura 9), a partir do qual são produzidas resinas poliméricas que possuem características notáveis para várias áreas tecnológicas, há décadas. Essa classe de materiais ainda representa a maior fração dos polímeros baseados em furanos (BELGACEM; GANDINI, 2008).

Figura 9 - Estrutura molecular do álcool furfurílico.



Fonte: Acervo pessoal

Polímeros formados por compostos furânicos que merecem destaque são, por exemplo, resinas de furfural e álcool furfurílico (MISHRA *et al.*, 1996), poliésteres (SOUSA *et al.*, 2015) e poliamidas (GANDINI; MITIAKOUDIS, 1991), obtidas por mecanismo de policondensação. Polímeros de adição também podem ser produzidos via diferentes mecanismos (radicalar, catiônico e aniônico), como o poli(vinilfurano) (KUSEFOGLU, 1984). Choura, Belgacem e Gandini (1996) descreveram a polimerização do álcool furfurílico catalisada por diferentes ácidos, gerando polímeros de coloração preta rígidos e quebradiços, com alto grau de entrecruzamento, insolúveis, infundíveis e com alta resistência à solubilização, a ácidos e ao calor.

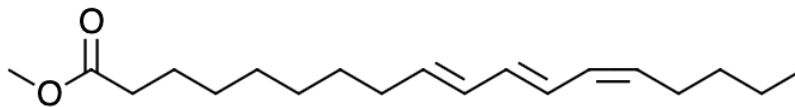
Com essas propriedades, as resinas de álcool furfurílico são facilmente aplicáveis em isolantes e moldes. Para facilitar a compreensão dos estudos da polimerização do álcool furfurílico, que é complexa devido às variadas propriedades do anel furânico e do grupo funcional alcoólico, Buchwalter (1985) propôs a conversão do álcool furfurílico em acetato de furfurila, a ser polimerizado usando acetonitrila como solvente. Nestas condições, algumas reações laterais puderam ser evitadas, levando a um material final de estrutura macromolecular com menor complexidade.

Embora existam aplicações para as resinas geradas a partir do álcool furfurílico, o ajuste de algumas características pode ampliá-las em usos futuros.

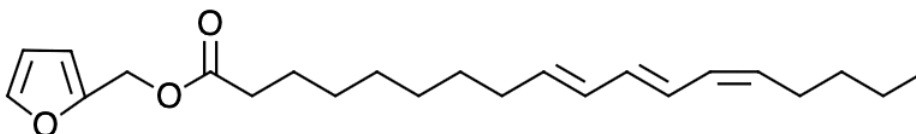
Dessa maneira, a copolimerização representa uma possibilidade interessante para a síntese de materiais baseados em furanos. É uma técnica que produz polímeros contendo pelo menos dois comonômeros diferentes em sua estrutura macromolecular. Essa reação pode ocorrer de forma i) aleatória, na qual não há uma sequência definida para a distribuição dos meros, ii) alternada, em que os comonômeros se alteram na cadeia polimérica ou iii) em bloco, gerando sequências de um mesmo monômero alternando com sequência de outro monômero. Técnicas de copolimerização, de maneira geral, visam produzir materiais com propriedades intermediárias às dos polímeros formados pelos monômeros separadamente.

Assim, o presente trabalho teve como objetivo avaliar o mecanismo de copolimerização de monômeros baseados em óleo de tungue e álcool furfurílico, como parte de um projeto mais amplo associado à produção de copolímeros aliando as propriedades de alta flexibilidade relacionadas às longas cadeias carbônicas do polímero entrecruzado de óleo de tungue e de rigidez da resina formada pelo álcool furfurílico. Espera-se que a temperatura de transição vítrea (T_g) dos materiais finais seja intermediária se comparadas às dos polímeros formados individualmente pelos monômeros considerados, o que significa uma contribuição importante no desenvolvimento de materiais totalmente derivados de matérias-primas renováveis.

De maneira específica, a espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton (RMN ^1H) foi usada como ferramenta para entender como ocorre a reação de polimerização entre as três duplas ligações conjugadas do ácido α -eleoesteárico, ácido graxo majoritário do óleo de tungue, e o álcool furfurílico. Para isso, duas estratégias foram adotadas, sendo (i) a polimerização do álcool furfurílico com α -eleoestearato de metila (Figura 10), produto da transesterificação do óleo de tungue com álcool metílico e, inspirando-se na estratégia adotada por Buchwalter (1985), (ii) a polimerização de α -eleoestearato de furfurila (Figura 11), produto da transesterificação do óleo de tungue com álcool furfurílico.

Figura 10 - Estrutura molecular do α -eleoestearato de metila.

Fonte: Acervo pessoal

Figura 11 - Fórmula molecular do α -eleoestearato de furfurila.

Fonte: Acervo pessoal

Vale destacar que essa estratégia não foi previamente explorada por nenhum trabalho descrito na literatura. A decisão de explorar essa via e o uso de um catalisador ácido de força moderada, como o ácido trifluoroacético (TFA), foi tomada visando restringir a rápida polimerização individual do álcool furfurílico, possibilitando, assim, a combinação dos dois monômeros.

2.5 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) foi utilizada como ferramenta para o monitoramento das reações de polimerização consideradas no presente projeto. Esta técnica é baseada na aplicação de radiação eletromagnética na região de radiofrequência, que transfere energia para um sistema de spins nucleares específicos, já imersos em um campo magnético constante. Aplicando o campo magnético adequado, geram-se transições tanto de emissão estimulada quanto de absorção. O resultado são transições de níveis energéticos do sistema de spins (BLOEMBERGEN; PURCELL; POUND, 1948).

A espectroscopia de RMN ^1H na caracterização de moléculas orgânicas possibilita determinar a quais átomos estão ligados os átomos de hidrogênio e em qual posição se encontram os átomos ao seu redor, graças às diferenças

energéticas que as nuvens eletrônicas impõem à cada próton com uma vizinhança eletrônica diferente.

A composição química de óleos vegetais é normalmente analisada por técnicas de espectroscopia de ultravioleta (UV) e infravermelho (FTIR), cromatografia gasosa (GS) e cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Porém, todas essas técnicas são imprecisas em identificar a posição das duplas ligações C=C na molécula. Seremeta *et al.* (2015) descreveram a utilização da técnica de RMN ^1H para fornecer essas informações de maneira exata. O estudo utilizou o óleo de tungue para demonstrar a eficiência da técnica e validá-la como método alternativo às caracterizações classicamente conduzidas para análise de óleos vegetais. Dessa maneira, tendo em vista que as duplas ligações serão as chaves para as reações de polimerização por mecanismo de adição, entende-se a análise de RMN ^1H como a maneira mais adequada para acompanhar o avanço das reações aqui avaliadas em função do tempo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 METODOLOGIA CIENTÍFICA

Propôs-se um estudo sobre a produção de polímeros derivados de fontes renováveis, para elucidar o mecanismo geral das polimerizações, por mecanismo catiônico, de ésteres de ácido graxo com compostos furânicos. Buscou-se compreender a evolução da reação em função do tempo e da concentração de catalisador empregada.

Quanto à classificação da pesquisa, avaliou-se em quatro diferentes aspectos, são estes: natureza, abordagem, objetivos e métodos (GIL, 2008).

Quanto à natureza, como o trabalho visava ampliar os conhecimentos acerca de polímeros derivados de fontes renováveis, com a possibilidade de se gerar um material com características inovadoras, foi classificado como aplicado.

Quanto à abordagem, a pesquisa pôde ser definida como quantitativa já que foram realizados experimentos quantificáveis e replicáveis para observar os resultados das polimerizações que foram analisadas.

Quanto aos objetivos, o trabalho teve caráter explicativo, pois pretendeu identificar qual a relação de variáveis pré-definidas nas polimerizações propostas. O resultado identificou a influência de algumas condições (tempo de reação e concentração de catalisador) e qual a intensidade dessa influência nas reações e, consequentemente, nas características estruturais dos polímeros resultantes dos experimentos.

Por fim, quanto aos métodos, o trabalho foi classificado como uma pesquisa experimental, pois contou com experimentos realizados em laboratório de pesquisa, com métodos determinados, explícita reprodutibilidade, variáveis independentes e manipuláveis.

3.2 MATERIAIS

Os materiais usados para a realização dos experimentos foram: óleo de tungue (General Iron Fittings Ltda, São Paulo, SP), álcool furfurílico (AF, Sigma Aldrich, 98%), ácido trifluoroacético (TFA, Sigma-Aldrich, 99%), 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (TBD, Sigma-Aldrich, 98%), clorofórmio (Qhemis,

99%), metanol (Qhemis, PA), tetraidrofurano (THF, Sigma-Aldrich, 99%), diclorometano (Qhemis, 99%) e clorofórmio deuterado (CDCl_3 , Sigma-Aldrich, $\geq 99,96\%$). Todos os reagentes foram utilizados como recebidos, sem prévia purificação.

3.3 EQUIPAMENTOS DE COLETA DE DADOS

As análises de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram conduzidas em um espectrômetro MIR/FIR, modelo Frontier da marca PerkinElmer. As análises de espectroscopia de ressonância magnética nuclear foram conduzidas em um equipamento de 300 MHz, modelo Mercury da marca Varian.

3.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A pesquisa se dividiu em duas etapas principais, descritas a seguir.

3.4.1 Síntese dos ésteres de ácidos graxos

Os ésteres α -eleoestearato de metila (ME) e α -eleoestearato de furfurila (FE) foram preparados, respectivamente, pela agitação de óleo de tungue com excesso (1:30 mols) de metanol e álcool furfurílico. As reações de transesterificação foram conduzidas na presença de 1 mol % de TBD, por 3 horas, a 70 °C, usando THF como solvente. Ao final deste período, o conteúdo do balão de reação foi lavado com água e transferido para um funil de separação, deixado sob repouso para que a fase aquosa se separasse dos ésteres de ácidos graxos. A etapa de lavagem foi repetida cinco vezes. O processo de secagem do solvente foi realizado por rotaevaporação a vácuo. Caracterizaram-se os ésteres produzidos por FTIR e RMN ^1H .

3.4.2 Monitoramento das reações de polimerização por RMN ^1H

As amostras foram preparadas diretamente em tubos específicos para análises de RMN ^1H , de acordo com as formulações apresentadas nas Tabelas 2 e 3. Cada amostra foi preparada com volume total de 0,45 mL, com concentrações finais de TFA iguais a 0,6 mol/L, 0,9 mol/L e 1,2 mol/L. As amostras foram homogeneizadas e mantidas a temperatura ambiente durante todo o experimento. Os espectros de RMN ^1H foram gerados antes da adição do iniciador (TFA), logo após a adição do iniciador e, na sequência, após 1h, 2h, 3h, 8h, 26h, 34h, 58h e 105h. Como solvente para todas as soluções foi utilizado o clorofórmio deuterado (CDCl_3).

Tabela 2 - Formulações empregadas nas reações de polimerização de α -eleoestearato de metila (ME) e álcool furfurílico (AF).

Amostras	ME (μL)	AF (μL)	TFA 1,8 M (μL)	TFA 2,7 M (μL)	TFA 3,6 M (μL)	CDCl_3 (μL)
VSV02	150	75*	150	-	-	75
VSV03	150	75*	-	150	-	75
VSV04	150	75*	-	-	150	75

* Adicionado 26 horas após o início da reação.

Fonte: Acervo pessoal

O álcool furfurílico (AF) foi adicionado 26 h após o início das polimerizações das amostras VSV02, VSV03 e VSV04. Esse método foi adotado, pois o AF é extremamente suscetível à polimerização em meio ácido, e poderia formar um homopolímero caso fosse adicionado no momento inicial. Por esse motivo, sua adição foi feita um tempo após o início da reação, permitindo a formação de centros ativos e cadeias em crescimento a partir do α -eleoestearato de metila, favorecendo, conseqüentemente, a copolimerização.

Tabela 3 - Formulações empregadas nas reações de polimerização de α -eleoestearato de furfurila (FE).

Amostras	FE (μL)	TFA 1,8 M (μL)	TFA 2,7 M (μL)	TFA 3,6 M (μL)	CDCl_3 (μL)
VSV05	150	150	-	-	150
VSV06	150	-	150	-	150
VSV07	150	-	-	150	150

Fonte: Acervo pessoal

Os espectros obtidos foram avaliados com o uso de software adequado. Buscou-se avaliar os impactos das diferentes condições experimentais visando alcançar uma explicação lógica e comparação entre as transformações das poliadições de α -eleoestearato de metila com álcool furfurílico e de, somente, α -eleoestearato de furfurila.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

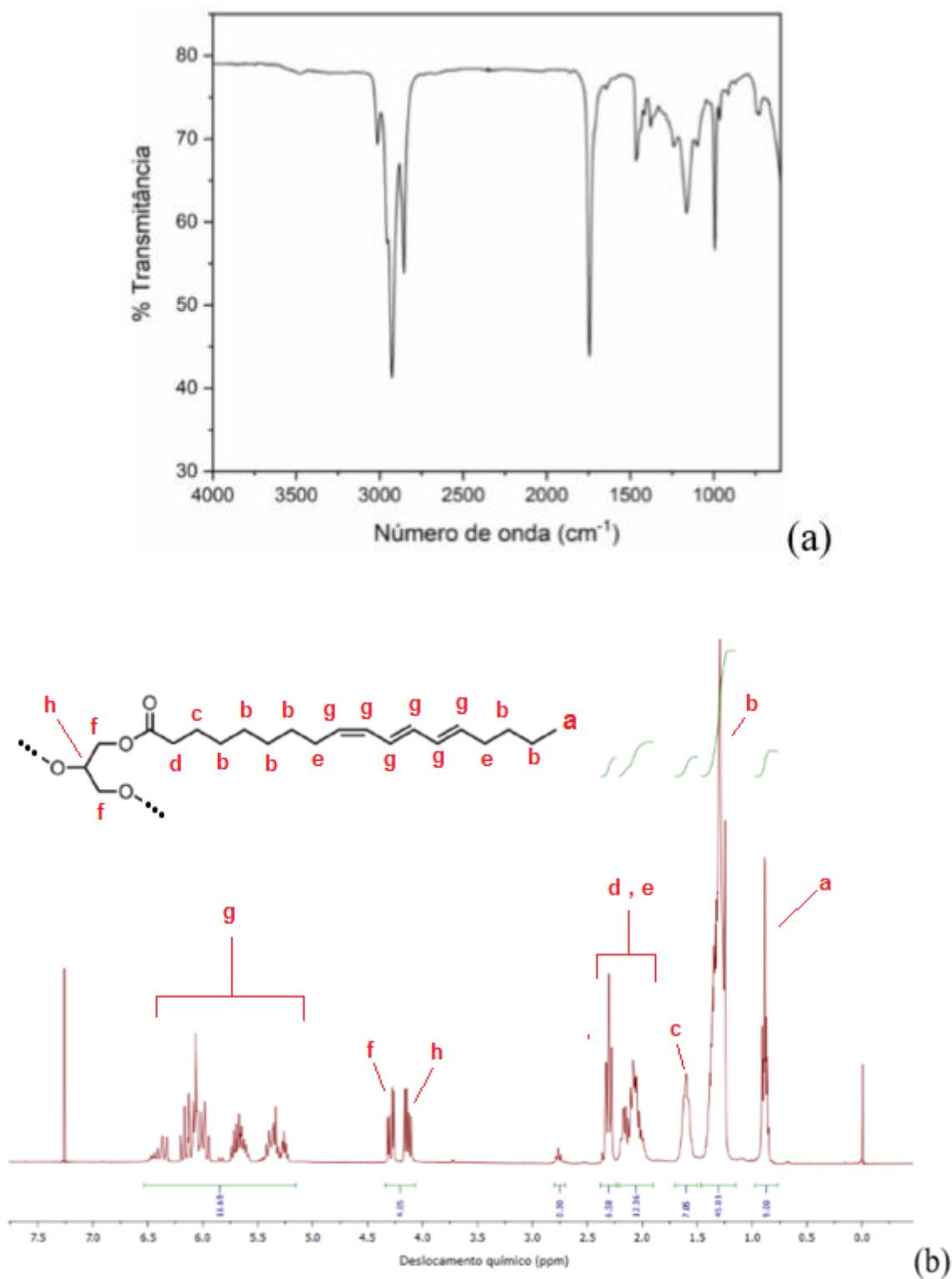
4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS MONÔMEROS

As reações de síntese dos ésteres que foram utilizados como monômeros nas reações de polimerização estudadas, bem como as etapas de caracterização, foram conduzidas conforme descrito a seguir.

4.1.1 Caracterização dos reagentes de partida

O espectro de infravermelho (Figura 12 a) do óleo de tungue apresentou bandas características (cm^{-1}) (i) entre 2774-3051, mais precisamente nos valores de número de onda de 2854, 2926 e 2955, referentes às vibrações de estiramento da sequência alifática de $-\text{CH}_2$, e em 3013, referente às vibrações de estiramento C-H das insaturações, (ii) em 1744, típica de carbonila de éster. A partir do espectro de RMN (Figura 12 b), observou-se sinais (ppm) (i) em 0,83, atribuído aos grupos metila no fim das cadeias de ácido graxo, (ii) em 1,31, dos prótons centrados da sequência alifática de $-\text{CH}_2$; (iii) em 1,58, dos prótons do grupo $-\text{CH}_2$ na posição g em relação ao carbono que estava ligado ao grupo éster; (iv) em 2,13, dos prótons do grupo $-\text{CH}_2$ próximo das insaturações $\text{C}=\text{C}$, (v) em 2,33, dos prótons dos grupos $-\text{CH}_2$ diretamente ligados às carbonilas de éster, e (vi) entre 5,17-6,41, provenientes dos prótons das três ligações duplas conjugadas.

Figura 12 - Espectros de (a) FTIR e (b) RMN ^1H do óleo de tungue.

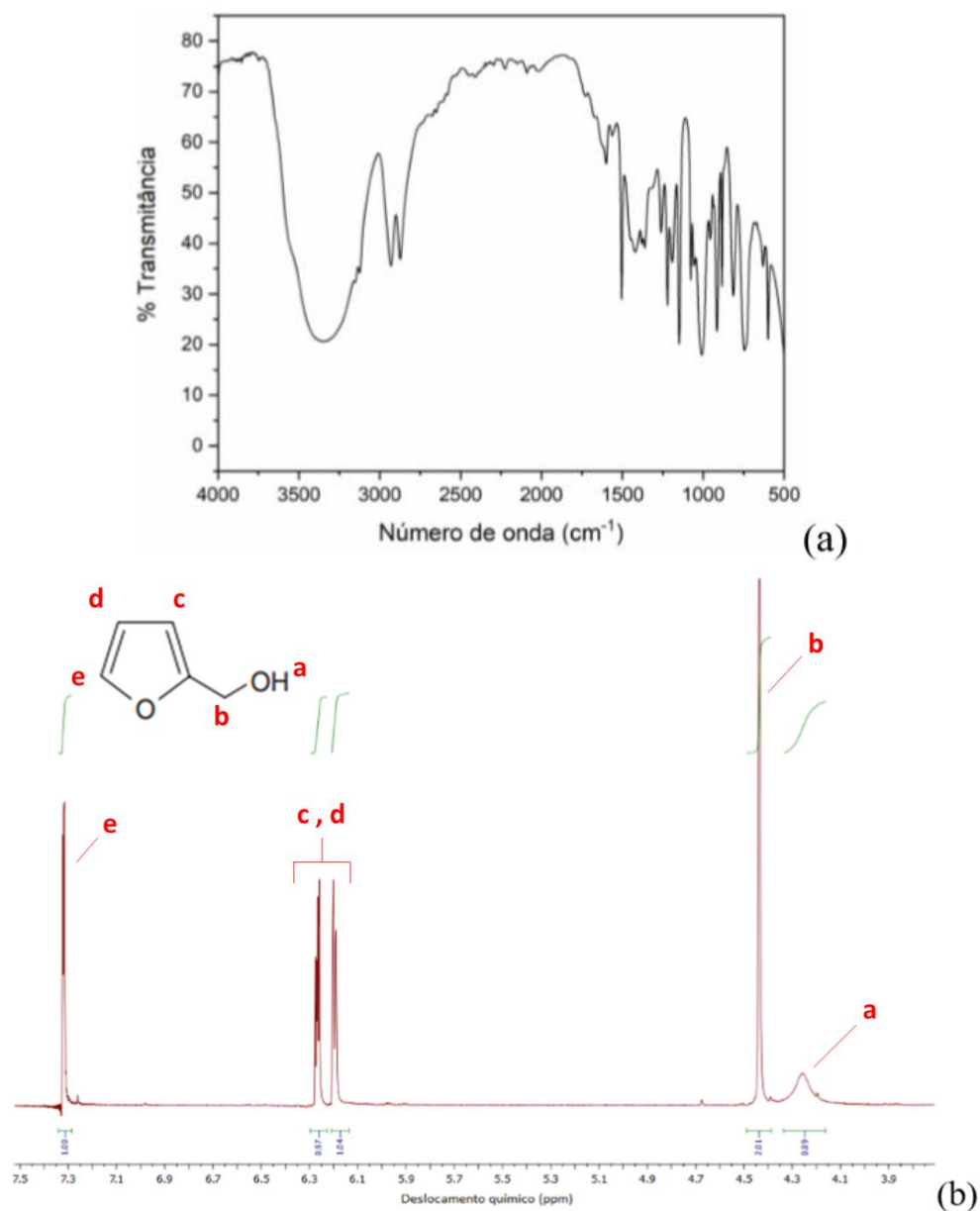


Fonte: Acervo Pessoal

O espectro de infravermelho (Figura 13 a) do álcool furfurílico apresentou bandas características (cm^{-1}) (i) entre 3013-3700, com valor mínimo de

porcentagem de transmitância em 3340, referente às vibrações de estiramento do grupamento hidroxila, (ii) em 3123 e 3153, típicas de estiramento -C-H do anel furânico, (iii) em 2930 e 2874, do estiramento -C-H do grupo -CH₂ presente entre o anel furano e a hidroxila, e (iv) em 1009, típico do anel furano. No espectro de RMN (Figura 13 b), observou-se picos em (ppm) (i) 4,25, proveniente do próton diretamente ligado ao oxigênio, (ii) 4,44, dos prótons do -CH₂ diretamente ligado à função hidroxila, (iii) 6,18 e 6,26, correspondentes aos prótons 3 e 4 do anel furano, e (iv) 7,30 do próton 5 do anel furano.

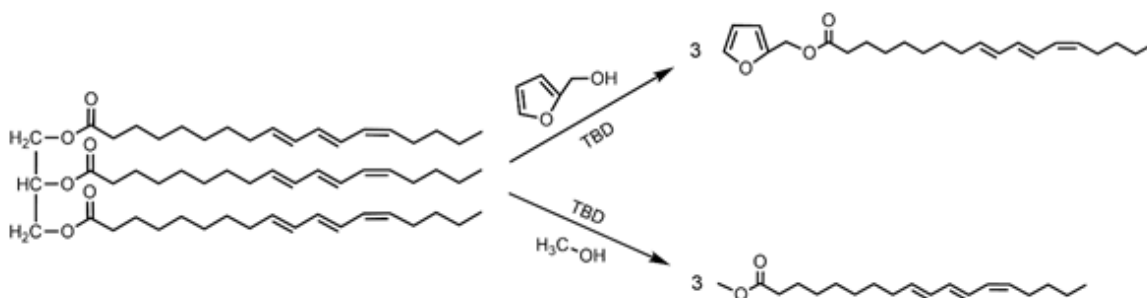
Figura 13 - Espectros de (a) FTIR e (b) RMN ¹H do álcool furfurílico.



4.1.2 Caracterização dos monômeros

Os compostos α -eleoestearato de metila (ME) e α -eleoestearato de furfurila (FE) foram preparados, respectivamente, pela agitação de álcool metílico ou álcool furfurílico com o óleo de tungue (Figura 14).

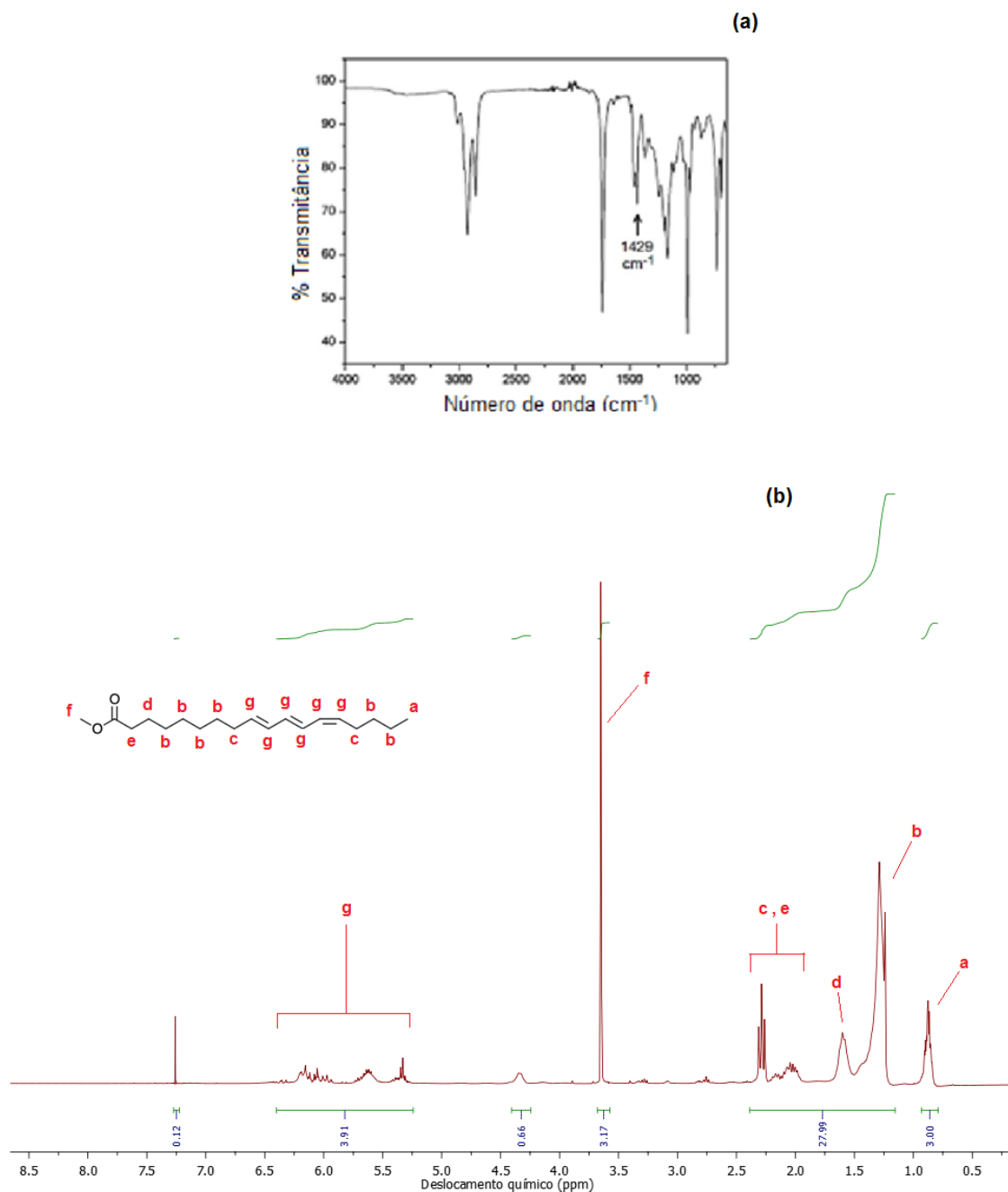
Figura 14 - Reações de transesterificação conduzidas para a síntese dos monômeros α -eleoestearato de metila (ME) e α -eleoestearato de furfurila (FE).



Fonte: Acervo Pessoal

As Figuras 15 e 16 mostram os espectros dos ésteres preparados que foram utilizados como monômeros nas reações de polimerização estudadas no presente trabalho. A Figura 15 ilustra os espectros de RMN¹H e FTIR do α -eleoestearato de metila, e a Figura 16 os espectros do α -eleoestearato de furfurila. Uma interpretação mais detalhada dos monômeros preparados foi importante para prover esclarecimentos mais precisos e um melhor entendimento da discussão das mudanças, nos espectros, que ocorreram durante as suas respectivas polimerizações catiônicas.

Figura 15 – Espectros de FTIR (a) e RMN¹H (b) do α -eleoestearato de metila.

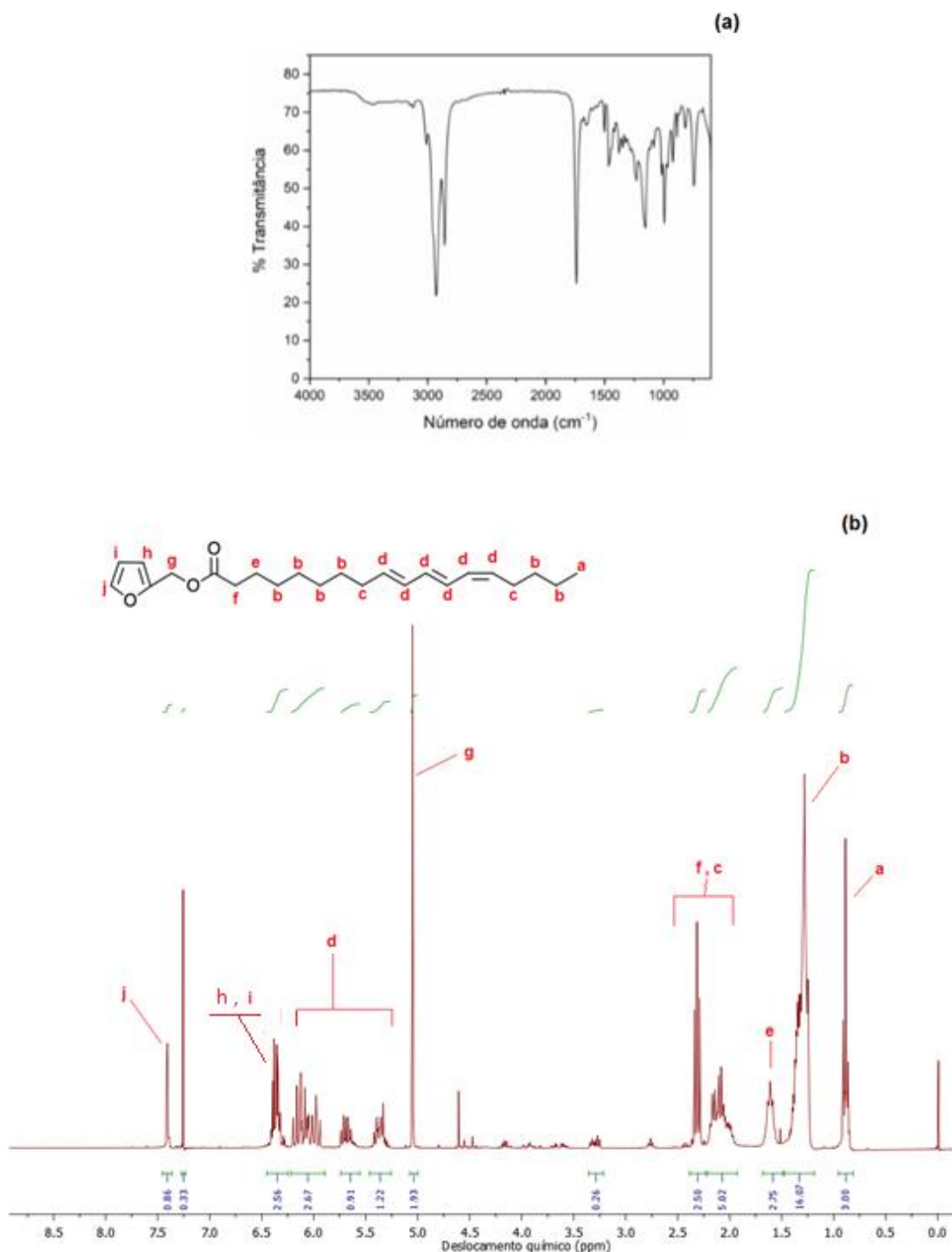


Fonte: Acervo Pessoal

O espectro de FTIR (Figura 15 a) mostrou bandas (IR, cm^{-1}) em 3014, 1640 e 991, que correspondem, respectivamente, ao estiramento sp^2 C-H, C=C e =CH fora do plano das três insaturações conjugadas do α -eleoestearato de metila. Além disso, a banda (IR, cm^{-1}) em 1429 relacionada as vibrações das ligações C-H do grupo metil éster ($-\text{COOCH}_3$), confirmando a reação de transesterificação. O espectro de RMN ^1H (Figura 15 b) apresentou ressonâncias que estão de acordo

com a estrutura do α -oleoestearato de metila, em (ppm): (i) 0,90, atribuído ao grupo $-\text{CH}_3$ no final da cadeia; (ii) 1,18-1,44, para a sequência de $-\text{CH}_2$; (iii) 1,62, para $-\text{CH}_2$ próximo à função carbonila; (iv) múltiplos picos entre 1,95-2,34, referentes aos grupos $-\text{CH}_2$ próximos das insaturações e ao grupo $-\text{CH}_2$ diretamente ligado à função carbonila; (v) vários picos entre 5,25-6,56 para os prótons diretamente ligados aos carbonos insaturados $-\text{CH}$, e (vi) um pico em 3,65 relativo ao grupo éster $-\text{CH}_3$.

Figura 16 – Espectros de FTIR (a) e RMN¹H (b) do α -eleoestearato de furfurila.



Fonte: Acervo Pessoal

O espectro de infravermelho (Figura 16 a) apresentou bandas (cm^{-1}) (i) em valores de número de onda de 2956, 2929 e 2857, referentes às vibrações de estiramento da sequência alifática de CH_2 , (ii) em 3012, proveniente dos movimentos de vibração de estiramento $\text{C}=\text{C}-\text{H}$, e (iii) em 1740, típica de carbonila de éster. Bandas puderam também ser observadas em (cm^{-1}) (iv) 3121 e 3149, do

estiramento das ligações C-H do anel furano, e (iv) 993, tipicamente observada para derivados furânicos. O espectro de RMN ^1H do α -eleoestearato de furfurila (Figura 16 b) mostra sinais de ressonância em (i) 0,89, atribuído ao grupo metila no fim da cadeia, (ii) em 1,28, dos prótons centrados da sequência alifática de $-\text{CH}_2$; (iii) em 1,61, dos prótons do grupo $-\text{CH}_2$ na posição γ em relação ao carbono que está ligado à função éster; (iv) em 2,11, dos prótons do grupo $-\text{CH}_2$ próximo das insaturações $\text{C}=\text{C}$, (v) em 2,31, dos prótons dos grupos $-\text{CH}_2$ diretamente ligados às carbonilas de éster, e (vi) entre 5,23-6,48, provenientes dos prótons das três ligações duplas conjugadas. Ainda, observou-se picos em (ppm) (v) 5,05, proveniente dos prótons do $-\text{CH}_2$ diretamente ligado à função éster, (vi) 6,35 e 6,38, correspondentes aos prótons ligados aos carbonos 3 e 4 do anel furano, e (vii) 7,41 do próton ligado ao carbono 5 do anel furano. Há sobreposição dos sinais das provenientes dos prótons das insaturações da cadeia de ácido graxo com as geradas pelos prótons ligados aos carbonos 3 e 4 do anel furano.

Destacou-se aqui a presença de um pico persistente em 4,61 ppm, relativo aos prótons do $-\text{CH}_2$ diretamente ligados à função hidroxila do álcool furfurílico não reagido. Apesar das etapas de tratamento após a reação de síntese do α -eleoestearato de furfurila, que envolveram lavagens exaustivas com água para a remoção do excesso de álcool furfurílico, não foi possível preparar o monômero com alta pureza.

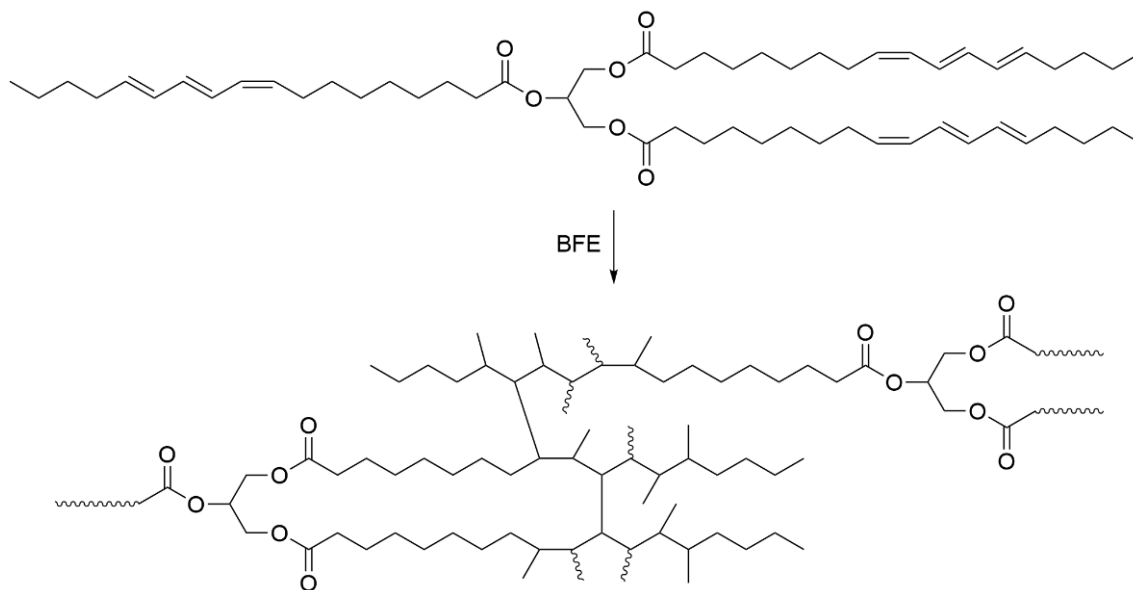
4.2 REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

Após a síntese dos monômeros, as reações de polimerização foram conduzidas em diferentes condições e o avanço, em cada caso, foi monitorado por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton (RMN ^1H).

Com base em trabalhos descritos na literatura (MADBOULY *et al.*, 2014; CHOURA, BELGACEM e GANDINI, 1996; BELL, 1964), foi possível propor algumas estruturas considerando, basicamente, a ocorrência de homo ou copolimerização dos monômeros presentes no meio reacional.

Bell (1964) apresentou uma estrutura possível para a polimerização do óleo de tungue usando trifluoreto de boro como catalisador catiônico (Figura 17).

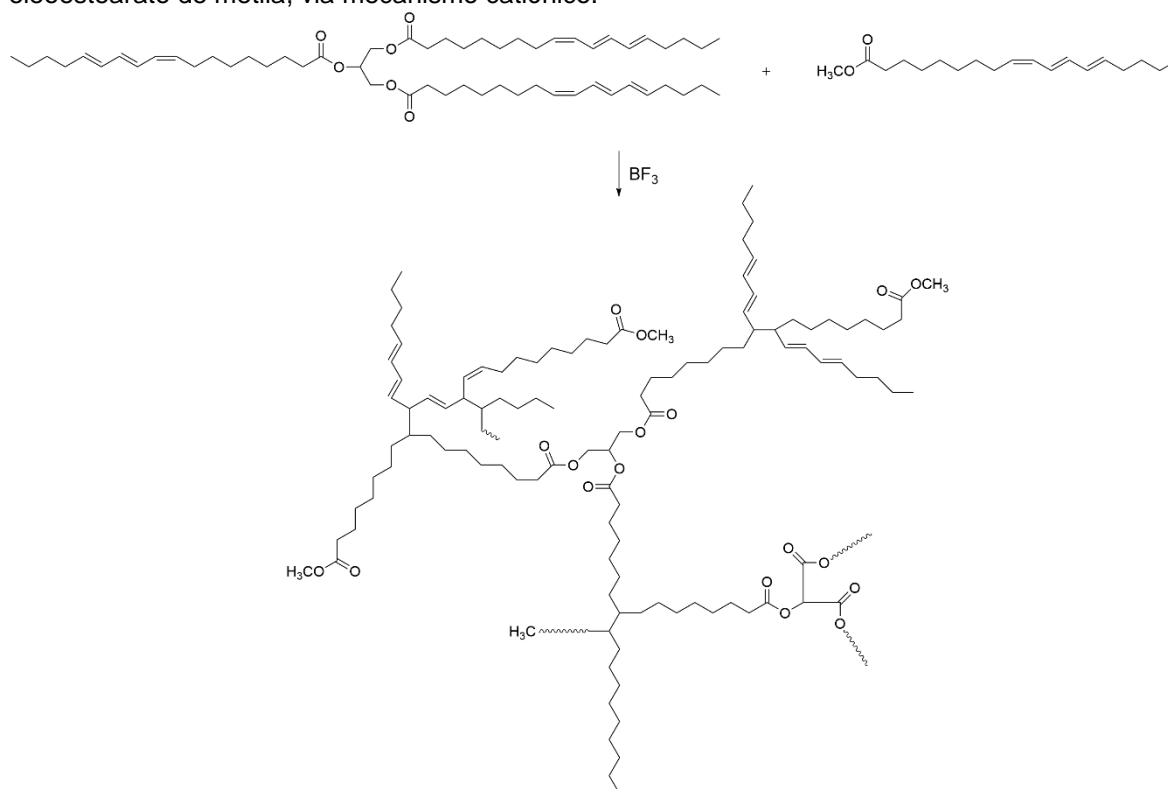
Figura 17 - Estrutura proposta para o polímero preparado a partir de óleo de tungue, via mecanismo catiônico.



Fonte: (BELL, 1964).

Se, de fato, a polimerização catiônica do α -eleoestearato de metila levar à estrutura semelhante à proposta por Bell (1964), o espectro de RMN ^1H deveria indicar total consumo das duplas ligações. Entretanto, mais recentemente, Madbouly e colaboradores (2014) propuseram uma estrutura considerando a presença de duplas ligações residuais mesmo após a gelificação, quando polímeros foram preparados, via mecanismo catiônico, a partir de óleo de tungue e de α -eleoestearato de metila adicionados concomitantemente ao meio reacional (Figura 18).

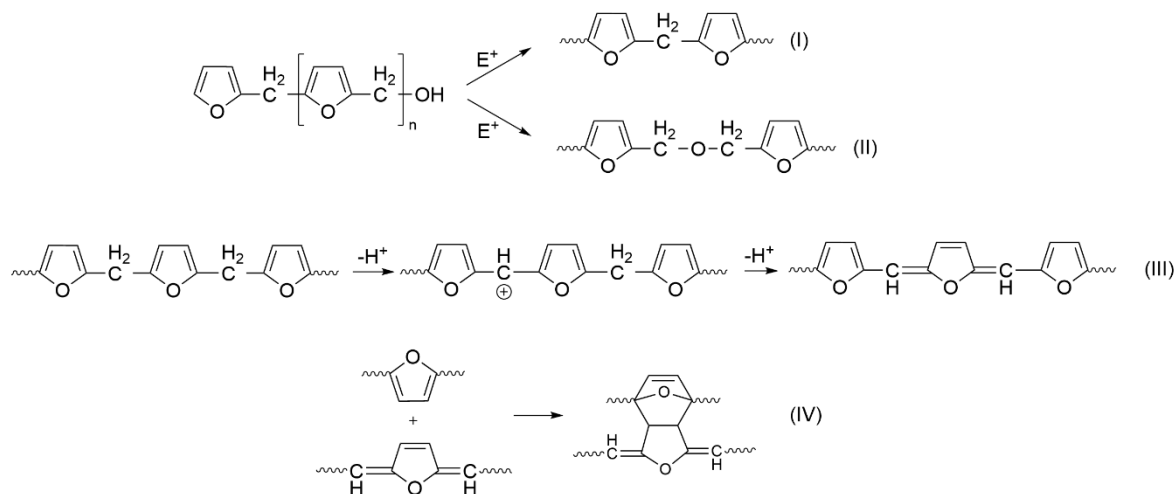
Figura 18 - Estrutura proposta para o polímero preparado a partir de óleo de tungue e α -eleoestearato de metila, via mecanismo catiônico.



Fonte: (MADBOULY *et al.*, 2014).

No que diz respeito à polimerização do álcool furfurílico, Choura, Belgacem e Gandini (1996) apresentam como sendo duas as principais reações envolvidas no crescimento da cadeia de poli(álcool furfurílico) catalisada por ácido: (1) a condensação do grupo $-\text{OH}$ com o átomo de hidrogênio do heterociclo em C5, levando à estrutura I (Figura 19), e (2) a condensação OH-OH (menos frequente), que forma ocasionais ligações $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$, como na estrutura II (Figura 19). A perda de moléculas de formaldeído, catalisada por ácido, gerou também a estrutura I (Figura 19). Entretanto, na prática, os polímeros de álcool furfurílico desenvolveram uma cor intensa durante a polimerização e os materiais finais não foram lineares, mas géis insolúveis (Figura 19) (CHOURA, BELGACEM e GANDINI, 1996).

Figura 19 - Algumas reações envolvidas na polimerização do álcool furfurílico em meio ácido.



Fonte: (CHOURA; BELGACEM; GANDINI, 1996)

Não foi o foco do presente trabalho elucidar os mecanismos de formação de cadeia a partir do álcool furfurílico nas condições experimentais testadas, mas sim contribuir com conhecimentos a respeito da possibilidade de se produzir copolímeros a partir de AF na presença de α -eleoestearato de metila.

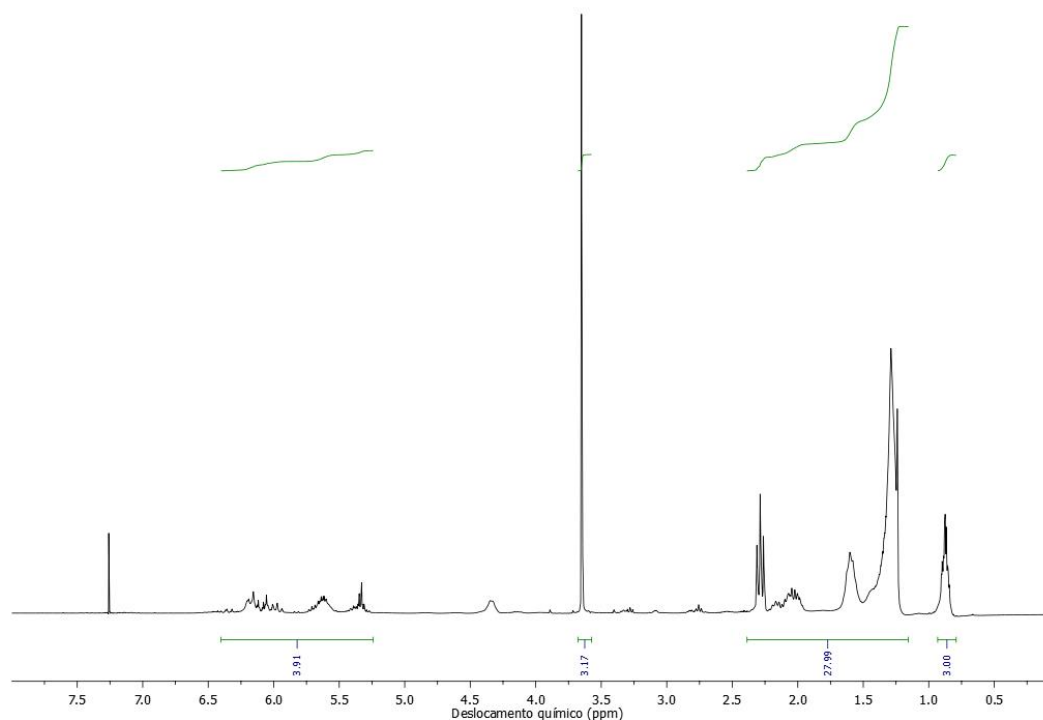
Os resultados das duas estratégias avaliadas estão apresentados na sequência. É importante mencionar que o estudo corresponde a parte de um projeto mais amplo, e entende-se que, embora a ressonância magnética nuclear de próton (RMN 1H) seja uma ferramenta analítica muito robusta, a complexidade do sistema limita propor, com precisão, detalhes dos mecanismos envolvidos em cada caso. Entretanto, foi possível detectar possíveis diferenças no crescimento da cadeia, em diferentes concentrações de catalisador, partindo, paralelamente, de AF na presença de α -eleoestearato de metila e de α -eleoestearato de furfurila.

4.2.1 POLIMERIZAÇÃO DO α -ELEOESTEARATO DE METILA COM ÁLCOOL FURFURÍLICO

A polimerização catiônica do α -eleoestearato de metila com o álcool furfurílico foi realizada sob as condições descritas no item 3.4.2. A amostra inicial de α -eleoestearato de metila utilizada foi a mesma para as diferentes concentrações de TFA, cujo espectro de RMN 1H está apresentado na Figura 20.

Este espectro foi adquirido antes da adição do TFA. As atribuições dos sinais já foram apresentadas na Figura 15 b.

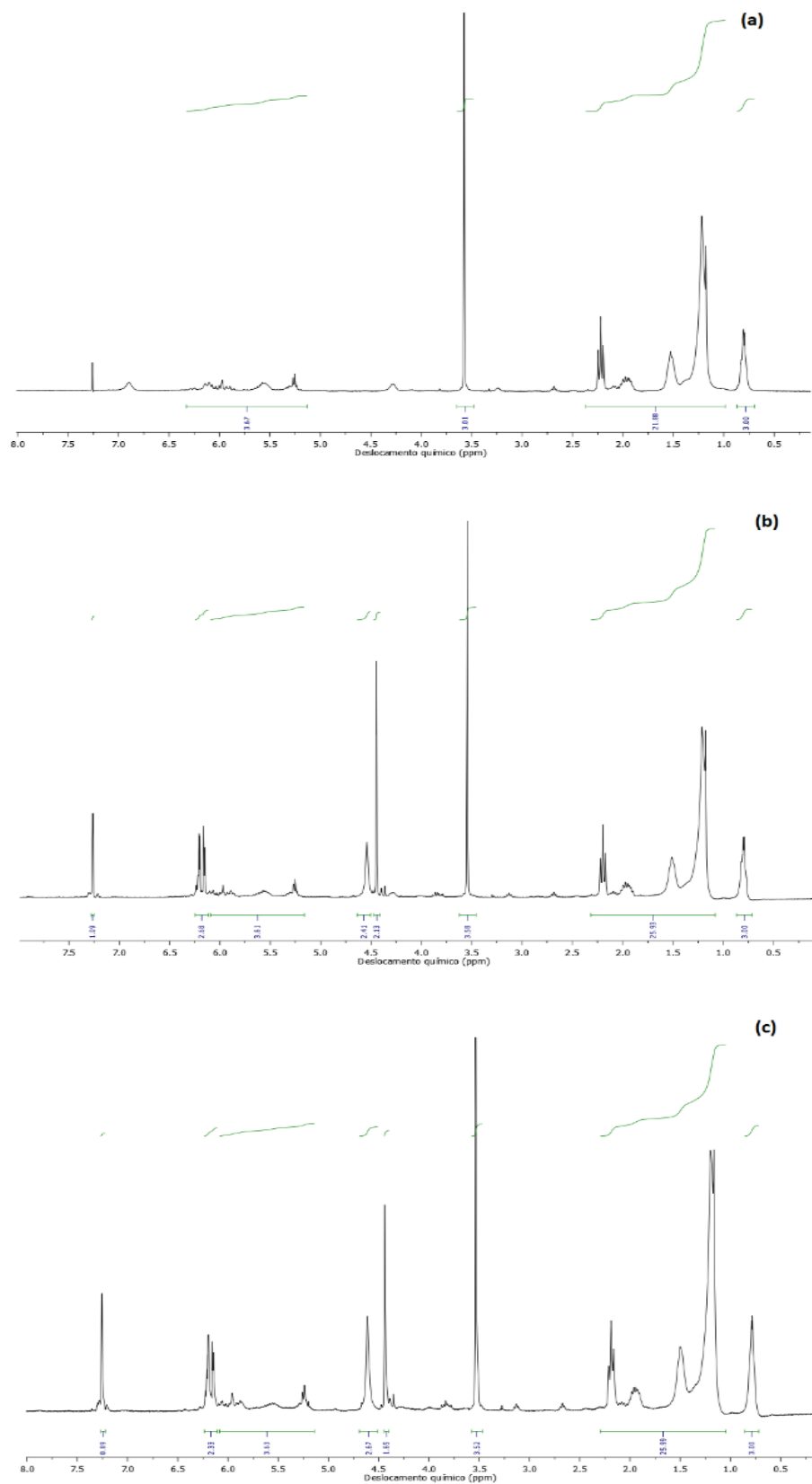
Figura 20 - Espectro de RMN ^1H do α -eleoestearato de metila antes da adição do TFA.



Fonte: Acervo pessoal.

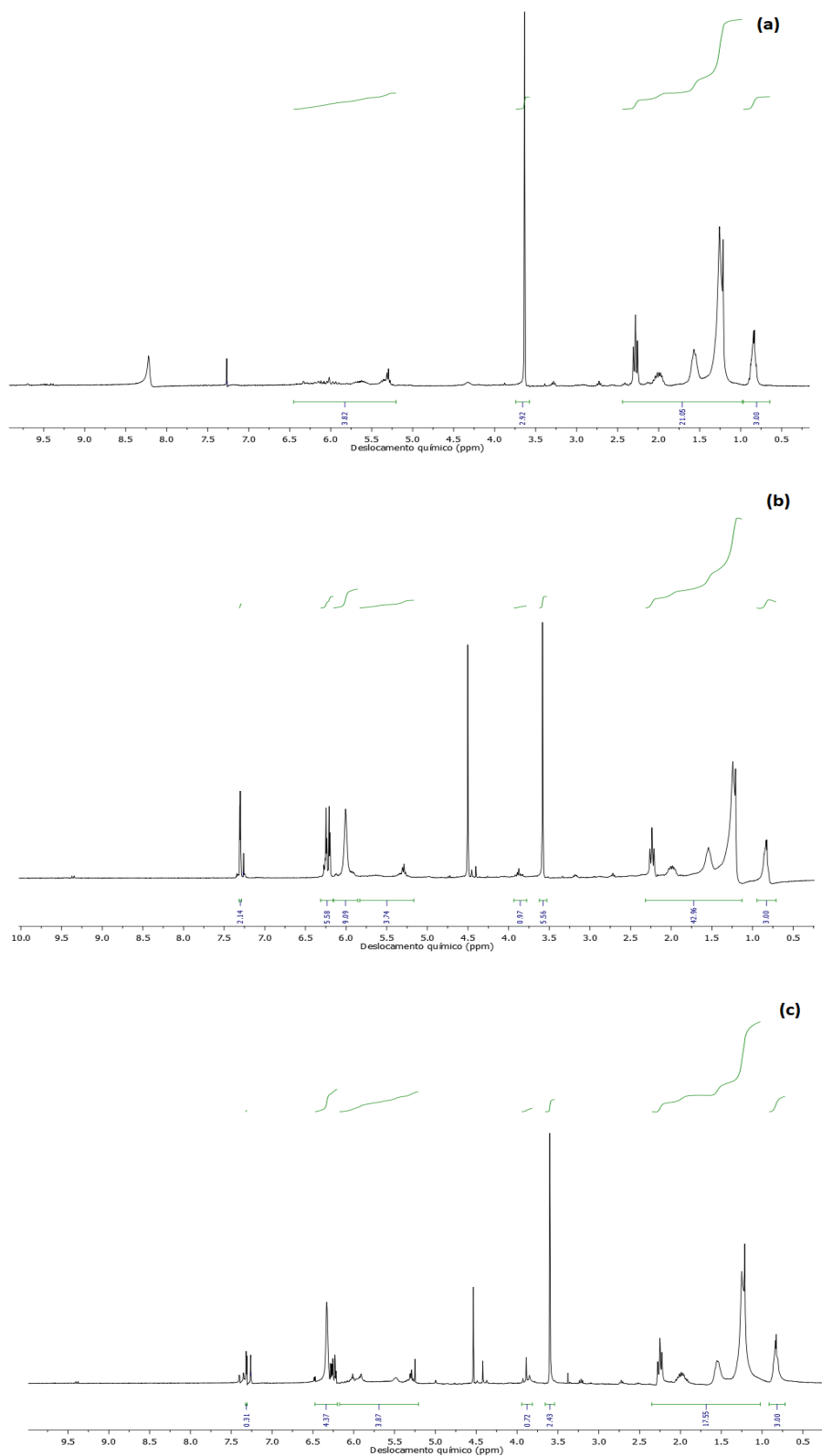
O avanço das três polimerizações em função do tempo foi apresentado nas Figuras 21 a 23. Em todos os casos, o álcool furfurílico foi adicionado após 26 horas de reação. Embora espectros adicionais tenham sido adquiridos para outros tempos de reação, foram omitidos por que não apresentaram diferenças significativas.

Figura 21 - Espectros obtidos a partir da polimerização de mistura de α -eleoestearato de metila e álcool furfurílico, com ácido trifluoroacético 0,6M como catalisador. (a) 2 horas de reação, (b) 34 horas de reação, e (c) 58 horas de reação.



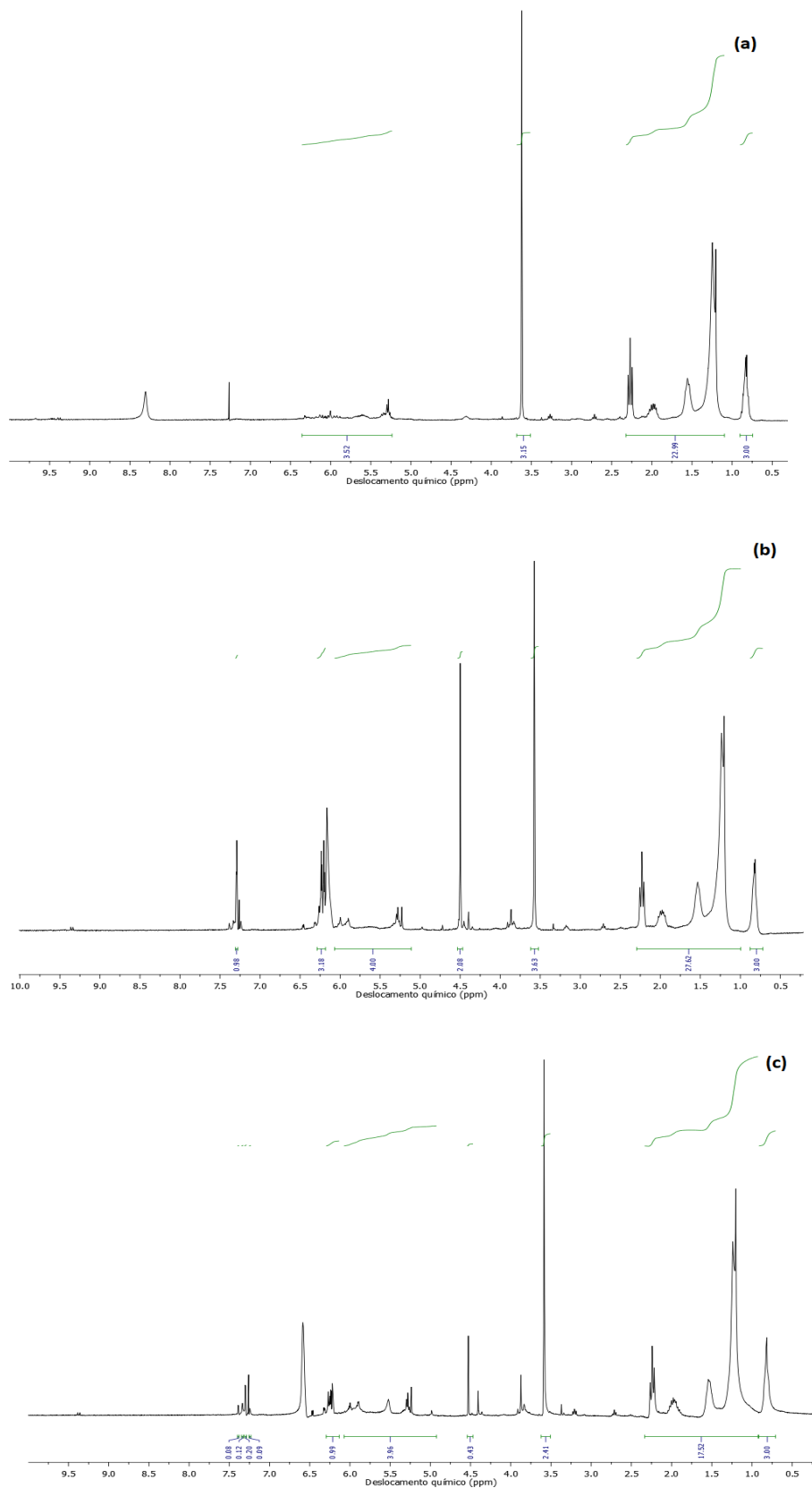
Fonte: Acervo pessoal

Figura 22 - Espectros obtidos a partir da polimerização de mistura de α -eleosteato de metila e álcool furfurílico, com ácido trifluoroacético 0,9M como catalisador. (a) 2 horas de reação, (b) 34 horas de reação, e (c) 58 horas de reação.



Fonte: Acervo pessoal

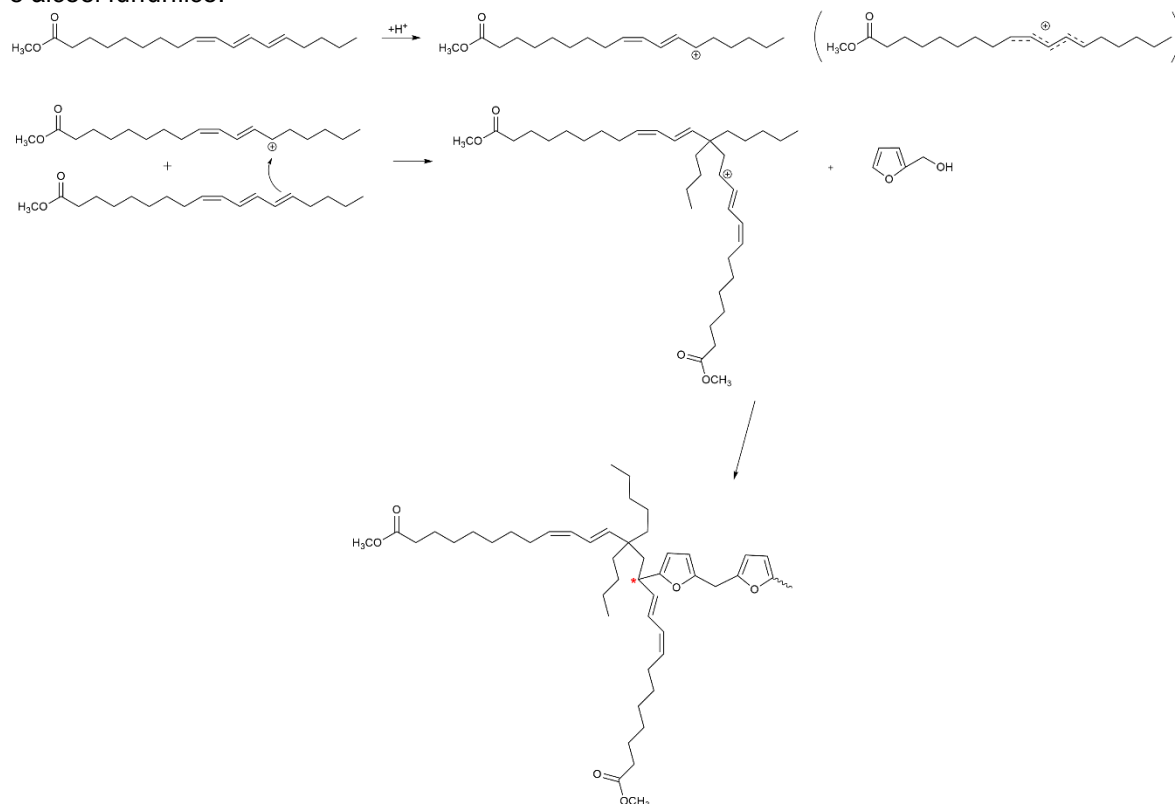
Figura 23 - Espectros obtidos a partir da polimerização de mistura de α -eleosteato de metila e álcool furfurílico, com ácido trifluoroacético 1,2M como catalisador. (a) 2 horas de reação, (b) 34 horas de reação, e (c) 58 horas de reação.



Em todos os casos, foi possível observar uma redução gradual dos sinais relativos as insaturações (5,0-6,5 ppm), o que foi um forte indicativo de que as duplas ligações foram consumidas e as moléculas foram incorporadas no polímero. Entretanto, mesmo após tempos maiores, notou-se a presença persistente de um multiplete próximo de 5,25 ppm, o que indica que a estrutura proposta por Madbouly e colaboradores (2014) (Figura 18) é mais próxima da realidade. Após 26 horas de reação, o álcool furfurílico foi adicionado, o que justificou o aparecimento de sinais em 4,44, dos prótons do CH₂ diretamente ligados à função hidroxila, 6,18 e 6,26, correspondentes aos prótons 3 e 4 do anel furano, e 7,30 do próton 5 do anel furano. Apesar da ocorrência de sobreposições dos sinais dos prótons do álcool furfurílico e dos oriundos das insaturações do α -eleoestearato de metila, foi possível verificar que as integrações dos sinais referentes aos hidrogênios do anel furano sofreram redução em função do tempo. Essa redução se deu de maneira proporcional à concentração do iniciador, indicando que a maior concentração de ácido trifluoroacético (1,2 M, Figura 23) possibilitou um maior consumo de monômeros em um mesmo intervalo de tempo.

Na Figura 24 apresentou-se um mecanismo possível para a polimerização do α -eleoestearato de metila seguida da adição de álcool furfurílico para a síntese de copolímeros.

Figura 24 - Mecanismo e estrutura propostos para a copolimerização de α -eleoestearato de metila e álcool furfurílico.



Fonte: Acervo pessoal.

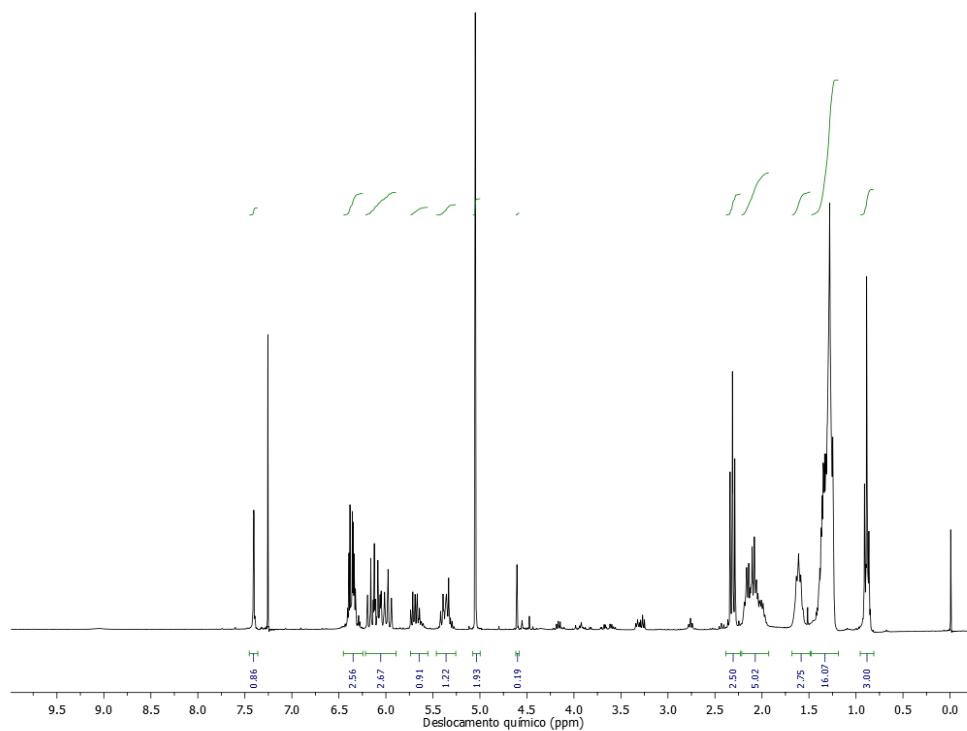
Considerando que, de fato, o copolímero estava sendo formado, esperava-se o aparecimento de sinais no espectro de RMN 1H relativos à incorporação de ambos monômeros na cadeia polimérica. No que diz respeito ao α -eleoestearato de metila, a única diferença que acompanhou o crescimento da cadeia polimérica nos espectros de RMN 1H foi relativa a menor quantidade de hidrogênios ligados a carbonos insaturados, o que de fato foi observado com o avanço da reação nos três casos. Para o álcool furfurílico, o hidrogênio da hidroxila infelizmente não gerou um pico claro no espectro, o que poderia ser um indicativo útil para monitorar o avanço da reação. Entretanto, à medida que os anéis furano foram incorporados à cadeia macromolecular, observou-se a redução do sinal referente ao hidrogênio do C5, o que se notou nos espectros em todas as concentrações de ácido. A única evidência espectral para a formação do copolímero ocorreu apenas para as concentrações de TFA de 0,9 M e 1,2 M, pelo aparecimento e aumento progressivo de um singlete em 5,24 ppm. É possível que esse sinal seja referente ao próton em destaque na Figura 24, que está consideravelmente mais desblindado que os prótons dos grupos CH_2 ligados à

hidroxila do álcool furfurílico de origem. Vale enfatizar que se trata de um sistema complexo, e que uma única técnica analítica foi insuficiente para elucidar todas as etapas do mecanismo de polimerização. Acreditou-se que os resultados foram promissores e capazes de contribuir com entendimento do sistema.

4.2.2 POLIMERIZAÇÃO DO α -ELEOESTEARATO DE FURFURILA COM ÁLCOOL FURFURÍLICO

Buchwalter (1985) observou que quando acetato de furfurila foi submetido à polimerização em meio ácido alternativamente ao álcool furfurílico, reações laterais como eterificação, eliminação de formaldeído e reações de abertura de anel não eram observadas, o que contribui significativamente para a formação do polímero pretendido.

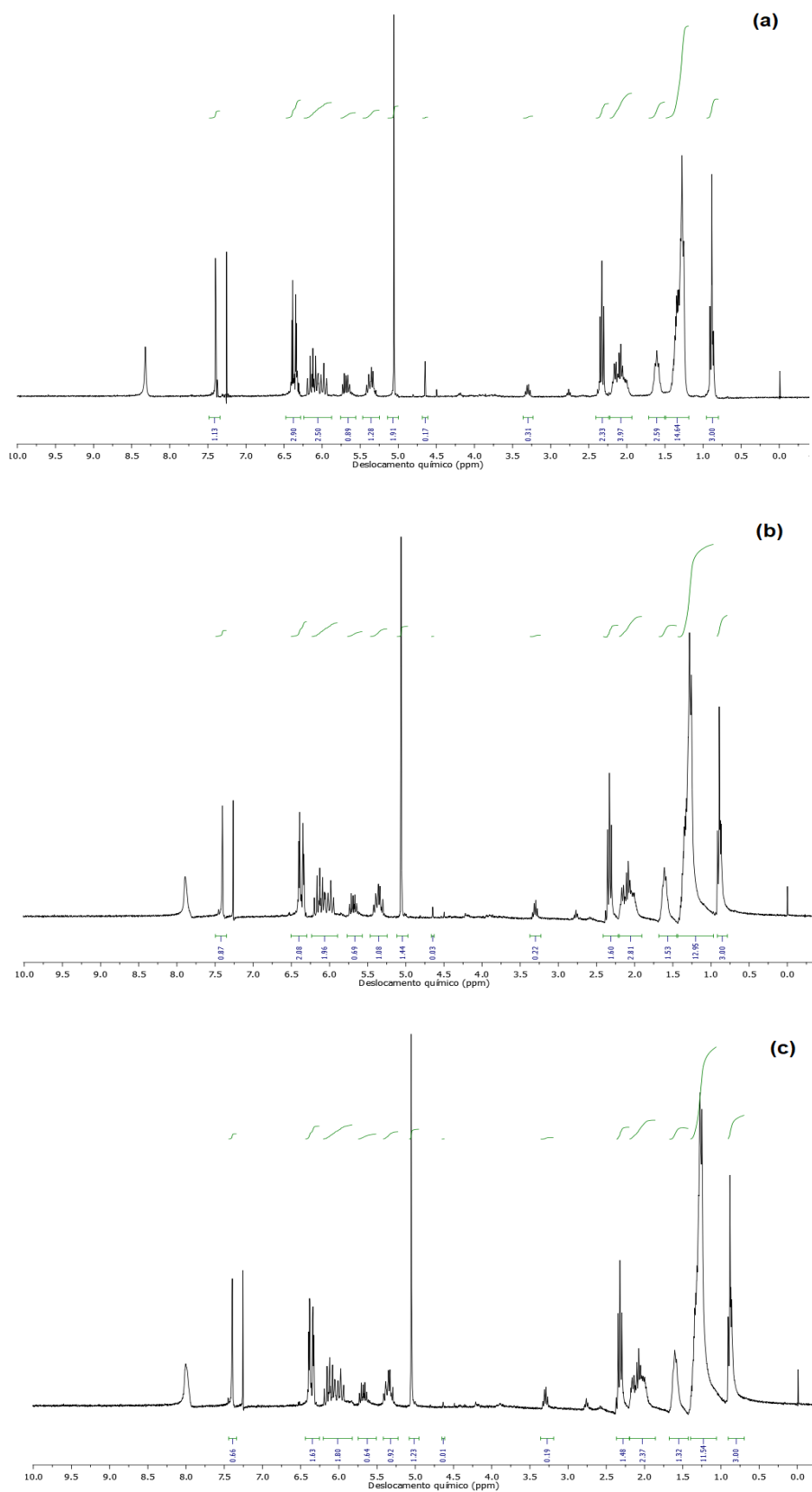
Sendo assim, a polimerização catiônica do α -eleoestearato de furfurila foi realizada para fins de comparação sob as condições descritas no item 3.4.2. A amostra inicial de α -eleoestearato de furfurila utilizada foi a mesma para as diferentes concentrações de TFA, e seu espectro de RMN ^1H foi adquirido anteriormente à adição do iniciador da reação (Figura 25). As atribuições dos sinais foram apresentadas na Figura 16 b.

Figura 25 - Espectro do α -eleoestearato de furfurila antes da adição do TFA.

Fonte: Acervo pessoal.

O avanço das três polymerizações em função do tempo foi apresentado nas Figuras 26 a 28. Embora espectros adicionais tenham sido adquiridos para outros tempos de reação, foram omitidos por não terem apresentado diferenças significativas.

Figura 26 - Espectros obtidos a partir da polimerização de α -eleoestearato de furfurila, com ácido trifluoroacético 0,6 M como catalisador. (a) 2 horas de reação, (b) 34 horas de reação, e (c) 58 horas de reação.



Fonte: Acervo pessoal

Figura 27 - Espectros obtidos a partir da polimerização de α -eleoestearato de furfurila, com ácido trifluoroacético 0,9 M como catalisador. (a) 2 horas de reação, (b) 34 horas de reação, e (c) 58 horas de reação.

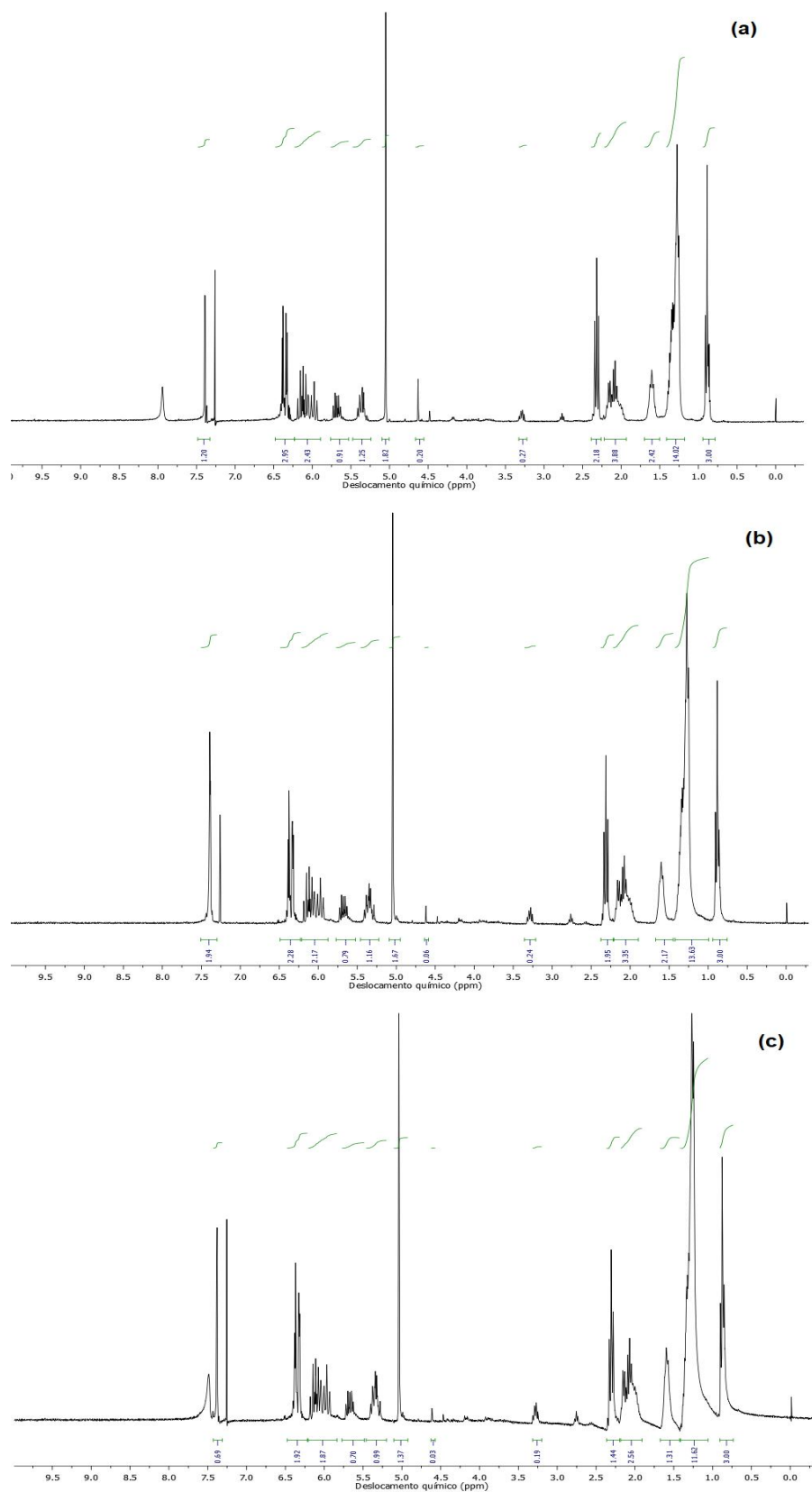
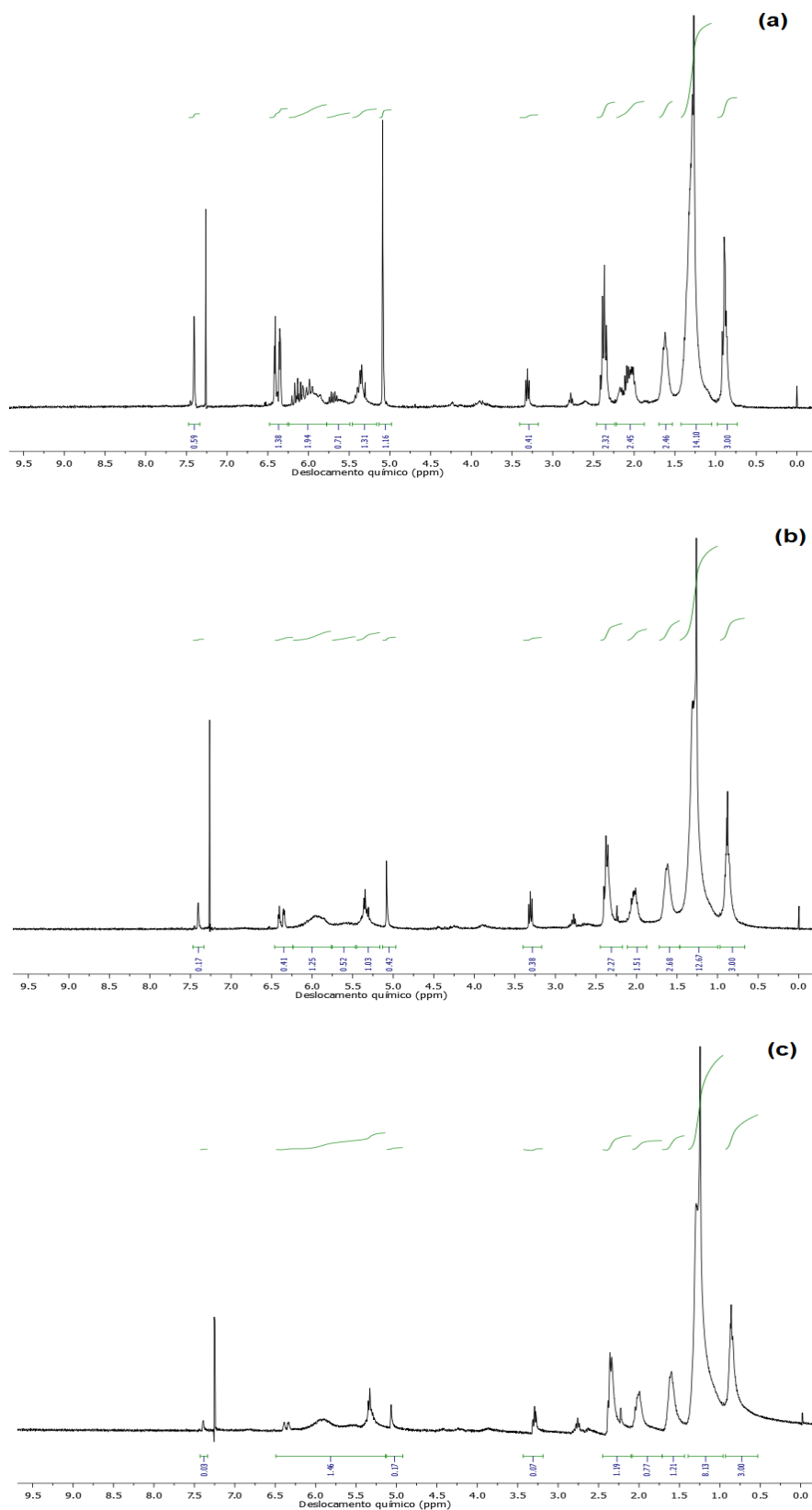


Figura 28 - Espectros obtidos a partir da polimerização de α -eleoestearato de furfurila, com ácido trifluoroacético 1,2 M como catalisador. (a) 2 horas de reação, (b) 34 horas de reação, e (c) 58 horas de reação.



Fonte: Acervo pessoal

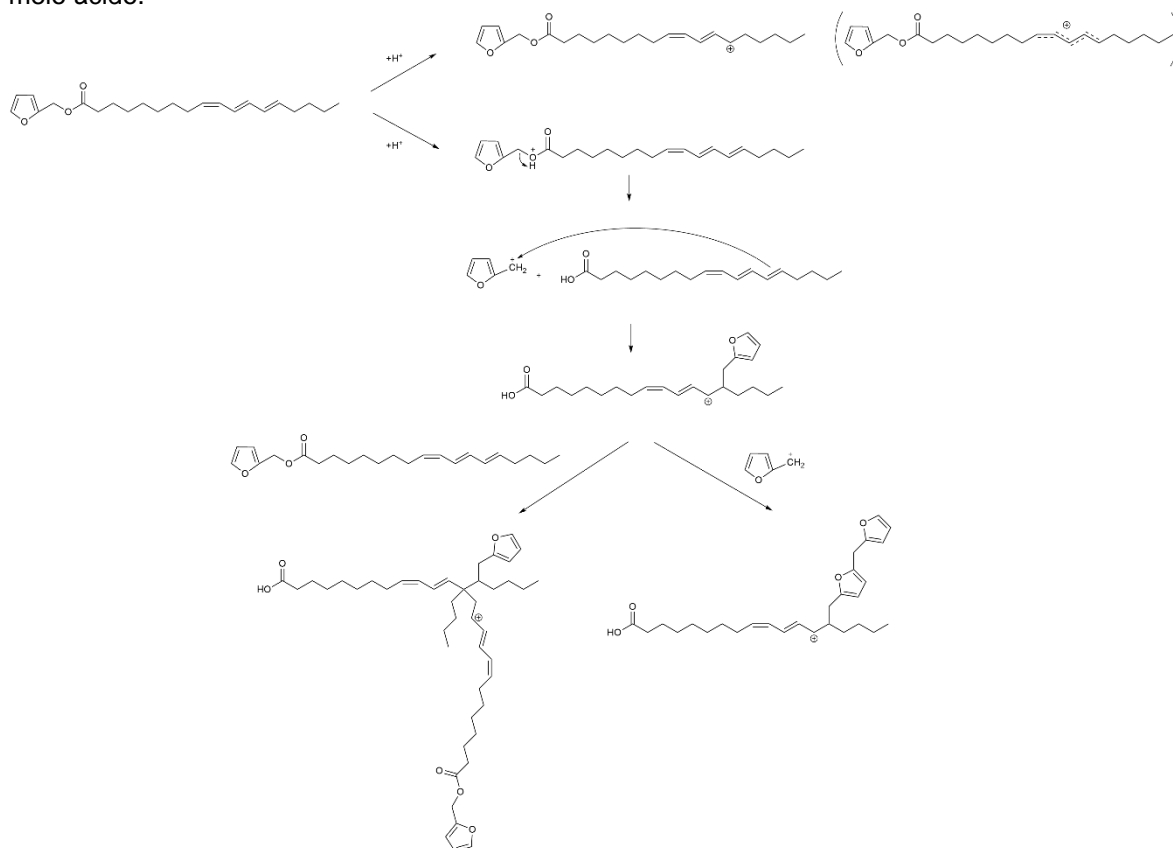
Como mencionado anteriormente, notou-se a presença de um pico persistente em 4,61 ppm no espectro do α -eleoestearato de furfurila, relativo aos prótons do $-\text{CH}_2$ diretamente ligados à função hidroxila do álcool furfurílico não reagido. Para as concentrações de 0,6 M e 0,9 M de TFA (Figuras 26 e 27, respectivamente) com o avanço da reação houve uma diminuição progressiva desse sinal, o que era esperado considerando a altíssima reatividade do álcool furfurílico em meio ácido. Esse resultado está de acordo com o avanço espectral apresentado no caso da polimerização da mistura de α -eleoestearato de metila e álcool furfurílico (Figuras 21 a 23).

Há discretas variações espectrais em função do avanço da reação para as concentrações menores de TFA. Entretanto, uma análise detalhada dos valores de integração dos sinais indicou uma redução significativa do número de prótons de carbonos insaturados. Para a concentração de TFA de 0,6 M (Figura 26) a integração da região compreendida entre 5,2 e 6,5 ppm foi igual a 8,85 após 2 horas de reação, considerando o valor de 3 para a integração do sinal em 0,89 ppm ($-\text{CH}_3$ ao final da sequência carbônica alifática do ácido graxo de origem). Este valor foi reduzido, respectivamente, a 5,89 e 4,62 após 34 e 58 horas de reação, indicando que a polimerização ocorreu nos potenciais sítios ativos do monômero. No caso da concentração de TFA de 0,9 M (Figura 27) a integração da região compreendida entre 5,2 e 6,5 ppm foi igual a 7,73 após 2 horas de reação, também considerando o valor de 3 para a integração do sinal em 0,89 ppm. Este valor foi reduzido, respectivamente, a 6,60 e 5,63 após 32 e 58 horas de reação. Estes resultados indicaram que o aumento da concentração de ácido, nesse caso, não favoreceu significativamente o avanço da polimerização, indicada pelo consumo das duplas ligações do ácido graxo.

Para a concentração de ácido de 1,2 M, logo após 2 horas de reação, o valor da integração dos sinais da região compreendida entre 5,2 e 6,5 ppm foi igual a 5,42. Após 36 e 58 horas, os valores foram reduzidos para 3,16 e 5,63, respectivamente. Ainda, observou-se um alargamento dos sinais do espectro, o que é típico de cadeias macromoleculares. De fato, o material contido nesse tubo foi o único entre os seis analisados que gelificou durante a realização dos experimentos, diminuindo a qualidade dos sinais produzidos por RMN.

Na Figura 29 apresentou-se um mecanismo possível para a polimerização do α -eleoestearato de furfurila para a síntese de polímeros.

Figura 29 - Possível mecanismo de reação para a polimerização de α -eleoestearato de furfurila em meio ácido.



Fonte: Acervo pessoal.

Nas condições testadas não foi possível detectar a presença de picos (RMN 1H) específicos que indicassem a formação preferencial das estruturas apresentadas na Figura 29. Foi possível que nas concentrações inferiores de TFA (0,6 M e 0,9 M) a reação tenha progredido de forma lenta, sendo possível apenas verificar a diminuição progressiva dos sinais dos prótons das insaturações. Ao contrário, a reação conduzida com 1,2 M de TFA aconteceu de forma abrupta, e a gelificação do material comprometeu a qualidade dos espectros. Como mencionado anteriormente, o presente trabalho buscou dar suporte a outros projetos em andamento, servindo como análise complementar àquelas conduzidas com os polímeros isolados em diferentes condições. Nesse sentido, embora de maneira superficial, foi possível avançar no conhecimento do comportamento, a

nível molecular, da etapa de crescimento das cadeias de copolímeros produzidos em presença de moléculas obtidas a partir de recursos renováveis.

5 CONCLUSÃO

Sabe-se que conforme o mundo progride e a qualidade de vida aumenta, mais conforto e comodidade são recursos de valor para todos os participantes de uma sociedade. Os conhecimentos adquiridos na área dos polímeros permitiram o desenvolvimento de diversos materiais que proporcionaram esses benefícios. Apesar desses novos materiais serem consumidos de maneira crescente, entende-se hoje que é necessário buscar uma maneira mais sustentável de produzi-los. Com vista nos esforços recentes dos setores de pesquisa e desenvolvimento pela busca por alternativas menos agressivas ao meio ambiente, os monômeros desenvolvidos a partir de recursos renováveis, como os óleos vegetais e os derivados furânicos, são uma ótima alternativa à atual situação da indústria polimérica, ainda, dependente de recursos fósseis.

O presente trabalho buscou enriquecer o entendimento das polimerizações de derivados do óleo de tungue e furano, para compreender melhor como esses polímeros podem ser formados. As reações foram conduzidas a temperatura ambiente, o que indica que se trata de processo de potencial baixo custo, e o avanço de diferentes condições experimentais foi monitorado por espectroscopia de ressonância magnética nuclear.

Depois de analisados os espectros, pôde-se dizer que de fato a poliadição catiônica, utilizando o ácido trifluoroacético como iniciador, do α -eleoestearato de metila com o álcool furfurílico ocorreu e gerou, provavelmente, um polímero que manteve as grandes cadeias de hidrocarbonetos além de incorporar os anéis furânicos. Esse sistema foi avaliado em relação a uma alternativa interessante, usando como monômero α -eleoestearato de furfurila. Nesse caso, há indícios de que a cadeia polimérica em crescimento pôde ser formada, incorporando os anéis furânicos gradualmente.

Em relação a concentração do iniciador, foi possível concluir que quanto mais ácido o meio, mais brusca é a reação do α -eleoestearato de metila com álcool furfurílico, fato confirmado pela alta reatividade do álcool furfurílico isolado em meio ácido. Entretanto para a polimerização do α -eleoestearato de furfurila a variação na concentração do iniciador não levou a grandes diferenças na velocidade da reação, pelo fato do grupo furânico estar incorporado na cadeia monomérica e pela

polimerização ocorrer mais intensamente nos sítios ativos gerados pelas insaturações.

Assim sendo, o avanço das reações foi confirmado pelos espectros indicando que condições mais amenas são potencialmente mais favoráveis para que um controle maior seja possível. Vale destacar que a técnica de ressonância magnética nuclear de próton (RMN ^1H), embora robusta, é insuficiente para que todas as etapas envolvidas sejam elucidadas. Entretanto, com o presente estudo foi possível avançar nos conhecimentos a respeito de diferenças entre os mecanismos dessas reações nos dois casos avaliados, o que significa um passo importante no desenvolvimento de copolímeros a partir de matérias-primas renováveis.

REFERÊNCIAS

- ACS GREEN CHEMISTRY INSTITUTE, 2018. What is Green Chemistry? Disponível em: <https://www.acs.org/content/acs/en/greenchemistry/what-is-green-chemistry.html>. Acesso em: 04 out. 2018.
- BARNES, D. K. A. *et al.* Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. **Philosophical Transactions of the Royal Society B**, [S.I.], v.364, p. 1985–1998, 2009. doi: 10.1098/rstb.2008.0205
- BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. Furan Derivatives and Furan Chemistry at the Service of Macromolecular Materials. *In*: BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**. Amsterdam: Elsevier, 2008. cap. 6, p. 115-152
- BELL, V. L. Polymerization of conjugated trienes. **Journal of Polymer Science Part A**, [S. I.], v. 2, n. 12, p. 5291-5303, 1964. doi: 10.1002/pol.1964.100021225
- BLOEMBERGEN, N.; PURCELL, E. M.; POUND, R. V. Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption. **Physical Review**, Cambridge, v. 73, n. 7, p. 679-712, 1948. doi: 10.1103/PhysRev.73.679
- BUCHWALTER, S. L. The Polymerization of Furfuryl Acetate in Acetonitrile. **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition**, New York, v. 23, n. 12, p. 2897-2911, 1985. doi: 10.1002/pol.1985.170231202
- CHOURA, M.; BELGACEM, N. M.; GANDINI, A. Acid-Catalyzed Polycondensation of Furfuryl Alcohol: Mechanisms of Chromophore Formation and Cross-Linking. **Macromolecules**, Saint Martin d'Hères, v. 29, n. 11, p. 3839-3850, 1996. doi: 10.1021/ma951522f
- CIARDELLI, F. *et al.* Plastics and bioplastics versus environment. *In*: CIARDELLI, F. *et al.*; **Polymers from fossil and renewable resources**. 1. ed., [S. I.], Springer, cap. 7, p. 161-167, 2019. doi: 10.1007/978-3-319-94434-0
- CODOU, A. *et al.* Non-isothermal Crystallization Kinetics of Biobased Poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate) Synthesized via the Direct Esterification Process. **Macromolecular Chemistry and Physics**, Weinheim, v. 215, n. 21, p. 2065–2074, 2014. doi: 10.1002/macp.201400316
- GANDINI, A. The irruption of polymers from renewable resources on the scene of macromolecular science and technology. **Green Chemistry**, [S.I.], v. 13, n. 5, p. 1061–1083, 2011. doi: 10.1039/C0GC00789G
- GANDINI, A.; LACERDA, T. M. From monomers to polymers from renewable resources: Recent advances. **Progress in Polymer Science**, [S.I.], v. 48, p. 1–39, 2015. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2014.11.002

GANDINI, A.; LACERDA, T. M. **Polymers from plant oils**. 2nd Ed. John Wiley & Sons and Scrivener Publishing, 2019, ISBN 9781119555797.

GANDINI, A.; LACERDA, T. M.; CARVALHO, A. J. F. A straightforward double coupling of furan moieties onto epoxidized triglycerides: synthesis of monomers based on two renewable resources. **Green Chemistry**, [S.l.], v.15, n. 6, p. 1514-1519, 2013. doi: 10.1039/C3GC40358K

GANDINI, A.; MITIAKOUDIS, A. Synthesis and Characterization of Furanic Polyamides. **Macromolecules**, Saint Martin d'Hères, v. 24, n. 4, p. 830-835, 1991. doi: 10.1021/ma00004a003

GEYER, R.; JAMBECK, J. R.; LAW, K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made. **Science Advances**, [S.l.], v. 3, n. 7, e1700782, 2017. Disponível em: < <http://advances.sciencemag.org/content/3/7/e1700782.full> >. Acesso em: 12 nov. 2018. doi: 10.1126/sciadv.1700782

GIL, A. C. Como elaborar projetos de pesquisa. 4. ed. São Paulo: **Atlas**, 2008.

KOLB, H. C.; FINN, M. G.; SHARPLESS, K. B. Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions. **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 40, n. 11, p. 2004-2021, 2001. doi: 10.1002/1521-3773(20010601)40:11<2004::AID-ANIE2004>3.0.CO;2-5

KUSEFOGLU, S. H. Poly-2-Vinylfuran, Synthesis, Characterization, and Diels-Alder Reaction with Maleic Anhydride. **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition**, Istanbul, v. 22, n. 10, p. 2551-2557, 1984. doi: 10.1002/pol.1984.170221022

LACERDA, T. M.; CARVALHO, A. J. F.; GANDINI, A. Two alternative approaches to the Diels–Alder polymerization of tung oil. **RSC Advances**, [S.l.], v. 4, n. 51, p. 26829 – 26837, 2014. doi: 10.1039/C4RA03416C

LI, F.; LAROCK, R. C. Thermosetting Polymers from Cationic Copolymerization of Tung Oil: Synthesis and Characterization. **Journal of Applied Polymer Science**, Ames, v. 78, n.5, p. 1044–1056, 2000. doi: 10.1002/1097-4628(20001031)78:5<1044::AID-APP130>3.0.CO;2-A

LI, F.; LAROCK, R. C. Synthesis, Structure and Properties of New Tung Oil-Styrene-Divinylbenzene Copolymers Prepared by Thermal Polymerization. **Biomacromolecules**, Ames, v. 4, n. 4, p. 1018-1025, 2003. doi: 10.1021/bm034049j

LLEVOT, A. *et al.* Renewability is not Enough: Recent Advances in the Sustainable Synthesis of Biomass-derived Monomers and Polymers. **Chemistry a European Journal**, Weinheim, v. 22, n. 33, p. 11510-11521, 2016. doi: 10.1002/chem.201602068

LLIGADAS, G. *et al.* Renewable polymeric materials from vegetable oils: a perspective. **Materials Today**, Tarragona, v. 16, n. 9, p. 337-343, 2013. doi: 10.1016/j.mattod.2013.08.016

MADBOULY, S. A. *et al.* Semi-interpenetrating polymer networks prepared from in situ cationic polymerization of bio-based tung oil with biodegradable polycaprolactone. **RSC Advances**, [S. l.], v. 4, n. 13, p. 6710-6718, 2014. doi: 10.1039/c3ra46773b

MISHRA, D. K. *et al.* Polymers From Renewable Resources. VII: Thermal Properties of the Semi-Interpenetrating Polymer Networks Composed of Castor Oil Polyurethanes and Cardanol-Furfural Resin. **Polymer Engineering & Science**, Orissa, v. 36, n. 8, p. 1047-1051, 1996. doi: 10.1002/pen.10493

MOSIEWICKI, M. A. *et al.* Polyurethanes From Tung Oil: Polymer Characterization and Composites. **Polymer Engineering & Science**, Mar del Plata, v. 49, n. 4, p. 685-692, 2009. doi: 10.1002/pen.21300

RANDALL, J. C. A review of high resolution liquid ¹³carbon nuclear magnetic resonance characterization of ethylene-based polymers. **Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews**, Texas, v. 29, n. 2-3, p. 201-317, 1989. doi: 10.1080/07366578908055172

SALIMON, J.; SALIH, N.; YOUSIF, E. Industrial development and applications of plant oils and their biobased oleochemicals. **Arabian Journal of Chemistry**, Bangi, v. 5, n. 2, p. 135–145, 2012. doi: j.arabjc.2010.08.007

SALLEO, A. *et al.* Microstructural Characterization and Charge Transport in Thin Films of Conjugated Polymers. **Advanced Materials**, [S.l.], v. 22, n. 34, p. 3812–3838, 2010. doi: 10.1002/adma.200903712

SAMADZADEH, M. *et al.* Tung oil: An autonomous repairing agent for self-healing epoxy coatings. **Progress in Organic Coatings**, Abadan, v. 70, n. 4, p. 383-387, 2011. doi: 10.1016/j.porgcoat.2010.08.017

SCOTT, J. L.; BUCHARD, A. Polymers from plants: biomass fixed carbon dioxide as a resource. *In*: LETCHER, T. M.; **Managing global warming**. 1. ed., Bath, Elsevier, cap. 17, p. 503-525, 2019. doi: 10.1016/b978-0-12-814104-5.00017-x

SEREMETA, D. C. H. *et al.* Análise Quantitativa do Óleo de Tungue (*Aleuritis fordii*) por Espectroscopia de RMN de ¹H. **Revista Virtual de Química**, Ponta Grossa, v. 7, n. 6, p. 1988-1997, 2015. Disponível em: <http://rvq-sub.sbgq.org.br/index.php/rvq/article/view/892/675>. Acesso em: 30 out. 2018.

SHARMA, S.; MALLUBHOTLA, S. Plastic waste management practices. *In*: RATHOURE, A. K.; **Zero Waste: Management practices for environmental sustainability**. 1. ed., [S.l.], CRC Press, cap. 7, 2019. doi: 10.1201/9780429059247-7

SIMON, J. *et al.* Semicrystalline dihydroxyacetone copolymers derived from glycerol. **Macromolecules**, [S. l.], v. 45, n. 23, p. 9275-9281, 2012. doi: 10.1021/ma302311h

SOUSA, A. F. *et al.* Biobased polyesters and other polymers from 2,5-furandicarboxylic acid: a tribute to furan excellency. **Polymer Chemistry**, Aveiro, v. 6, n. 33, p. 5961-5983, 2015. doi: 10.1039/C5PY00686D

STATISTA THE STATISTICS PORTAL, 2018. Global plastic production from 1950 to 2016 (in million metric tons)*. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/>. Acesso em: 04 dez. 2018.

STATISTA THE STATISTICS PORTAL, 2019. Production of major vegetable oils worldwide from 2012/2013 to 2018/2019, by type (in million metric tons). Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/263933/production-of-vegetable-oils-worldwide-since-2000/>. Acesso em: 24 nov. 2019.

STEMPFLE, F.; ORTMANN, P.; MECKING, S. Long-chain aliphatic polymers to bridge the gap between semicrystalline polyolefins and traditional polycondensates. **Chemical Reviews**, Konstanz, v. 116, n. 7, p. 4597-4641, 2016. doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00705

UNITED NATIONS, 01 nov. 2017. Goal 12: Ensure sustainable consumption and production patterns. Disponível em: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/sustainable-consumption-production/>. Acesso em: 17 Novembro 2018.

ZHU, Y.; ROMAIN, C.; WILLIAMS, C. K. Sustainable polymers from renewable resources. **Nature**, *online*, v. 540, p. 354-362, 2016. doi: 10.1038/nature21001

ZORNITTA, N. Tung (*Aleurites fordii*) – Avaliação do potencial energético do fruto e do biodiesel. **Novela e sociedade no Brasil**. Cascavel, PR: UNIOESTE, 2014. p. 51