

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

MARCELA MANTESE SANDER

**ESTUDO DA AÇÃO PLASTIFICANTE DE POLÍMERO OBTIDO A PARTIR DE ÁCIDO OLEICO, EM
MATRIZ DE POLIPROPILENO E POLIETILENO**

Porto Alegre, maio de 2010.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

MARCELA MANTESE SANDER

**ESTUDO DA AÇÃO PLASTIFICANTE DE POLÍMERO OBTIDO A PARTIR DE ÁCIDO OLEICO, EM
MATRIZ DE POLIPROPILENO E POLIETILENO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do Curso de Química Industrial, como requisito parcial para obtenção do grau de Químico Industrial.

Orientador: Profº Dr. Dimitrios Samios

Co-orientadora: Dr. Aline Nicolau

Porto Alegre, maio de 2010.

Agradecimentos

Ao Professor Dimitrios Samios, grande mestre, e de grande coração, pela oportunidade e pelos ensinamentos de trabalho e de vida.

À Dr. Aline Nicolau, pelo apoio e pelos conselhos que tanto agregaram a esse trabalho.

Ao pessoal do LINDIM, por me acolher de braços abertos e fazer dos meus dias na UFRGS muito mais felizes.

À Joyce Espíndola e à Quelen Reiznautt, pelas análises de RMN, sempre com muita qualidade.

Ao Rafael Guzatto e ao Otávio Bianchi, pela ajuda e treinamento na análise de DMTA.

Ao Renan Demori e, minha amiga querida, Eveline Bischoff, pela ajuda com as blendas e pelos treinamentos.

Ao Julio Vaghetti, pelas análises de DSC.

Aos professores e funcionários do Instituto de Química, pelo bom trabalho que fazem do nosso curso, um dos melhores do Brasil.

Ao meu marido Murilo, amor infinito, pelo incentivo, companheirismo e paciência, nestes 5 anos de curso.

Às amigas Helen, Priscila, Letícia, Caroline, Carla, Camilla, Thyara e Ariane, pelos bons momentos vividos, que tornaram esses anos inesquecíveis.

Sumário

1. Apresentação	5
2. Estado da Arte	7
2.1 Polímeros.....	7
2.2 Plastificantes	9
2.3 Óleos vegetais	10
2.4 Polímeros a partir de óleos vegetais	12
3. Situação Atual	14
3.1 Mercado	14
3.2 Saúde e meio ambiente	15
3.3 Lançamentos recentes	15
4. Objetivos	16
5. Proposta Tecnológica	17
6. Materiais e Métodos	18
6.1 Materiais	18
6.2 Blendas	19
6.3 Epoxidação do ácido oleico	19
6.4 Reação de polimerização	20
6.5 Mistura das blendas	21
6.6 Prensagem e injeção	22
6.7 Recozimento.....	22
6.8 Técnicas de caracterização.....	23
7. Resultados e discussões	26
7.1 Caracterização da estrutura química do ácido oleico epoxidado	26
7.2 Caracterização do polímero	28
7.3 Caracterização das blendas	31
8. Conclusão	37
9. Bibliografia	38

1. Apresentação

Uma das maiores descobertas feitas pelo homem, os polímeros, são materiais de origem natural ou sintética, formado por macromoléculas. São os materiais mais amplamente utilizados no mundo. Suas aplicações vão desde a indústria aeroespacial até brinquedos. Porém, nas últimas décadas, o impacto ambiental negativo destes materiais tem sido questionado, em função da obtenção por fontes não renováveis e seu descarte inadequado, que geram muitos problemas ambientais decorrentes da sua quase infinita durabilidade no meio ambiente.

Dentro deste contexto, pesquisas de novos materiais poliméricos a partir de fontes renováveis vêm crescendo juntamente com a pressão que da sociedade pela busca de materiais “ecologicamente corretos” ou “sustentáveis”, mesmo estas palavras não sendo adequadas, na maioria das vezes.

Uma linha de pesquisa que está em andamento no Laboratório de Instrumentação e Dinâmica Molecular, é a produção de materiais poliméricos na qual metil ésteres de ácidos graxos, constituintes do biodiesel, são utilizados como material de partida. O objetivo desta linha de pesquisa é investigar a viabilidade da produção de poliésteres e oligoésteres a partir de biodiesel e óleos vegetais epoxidados e caracterizar as suas propriedades químicas e físicas. Esses óleos são formados por diferentes ácidos graxos, os quais diferem entre si pelo tamanho da cadeia carbônica, número e orientação das ligações duplas. Nesses óleos os ácidos graxos mais abundantes são o oleico (18 carbonos, 1 insaturação), linoleico (18 carbonos, 2 insaturações) e o linolênico (18 carbonos, 3 insaturações). Recentemente apresentado em uma tese de doutorado, a síntese da obtenção de poliésteres e oligoésteres a partir do ácido oleico, mostrou-se uma alternativa eficiente para a obtenção de polímeros.⁽¹⁾

Este polímero, por si só, ainda não apresenta grandes aplicações na demanda atual da indústria. Porém, o uso deste como aditivo para outras resinas é uma aplicação que pode apresentar bons resultados em curto prazo.

Os aditivos utilizados na indústria do plástico têm como objetivo alterar propriedades específicas de um produto e melhorar suas características, ampliando assim, sua aplicabilidade. Entre os mais importantes estão os plastificantes, pois atuam como auxiliar de fluxo no processamento, aumentando a produtividade por máquina, e também como modificador das propriedades do produto final, melhorando a resistência mecânica.

Os plastificantes mais utilizados são os ftalatos, que vêm nos últimos anos ganhando destaque negativo nas pesquisas da área de saúde e meio ambiente, sendo apontado como possível agente carcinogênico e poluidor das águas. Esses ftalatos são utilizados principalmente em produtos a base de PVC (policloreto de vinila), PP (polipropileno) e PE (polietileno).

A busca por uma alternativa aos ftalatos é o objetivo principal de estudo deste trabalho. Dando continuidade à pesquisa de polímeros a partir de óleos vegetais, tem-se como objetivo central a investigação da ação plastificante do polímero de ácido oleico, principal ácido graxo de óleos como oliva e canola, em blendas com polipropileno e polietileno.

2. Estado da Arte

2.1 Polímeros

Polímeros são macromoléculas caracterizadas por seu tamanho, estrutura química e interações intra e intermoleculares. Possuem unidades químicas ligadas por ligações covalentes, repetidas regularmente ao longo da cadeia, denominadas *meros*. O número de meros na cadeia polimérica é denominado grau de polimerização. Na grande maioria dos polímeros industrializados, a massa molar se encontra entre 10^4 e 10^6 . Muitos deles são considerados materiais de engenharia. Atualmente os polímeros são utilizados em muitas aplicações industriais, nos mais diversos setores. Este fato se deve às excelentes propriedades físicas e químicas dos polímeros em geral, que somadas à facilidade de processamento e baixo custo, fazem dos mesmos materiais inigualáveis em muitas aplicações. ⁽²⁾

Dois dos polímeros mais amplamente utilizados são o polietileno (PE) e o polipropileno (PP), que são chamados de poliolefinas. O PE é um polímero constituído por longas cadeias do monômero eteno e pode ser classificado em diferentes categorias baseado em sua densidade e tipo de cadeia. As propriedades do PE dependem significativamente de variáveis como o tamanho e o tipo de cadeias, a estrutura cristalina e a massa molar. O principal fator que afeta a cristalinidade são as ramificações. Quanto menos ramificadas são as cadeias de PE, maior é a proporção da região cristalina. Já a massa molar influencia diretamente a processabilidade do PE. Quanto maior a massa molar, maior será a viscosidade da massa fundida, e conseqüentemente, haverá uma piora na processabilidade.

O PP é um polímero formado por unidades repetidas de propeno. Longas cadeias de monômeros são organizadas espacialmente em diferentes conformações, denominada taticidade. Para o PP três casos podem surgir:

- Isotático: quando o radical na unidade monomérica apresenta a mesma configuração, uma após a outra
- Sindiotático: quando o radical na unidade monomérica apresenta alternância na configuração
- Atático: quando o radical não apresenta ordem alguma, sendo configurados ao acaso.

A Figura 1 mostra as diferentes configurações possíveis para o PP. ⁽³⁾

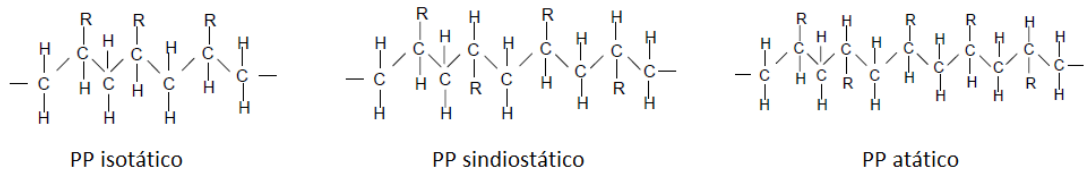


Figura 1: Diferentes conformações do PP, onde R= CH₃

A taticidade do PP influencia em características como densidade e ponto de fusão. Quanto mais organizado, maior a densidade e o ponto de fusão. Desta forma, o PP isotático tem maiores valores para ambas as características, sendo também altamente cristalino. A alta cristalinidade do polímero, associada ao impedimento estérico dos grupos metila, reduz a mobilidade molecular, produzindo uma excelente combinação de propriedades, como rigidez, dureza, resistência e processabilidade.

Na Figura 2 é mostrada a estrutura de um polímero semicristalino, onde a parte hachurada é a região cristalina, e entre elas há a região amorfa formada pelas dobras, ramificações e terminações de cadeias. ⁽⁴⁾ Este tipo de estrutura exemplifica ambas poliolefinas descritas.

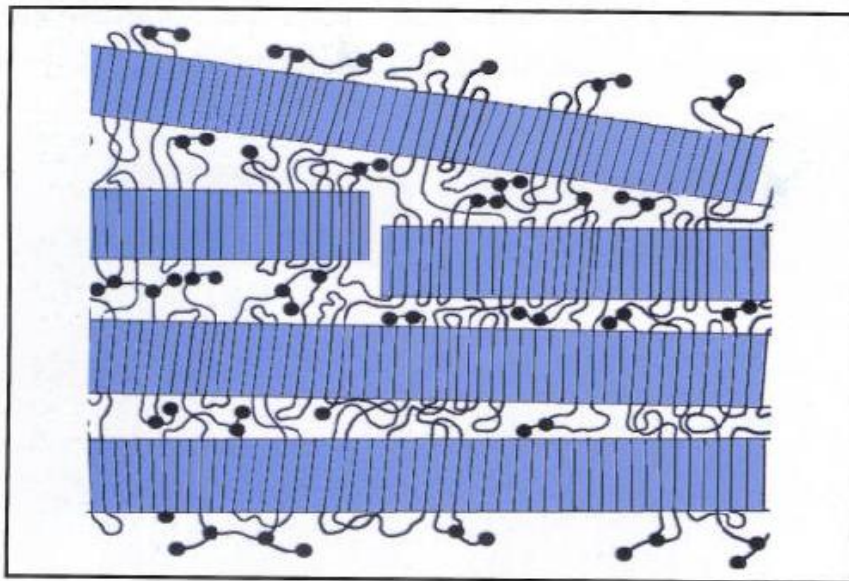


Figura 2: Estrutura de um polímero semicristalino.

A pesquisa de modificação das propriedades dos polímeros é um grande ramo da ciência, pois com o declínio de descobertas de novas obtenções de resinas, estas tiveram que ter suas aplicações ampliadas a fim de suprir todas as necessidades de mercado, através da ação de

aditivos, cargas, agentes de reforço, reações no estado sólido e modificadores de propriedades específicas.

O uso de aditivos visa modificar ou melhorar as propriedades dos polímeros.

Existem diversos aditivos para as mais diferentes aplicações. Para aumentar a vida útil de uma resina ou produto acabado são utilizados estabilizantes. Um exemplo destes aditivos são os antioxidantes, como BHT, que tem como função retardar ou suprimir as alterações que ocorrem em polímeros por reações químicas de oxidação, na presença do oxigênio do ar. Também são utilizados plastificantes, que são aditivos utilizados como auxiliar de fluxo no processamento e para diminuir a dureza de alguns polímeros, sem modificar sua estrutura.

O uso de aditivos é fundamental na indústria de resinas plásticas, pois com seu emprego muitas possibilidades de uso são ampliadas.

2.2 Plastificantes

Basicamente a ação do plastificante consiste em diminuir a intensidade da interação entre as moléculas do polímero. Estas interações, conhecidas como força de Van der Waals, conferem rigidez ao polímero. O plastificante diminui estas interações, reduzindo a atração intermolecular e por consequência aumentando a flexibilidade da cadeia polimérica e reduzindo a viscosidade do sistema, aumentando a mobilidade das macromoléculas. As propriedades do produto final, tais como dureza e flexibilidade, também são modificadas.

Os plastificantes utilizados na indústria são os ftalatos, adipatos, azelatos, triésteres, poliésteres (poliméricos), epoxidados e fosfatos. ⁽⁴⁾

Em poliolefinas os mais utilizados são ftalatos.

Os atributos de um bom plastificante são: ⁽⁴⁾

- Melhorar a flexibilidade e processamento dos polímeros, baixando a T_g ;
- Resinas de baixa massa molar;
- Diminuir a interação polímero-polímero, aumentando a mobilidade das macromoléculas;
- Deve ser incorporado à fase amorfa, sem modificar a estrutura e o tamanho da fase cristalina;

Os plastificantes são classificados quanto a sua interação com a matriz polimérica, em internos e externos. Os internos são parte inerente do plástico e fazem parte do produto, enquanto os externos não são ligados à cadeia do polímero por ligações primárias e sofrem perda por migração, evaporação e extração.

Para a escolha de um plastificante, alguns critérios devem ser avaliados, como:⁽⁴⁾

- Compatibilidade;
- Características de processabilidade;
- Propriedades mecânicas e elétricas, e estabilidade térmica do produto final;
- Resistência química, elétrica, à radiação, intempéries, sujeira e microorganismos;
- Efeitos reológicos;
- Toxicidade, e
- Análise de custos.

Dentre as diversas classes de plastificantes, os poliméricos têm grande vantagem sobre outros no que diz respeito à volatilidade e compatibilidade. O estudo destes aditivos vem crescendo nos últimos anos, principalmente com o uso de polímeros a base de fontes renováveis tais como óleos vegetais, que podem ser quimicamente tratados para produzir materiais que podem substituir derivados do petróleo. A motivação para a pesquisa de novos materiais produzidos a partir de fontes renováveis é a diminuição das reservas e gradual aumento do preço do petróleo. Além de serem menos agressivos ao meio ambiente. Uma das alternativas renováveis são os óleos vegetais e ácidos graxos.

2.3 Óleos vegetais

Os óleos vegetais são constituídos predominantemente de substâncias conhecidas como triglicerídeos (Figura 3). Os triglicerídeos são compostos de três ácidos graxos (ácidos carboxílicos de cadeia longa) ligados ao glicerol. Os ácidos graxos diferem entre si pelo tamanho da cadeia carbônica, número e orientação das ligações duplas. Os óleos vegetais mais comuns possuem de 14 a 22 carbonos e podem ser saturados ou insaturados, com 1 a 3 ligações insaturadas.⁽⁵⁾

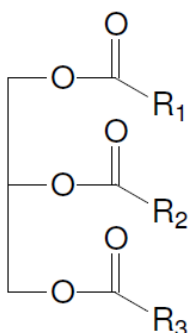


Figura 3: Estrutura química de um triglicerídeo (R1, R2 e R3 representam cadeias de ácidos graxos saturados ou insaturados).

Os principais ácidos graxos e suas respectivas estruturas químicas são apresentados na Tabela 1. ⁽⁵⁾

Tabela 1: Estrutura química dos principais ácidos graxos em óleos vegetais

Nome	(NC:ND)	Estrutura
Ácido palmítico	(16:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
Ácido palmitoleico	(16:1)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Ácido esteárico	(18:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
Ácido oleico	(18:1)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Ácido linoleico	(18:2)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Ácido linolênico	(18:3)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

NC= número de carbonos ND=número de duplas

O número de ligações duplas, apresentado na Tabela 1, tem importância para as reações de epoxidação do ácido graxo, pois as ligações duplas são epoxidadas na presença ácido fórmico gerado *in situ*, que será detalhada no capítulo 6.4. O grau de epoxidação e, conseqüentemente, a quantidade de ligações cruzadas geradas na reação de polimerização, vão depender do número de ligações duplas presentes no ácido graxo.

Na Tabela 2 é apresentada a composição de alguns óleos vegetais de acordo com a porcentagem dos ácidos graxos. ⁽⁵⁾

Tabela 2: Composição química de alguns óleos vegetais em porcentagem de ácido graxo

Ácido graxo	soja	girassol	linhaça	oliva	canola
Ácido palmítico	11,0	6,0	5,0	13,7	4,1
Ácido esteárico	4,0	4,0	4,0	2,5	1,8
Ácido oleico	23,4	42,0	22,0	71,1	60,9
Ácido linoleico	53,3	47,0	17,0	10,0	21,0
Ácido linolênico	7,8	1,0	52,0	0,6	8,8

Além da utilização na indústria alimentícia, os óleos vegetais também encontram espaço no uso em tintas, plastificantes, lubrificantes e agroquímicos.

2.4 Polímeros a partir de óleos vegetais

Recentemente, o uso de fontes renováveis como matéria prima para os mais diferentes materiais tem sido revitalizado em função das questões ambientais. Estes materiais são chamados de biopolímeros.

Os óleos vegetais são as mais importantes fontes de matéria prima para estes polímeros. Os biopolímeros obtidos a partir de óleos triglicéridos têm muitas vantagens quando comparados aos polímeros obtidos a partir do petróleo, como a degradabilidade e o preço, em alguns casos. O apelo comercial destes polímeros também pode ser citado, tendo em vista que a consciência ecológica tem sido o diferencial de grandes indústrias nos lançamentos de novos produtos ou conceitos no mercado.

O ciclo de vida destes biopolímeros pode ser analisado conforme a Figura 4.⁽⁵⁾

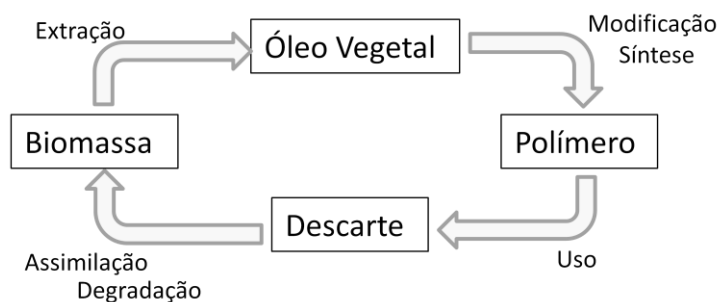


Figura 4: Ciclo de vida do biopolímero obtidos a partir de óleos vegetais.

O uso de óleos vegetais na preparação de polímeros tem sido registrado desde o início do século 19, na formulação de tintas. Mas nos últimos quinze anos, os óleos vegetais têm encontrado uso nas mais diferentes aplicações. Alguns tipos de polímeros preparados a partir destes óleos são os óleos oxipolimerizados, poliésteres, poliuretanas, poliamidas, resinas acrílicas, resinas epóxi e poliesteramidas.

Óleos epoxidados são os mais importantes plastificantes e estabilizantes para PVC e poliolefinas. Ácidos graxos di e tri insaturados e seus ésteres podem ser convertidos a epóxi derivados em reações de oxidação. ⁽⁴⁾ A reação ocorre na ligação dupla do ácido graxo. O ácido oléico é epoxidado à ácido 9,10-epoxiesteárico na presença de ácido peracético. Reações de epoxidação enzimática também foram estudadas por Uyama et al. ⁽⁶⁾

Os óleos epoxidados podem ser usados para a obtenção de vários polímeros aproveitando a reação do hidrogênio ativo na presença de álcool, amina ou ácido carboxílico. Polímeros termorrígidos também podem ser obtidos pela cura dos ácidos graxos epoxidados com anidridos na presença de aminas terciárias. ⁽⁷⁾ A obtenção de oligoésteres e poliésteres por essa rota vêm sendo muito estudada nos últimos anos, utilizando principalmente óleos naturais e biodiesel. ⁽⁸⁾

Copolímeros obtidos com monômeros renováveis e não renováveis também foram estudados. Larock *et al* estudou a copolimerização catiônica de óleo de soja com estireno e divinilbenzeno, obtendo desde elastômeros leves até termorrígidos, dependendo da estequiometria da reação. ⁽⁹⁾ O mesmo grupo também estudou a copolimerização do óleo de soja com estireno e norboneno, resultando em polímeros de boas propriedades mecânicas e estabilidade térmica.

3. Situação Atual

3.1 Mercado

O consumo aparente de resinas poliolefinicas, no Brasil, cresceu 63% de 1998 para 2008, chegando a mais de 5.000 mil toneladas, sendo o oitavo colocado mundial. A produção anual mundial ultrapassou as 150 milhões toneladas em 2005. Com o crescimento constante do consumo de plástico, também cresce a demanda por aditivos. Os plastificantes fazem parte dos três aditivos mais consumidos na indústria do plástico mundial. ⁽⁴⁾ Sua aplicação vai desde a indústria automotiva até produtos hospitalares e vem crescendo nas últimas décadas. Em 2004, o mercado de plastificantes faturou US\$ 8 milhões em todo o mundo. ⁽¹⁰⁾

Nos últimos anos, o mercado de plásticos de engenharia ter penetrado em mercados dominados por metais e cresce a uma taxa de 5,09% ao ano. ⁽¹⁰⁾

A utilização contínua e o crescimento do uso plásticos dependem do desenvolvimento de materiais com propriedades confiáveis que podem ser utilizados e produzidos de forma eficiente e econômica. Em função das quase ilimitadas estruturas de polímeros e formulações que podem ser concebidas, o campo de plásticos é continuamente marcado com inovações técnicas, principalmente na área de aditivos e reação no estado sólido, que tem como objetivos desenvolver novos produtos e utilizações para os “velhos conhecidos” plásticos.

Na área de aditivos, em função das restrições de mercado, os plastificantes vêm sendo largamente estudados. A Arkema, empresa americana de insumos químicos, possui uma gama de aditivos para indústria de plástico e em novembro de 2008 lançou uma linha de aditivos, como modificadores de impacto e plastificantes, específicos para polímeros biodegradáveis. Esses aditivos têm por objetivo melhorar a processabilidade e características de produto final em processos de injeção e calandragem. ⁽¹¹⁾

A empresa americana HallStar anunciou em junho de 2009 o lançamento de uma alternativa aos ftalatos. Os lançamentos compreendem um oligômero de baixa massa molar e cadeias longas e um plastificante monomérico com excelente funcionalidade, ambos para uso em PVC e borracha nitrílica. A empresa também anunciou produtos para biopolímeros, como poli-(ácido)-lático (PLA). São os chamados ésteres “verdes”, que têm função de modificador de impacto e auxiliar de fluxo no processamento. ⁽¹²⁾

3.2 Saúde e meio ambiente

Nos últimos anos, o uso de alguns plastificantes vem sendo abolido em muitos países, em função da sua toxicidade, principalmente em brinquedos e utilidades domésticas. Os ftalatos, por exemplo, vêm sendo apontados como grandes vilões, classificados como “*prováveis carcinogênicos humanos*”, segundo o Departamento de Saúde e Serviço dos Estados Unidos.⁽¹³⁾

Em 1999, a União Europeia emitiu um banimento emergencial do emprego de certos ftalatos em brinquedos feitos para crianças com menos de três anos de idade. Recentemente foi novamente renovado e expandido.⁽¹³⁾

Pesquisas canadenses já apontaram a presença de plastificantes ftálicos, que migraram de produtos de PVC, em leite materno humano, sangue e urina, bem como poeira domiciliar, neve e lodo de esgoto. Em 2006, o DEHP, di(2-etilexil)ftalato, foi classificado pela Comissão Europeia de Meio Ambiente como o principal contaminante orgânico das águas.⁽¹⁴⁾

3.3 Lançamentos recentes

Os biopolímeros já deixaram a bancada das universidades para as plantas industriais e para as sacolas dos consumidores. No ano de 2009 a Bunge, empresa alimentícia, lançou no Brasil uma embalagem feita de resina biodegradável proveniente de fontes renováveis. A multinacional alega ser a primeira desse tipo no mercado brasileiro de alimentos industrializados. A embalagem do creme vegetal é de ácido poliláctico (PLA), produzido a partir do amido de milho.⁽¹⁴⁾

Recentemente, em abril de 2010, a Coca Cola lançou a PlantBottle, a primeira garrafa PET feita parcialmente de material de origem vegetal. A garrafa tem na sua formulação um dos monômeros, o monoetileglicol, obtido a partir da cana de açúcar. O outro monômero deste copolímero, o ácido tereftálico, ainda é obtido a partir de insumos petroquímicos. Dessa forma, 27% da formulação desta embalagem, tem origem biorrenovável.⁽¹⁵⁾

No segundo semestre de 2010 está prevista a inauguração da primeira planta de PE produzido a partir de fonte renovável. A Braskem está construindo na unidade no Pólo Petroquímico de Triunfo, no Rio Grande do Sul, uma planta que produzirá a resina a partir do eteno proveniente da desidratação do álcool da cana de açúcar.

4. Objetivos

Objetivo geral

Estudar a ação plastificante do polímero obtido a partir de ácido oleico em blendas com polietileno e polipropileno.

Objetivos específicos

- Epoxidação do ácido oleico com alta conversão e seletividade.
- Caracterização da estrutura química do produto obtido na epoxidação pelas técnicas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C .
- Polimerização do ácido oleico epoxidado (AOE) usando o anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico em presença de trietilamina.
- Caracterização da estrutura química do polímero de AOE, por RMN de ^1H e ^{13}C e Espectroscopia no Infravermelho (FTIR), e medida da massa molar média por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).
- Obtenção das blendas de polipropileno (PP) e polietileno (PE) com polímero sintetizado.
- Determinação do comportamento térmico e da cristalinidade das blendas através da técnica de Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC).
- Avaliação da morfologia e cristalinidade das blendas através da técnica de Difração de Raios-X.
- Avaliação das propriedades mecânicas das blendas pelos dados de processamento e pela Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA).

5. Proposta Tecnológica

Cada vez mais os consumidores buscam produtos que agredam menos a natureza, procurando em suas embalagens palavras chaves, como “verde” ou “reciclável”. Dessa forma, as empresas de todos os setores estão investindo alto no desenvolvimento de produtos produzidos a partir de fontes renováveis. Para suprir esta demanda, mais pesquisas devem ser desenvolvidas neste campo de múltiplas possibilidades. Muitos polímeros de fontes renováveis já foram lançados no mercado, e muitos mais ainda estão por vir. Juntamente outros ramos deverão crescer, como é o caso dos aditivos, uma vez que os polímeros carecem deles para melhorar suas propriedades, aumentar a produtividade e diminuir custos.

Polímeros de fontes renováveis, quando utilizados como produto final, só mantém sua característica de degradabilidade se todos os aditivos utilizados em sua formulação também sejam biodegradáveis.

A proposta central deste trabalho é verificar a propriedade plastificante do polímero obtido a partir do ácido oleico epoxidado em PE e PP. Já é sabido que este polímero é biodegradável, então poderia ser esta uma alternativa viável para substituir plastificantes, em polímeros biodegradáveis ou não. Da mesma forma, muitos plastificantes utilizados na indústria estão tendo seu uso impedido em função de toxicidade e propriedades negativas em relação ao meio ambiente. Sendo assim, este estudo pode levar a resultados de impacto relevante para área de polímeros e ambiental.

Por tratar-se de produto polimérico com origem em produtos biorrenováveis, faz-se necessária a avaliação das suas propriedades nos diferentes ramos tecnológicos de polímeros. A avaliação teórica da estrutura química demonstra uma provável capacidade de interação com produtos poliolefinicos e isto constitui a necessidade de comprovação experimental.

Haverá um grande impacto caso constata-se a interação, que pode resultar em propriedades plastificantes ou compatibilizantes das blendas a serem estudadas neste trabalho.

6. Materiais e Métodos

6.1 Materiais

6.1.1 Ácido Oleico

O ácido oleico (AO) ou ácido (9Z)-octadecenóico é um ácido graxo de cadeia longa possuindo dezoito carbonos e uma insaturação cis entre os carbonos 9 e 10 (Figura 5). Trata se de um líquido viscoso de cor amarelada. No presente trabalho foi utilizado o ácido oleico PA da marca Synth.

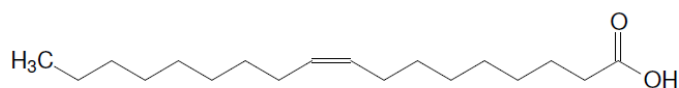


Figura 5: Estrutura química do ácido oleico.

6.1.2 Ácido Oleico Epoxidado

O ácido oleico epoxidado (AOE) utilizado neste trabalho foi sintetizado de acordo com o tópico 6.3. Trata-se de um sólido de cor branco-amarelado. Possui dezoito carbonos e um anel oxirânico entre os carbonos 9 e 10 (Figura 6).

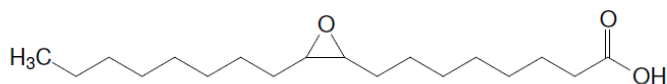


Figura 6: Estrutura química do ácido oleico epoxidado

6.1.3 Anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico

O anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico (CH) apresenta-se na forma de um sólido de cor branca. Neste trabalho foi utilizado o anidrido da marca Across com 99% de pureza. Na Figura 7 está apresenta a estrutura química deste reagente

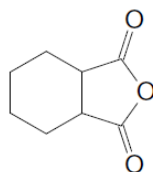


Figura 7: Estrutura química do anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico

6.1.4 Trietilamina

No presente trabalho foi utilizada a trietilamina (TEA) da marca Merck com 99% de pureza. A Figura 8 apresenta a estrutura química da trietilamina

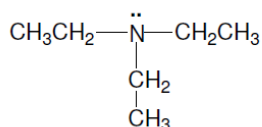


Figura 8: Estrutura química da trietilamina

6.2 Blendas

Para a verificação da ação plastificante do polímero produzido utilizou-se polímeros comerciais como matriz das blendas. Os polímeros utilizados foram polietileno e polipropileno.

6.2.1 Polietileno

O polietileno utilizado foi da Braskem, do *grade* HC 7260 LS, que é um polietileno de alta densidade indicado para uso em embalagens sopradas. A resina tem índice de fluidez 8,0 g/10 min e tem em sua formulação um aditivo anti-UV.

6.2.2 Polipropileno

O polipropileno utilizado foi cedido pela Braskem, do *grade* H 301, que é um PP homopolímero isotático, utilizado em embalagens, com índice de fluidez 10 g/10 min.

6.2.3 Acetato de etila

Para a mistura das blendas, faz-se necessária a solubilização do polímero sintetizado. Para tanto, usou-se acetato de etila PA, da Nuclear, com 99,5 % de pureza.

6.3 Epoxidação do ácido oleico

A reação de epoxidação do ácido oleico, foi realizada com ácido perfórmico gerado *in situ*, usando tolueno para minimizar a abertura do anel. ⁽¹⁷⁻¹⁸⁾ A razão molar de peróxido de hidrogênio 30% /ácido fórmico/duplas ligações foi de 20/2/1. Para cada 15 g de ácido oleico, 90 mL de tolueno foram utilizados. Em um balão tritubulado de 500 mL foram adicionados o ácido oleico, o ácido fórmico e o tolueno. Sob refluxo, agitação constante e temperatura ambiente o peróxido de hidrogênio foi adicionado gota a gota, através de um funil de adição, ao balão reacional. Um esquema exemplificando a reação é mostrado na figura 9. Ao término da adição, a temperatura foi elevada até 80°C. Ainda sob refluxo e agitação constante a reação

foi conduzida por mais 2 h e 30 min. Transcorrido esse tempo, o aquecimento foi desligado e 50 mL de bissulfito de sódio 10% foram colocados no balão para eliminar traços de peróxido de hidrogênio não reagidos. O sistema ficou sob agitação por mais 10-15 minutos. Em seguida, a mistura foi transferida para um funil de adição. A fase inferior (aquosa) foi desprezada e a fase orgânica (contendo o epóxido) foi lavada com água destilada por quatro vezes. Posteriormente, a mistura foi transferida para um balão limpo e sulfato de sódio anidro foi adicionado. Após 24 horas, o secante foi filtrado e o epóxido concentrado num evaporador rotatório sob vácuo.

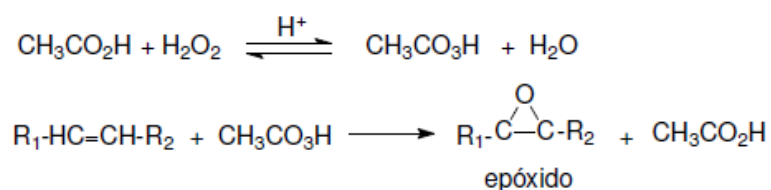


Figura 9: Esquema exemplificando a reação de epoxidação por ácido peracético.

6.4 Reação de polimerização

O polímero foi preparado através da reação do ácido oleico epoxidado (AOE) com o anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico (CH) e trietilamina (TEA) como iniciador da reação. A composição do polímero, em termos de fração molar (x) dos reagentes é $x_{\text{AOE}}=0,5$, $x_{\text{CH}}=0,5$ e $x_{\text{TEA}}= 8,5 \cdot 10^{-3}$.⁽¹⁹⁻²⁰⁾ Em um balão monotubulado de 50 mL, acoplado a um condensador de refluxo e sob agitação magnética, foram colocadas quantidades apropriadas dos reagentes. A reação foi realizada a 165°C durante 3 h e 30 min. Um esquema exemplificando a reação é mostrado na figura 10⁽¹⁾.

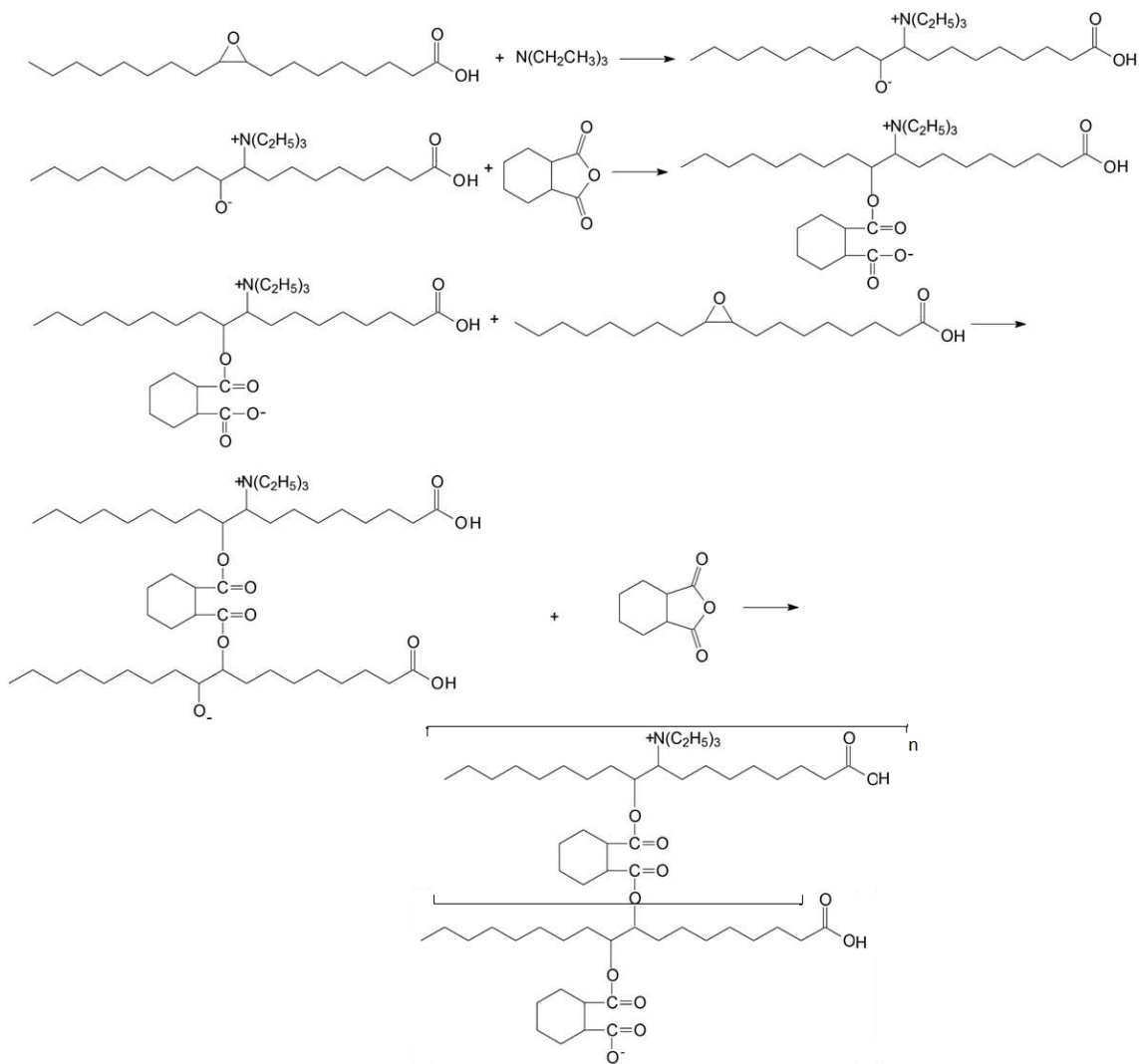


Figura 10: Esquema da reação de polimerização.

6.5 Mistura das blendas

Para a confecção das blendas do polímero sintetizado com as resinas comerciais, foi utilizado o equipamento Haake Reomix 600p, que possui uma câmara de mistura com dois corrotores. As blendas de ambas as resinas tiveram adição do polímero sintetizado nas concentrações de 1, 3 e 5 %, além das resinas processadas puras, que foram utilizadas como “branco” nas análises de caracterização. A câmara foi utilizada com temperatura de 160 °C para PE e 190 °C para PP. Todas as misturas foram feitas com tempo de 10 minutos e rotação de 40 rpm. As variações de torque foram anotadas.

A adição do polímero sintetizado foi feita na forma de solução em acetato de etila (ponto de ebulição = 77 °C), pois na sua forma original o polímero é bastante viscoso e

pegajoso. Como a câmara de mistura está aquecida, quando o polímero em solução é adicionado, rapidamente o solvente, que é bastante volátil, evapora, deixando somente o soluto na mistura.

6.6 Prensagem e injeção

Para realizar a caracterização das blendas, fez-se necessário a injeção de corpos de prova adequados a cada técnica. Porém, antes da injeção, fez-se necessário a prensagem da massa disforme que saía da câmara de mistura.

A prensagem foi feita na prensa Carver Série Monach, modelo 3710. A massa foi colocada dentro de um filme não aderente e resistente ao calor, aquecida sem pressão por 5 minutos, até amolecimento e posterior prensagem, por 30 segundos. As placas prensadas foram cortadas manualmente em pequenos pedaços para a injeção, que foi feita na injetora Haake Minijet II, da Thermo Scientific. As condições de prensagem utilizadas para foram semelhantes para as diferentes blendas, variando somente a temperatura de injeção. A temperatura para a blenda com PE foi de 160 °C, e para a blenda com PP de 210 °C. As condições utilizadas foram: injeção com 280 bar de pressão por 4 segundos, recalque com tempo de 8 segundos e pressão de 500 bar, e resfriamento de 4 segundos. Os corpos de prova foram prensados na forma de barra de 57 mm de comprimento, 12 mm de largura, e 3,2 mm de espessura.

6.7 Recozimento

A fim de apagar a história térmica das amostras e obter, desta forma, resultados mais confiáveis, foi realizado o recozimento as amostras. Esta técnica é também conhecida como *“thermal anealing”*.

As amostras foram aquecidas na estufa até temperatura próxima do amolecimento, e mantidas nesta temperatura por trinta minutos. Após, foram resfriadas lentamente até a temperatura ambiente, pela redução gradual da temperatura da estufa.

As temperaturas máximas utilizadas no recozimento das blendas de PE e PP foram, respectivamente, 120 °C e 150 °C.

6.8 Técnicas de caracterização

6.8.1 Ressonância nuclear magnética

As análises de ressonância nuclear magnética foram realizadas em um equipamento Varian modelo Inova-300 MHz. Todas as amostras foram preparadas em CDCl_3 . A posição de um dado deslocamento químico (δ), expresso em partes por milhão, foi medida com referência ao pico do tetrametilsilano (TMS, $\delta=0$ ppm). Para as análises de RMN ^1H 20 mg de amostra foram dissolvidas em 1 mL de CDCl_3 , enquanto para as de RMN ^{13}C , 100 mg de amostra foram utilizadas.

6.8.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

As análises foram realizadas em um equipamento da marca Shimadzu-FTIR-8300, usando cristal de NaCl. Os espectros foram obtidos por medidas de transmitância, na faixa de $4000\text{-}450\text{ cm}^{-1}$, com 32 varreduras.

6.8.3 Calorimetria exploratória diferencial

As amostras foram analisadas num calorímetro diferencial de varredura DSC 2920-TA Instruments. Para avaliar o comportamento térmico do polímero, aproximadamente, 5 mg de amostra foram pesadas em uma cápsula de alumínio apropriada. A faixa de temperatura utilizada variou de -80°C a 200°C a $20^\circ/\text{min}$.

Já para a avaliação do comportamento térmico das blendas, foram utilizadas aproximadamente 20 mg de amostra, variando a temperatura de 30 a 180°C para blendas de PE, e de 30 a 200°C para as blendas de PP. Ambas as análises foram conduzidas no mesmo procedimento: primeiro aquecimento a taxa de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ até temperatura máxima e isoterma de 2 minutos, procedendo resfriamento até 30°C com taxa de $40^\circ\text{C min}^{-1}$, e posterior aquecimento a taxa de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, novamente até temperatura máxima.

O primeiro aquecimento foi realizado para apagar a história térmica das blendas, sendo as medidas de temperatura e entalpia de fusão, tomadas no segundo aquecimento.

Foi calculada a fração cristalina das blendas, através dos dados de calor de fusão (ΔH_f), segundo a Equação 1:

$$X_c (\%) = [\Delta H_f (\text{experimental}) / \Delta H_f (100\% \text{ cristalino})] * 100 \quad (1)$$

Sendo que para o PE o valor de $\Delta H_f = 286\text{ J/g}$ e para o PP $\Delta H_f = 209\text{ J/g}$.

6.8.4 Difração de raios-X

A técnica de difração de raios-X foi utilizada para calcular a cristalinidade das blendas. O equipamento utilizado é da marca Siemens, modelo Diffraktometer D5000.

A utilização de difração de raios X para determinar o grau de cristalinidade de polímeros foi intensivamente estudada durante a década de 1960, principalmente através de trabalhos de Ruland, Farrow e Wakelin.⁽²¹⁾

A cristalinidade foi calculada pela relação de áreas entre a área cristalina (picos) e do halo amorfo, pela Equação 2:

$$\%C = [I_c / (I_c + I_a)] * 100 \quad (2)$$

Onde:

- %C é a fração cristalina
- I_c é o resultado da integração dos picos de difração
- I_a é o resultado da integração do halo amorfo

Para os dados de integração dos picos, cálculo e integração do halo, foi utilizado o programa Origin 7.0. A área do halo amorfo foi separada da área dos picos cristalinos, com a ajuda do software, pela mudança de linha de base. A soma das duas áreas (integrals) corresponde ao material como um todo.

6.8.5 Análise térmica dinâmico-mecânica

A análise térmica dinâmico-mecânica, DMTA, é uma técnica de caracterização de polímeros através da detecção dos processos de relaxação, tanto macroscópico quanto molecular. O equipamento utilizado é da marca TA Instruments, modelo DMA Q800. Essa técnica fornece informações a respeito do módulo de armazenamento (E'), do módulo de perda (E'') e do fator de perda ou "damping" ($\tan\delta = E''/E'$) de um material, quando sujeito a uma solicitação dinâmica. Quando a amostra é submetida a estímulos unidirecionais (compressão e tração), o módulo de armazenamento (E') é considerado como módulo de elasticidade.⁽²²⁾

Quando um material elástico é solicitado através da aplicação de uma tensão senoidal, dentro do seu limite de elasticidade linear, este responde imediatamente através de uma deformação também senoidal. Se o material é puramente elástico, a diferença de fase entre as duas ondas senoidais, de tensão e deformação, é de zero grau. Se o material é puramente viscoso, a diferença de fase é de 90 graus. Na prática, os materiais são viscoelásticos e,

portanto, exibem uma diferença de fase entre esses extremos. Esta diferença de fase (δ), juntamente com os parâmetros de amplitude das ondas de tensão e deformação, é usada para determinar uma variedade de parâmetros fundamentais dos materiais, incluindo módulos de elasticidade (armazenamento). A Figura 11 mostra a relação entre algumas delas.

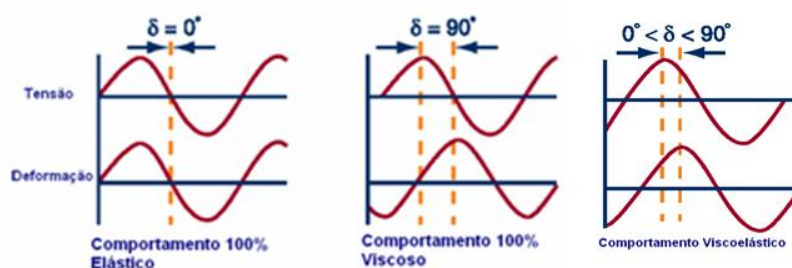


Figura 11: Comportamento oscilatório dos materiais

Este atraso é o resultado do tempo gasto para que ocorram rearranjos moleculares (acomodação molecular) associados ao fenômeno de relaxação da cadeia ou segmentos dela.

A análise foi realizada com frequência de 1Hz e deformação definida de 0,1 %. A varredura de temperatura para as amostras de PE foi de 0 a 120 °C, com taxa de 3 °C min⁻¹ e para as amostras de PP foi de 0 a 140 °C, com a mesma taxa.

6.8.6 Cromatografia por exclusão de tamanho

As análises de Cromatografia por exclusão de tamanho foram realizadas no equipamento GPC Waters 510 acoplado com índice de refração RI-410, para verificação da massa molar do polímero. O equipamento possui quatro colunas de poliestireno/divinilbenzeno e as curvas de calibração foram obtidas com poliestireno, usando tetrahydrofurano como diluente.

6.8.7 Análise termo-gravimétrica

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas no equipamento Q-50 da TA Instruments. Aproximadamente 4 mg de amostra foram aquecidas de 30 °C a 800 °C, a 20 °C.min⁻¹.

7. Resultados e discussões

7.1 Caracterização da estrutura química do ácido oleico epoxidado

O ácido oleico e o ácido oleico epoxidado tiveram suas estruturas químicas verificadas pelas análises de RMN ^1H e ^{13}C . Os espectros obtidos pela primeira técnica estão apresentados nas Figuras 12 e 13. Fazendo um comparativo entre as estas Figuras, a epoxidação do ácido oleico foi confirmada pelo desaparecimento dos sinais de ressonância de prótons olefínicos em $\delta = 5,3$ ppm e aparecimento de um novo sinal entre $\delta = 2,9 - 3,1$ ppm, característico de prótons epoxidílicos. ⁽²³⁻²⁴⁾ Ainda nessas figuras, o desaparecimento do pico em $\delta = 2,02$ ppm (prótons vicinais às insaturações) e o surgimento do pico em $\delta = 1,5$ ppm (prótons vicinais aos grupos oxirânicos) também evidenciam a epoxidação do referido substrato. A epoxidação do ácido oleico foi, ainda, confirmada a partir do RMN de ^{13}C . As Figuras 14 e 15 apresentam, respectivamente, os espectros de RMN ^{13}C do ácido oleico e ácido oleico epoxidado. No segundo espectro, é evidenciado o completo desaparecimento do sinal de ressonância de carbono insaturado em $\delta = 130$ ppm e a emergência de novos sinais devido à carbonos do anel oxirânico entre $\delta = 53 - 57$ ppm.

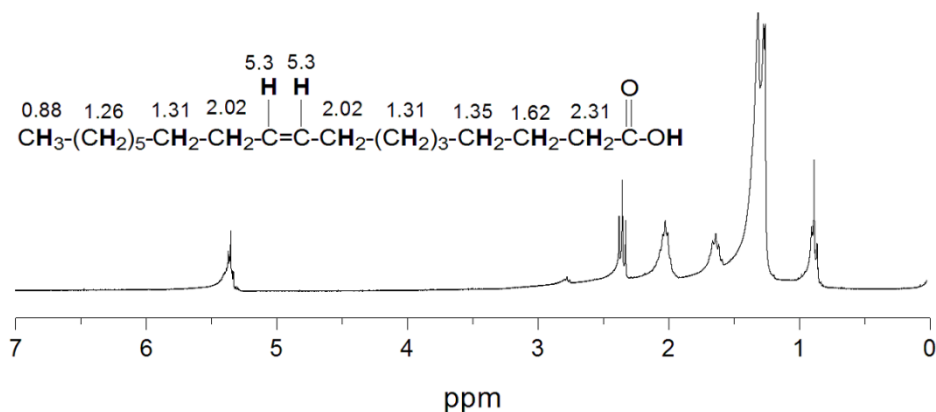


Figura 12: Espectro de RMN ^1H do ácido oleico.

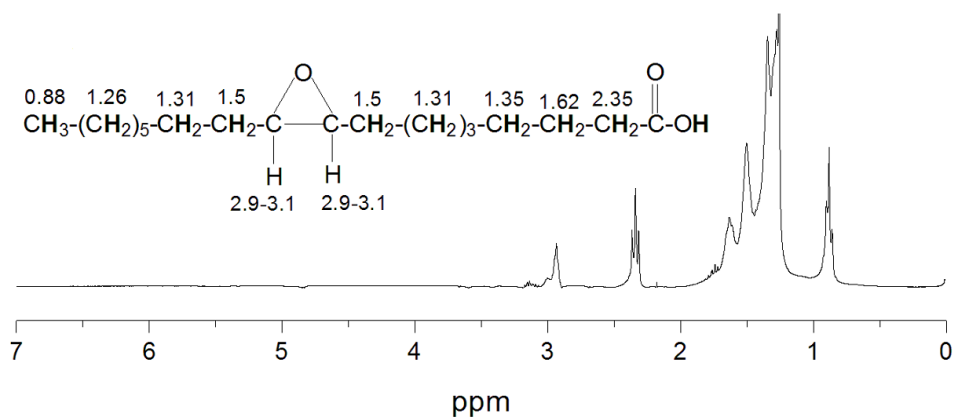


Figura 13: Espectro de RMN ^1H do ácido oleico epoxidado.

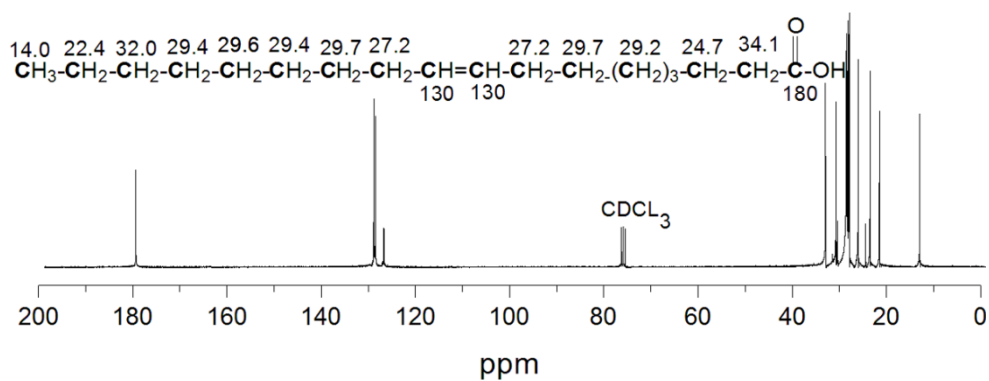


Figura 14: Espectro de RMN ^{13}C do ácido oleico.

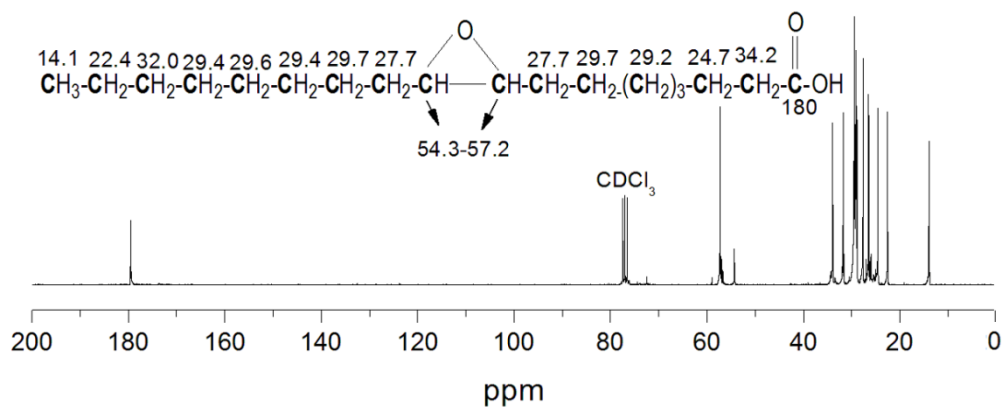


Figura 15: Espectro de RMN ^{13}C do ácido oleico epoxidado.

7.2 Caracterização do polímero

O polímero obtido (AOE/CH/TEA) teve sua estrutura química caracterizada pelas técnicas de Espectroscopia no Infravermelho e RMN. O espectro de Infravermelho obtido do polímero sintetizado é apresentado na Figura 16. É possível observar uma banda em 1719 cm^{-1} referente ao estiramento da carbonila. As bandas em 1250 e 1170 cm^{-1} são devido ao estiramento C-O-C de éster. O espectro também apresenta uma intensa banda em $3010\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ devido ao estiramento O-H da cadeia do ácido oleico. Essas observações indicam a formação de poliéster ou oligômeros de éster, dependendo do grau de polimerização.

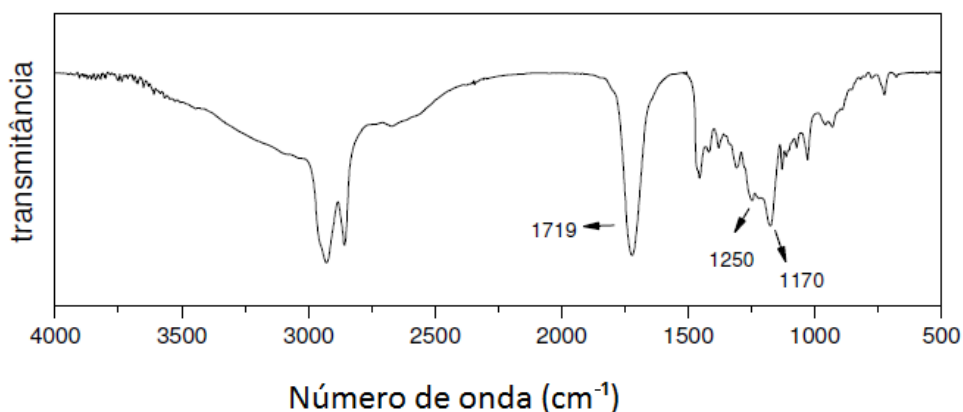


Figura 16: Espectro de Infravermelho do polímero AOE/CH/TEA

Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C do polímero AOE/CH/TEA são apresentados nas figuras 17 e 18. No espectro da Figura 17, é possível observar o desaparecimento dos picos entre $\delta = 2,9\text{-}3,1\text{ ppm}$, indicando a abertura dos anéis epoxidílicos presentes na cadeia do AOE. O sinal de ressonância em $\delta = 4,98\text{ ppm}$ é referente ao hidrogênio dos grupos -CH ligados ao anidrido.⁽²⁵⁾ Isso indica a incorporação do anidrido à cadeia do AOE, originando uma ligação éster interna. Também foi observado o aparecimento de sinais de ressonância em $\delta = 2,86\text{ ppm}$, $\delta = 2,69\text{ ppm}$, $\delta = 2,06\text{ ppm}$ e $\delta = 1,79\text{ ppm}$, os quais podem ser atribuídos, respectivamente, aos grupos -CH_2 e -CH do anel do ciclohexano do anidrido.

Na Figura 18, é evidenciado o desaparecimento dos sinais de ressonância entre $\delta = 54,3\text{ - }57,2\text{ ppm}$, referentes aos carbonos de grupos epoxidílicos, confirmando, mais uma vez, a abertura de todos os anéis oxirânicos. Ainda neste espectro, o aparecimento de um novo pico em $\delta = 173\text{ ppm}$ confirma a formação da nova ligação éster. Dessa forma, o material obtido apresenta dois deslocamentos químicos na região de carbonos carbonílicos, um referente ao

grupo ácido (em $\delta = 180$ ppm) e outro devido à nova ligação éster ($\delta = 173$ ppm). O pico em $\delta = 14$ ppm é do grupo metila terminal da cadeia do AOE. Os sinais de ressonância entre $\delta = 21 - 34$ ppm foram atribuídos aos carbonos de grupos CH_2 internos das cadeias. Os picos em $\delta = 73,7$ ppm se devem aos carbonos dos grupos $-\text{CH}$ ligados à $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}$, os quais também confirmam a formação da nova ligação éster. Os sinais de ressonância em $\delta = 42,2$ ppm e $\delta = 44,5$ ppm são referentes aos carbonos terciários do ciclohexano do anidrido. ⁽²⁶⁾

As observações feitas a partir dos espectros de infravermelho e de RMN de ^1H e ^{13}C indicam a formação de poliésteres para a reação de polimerização do ácido oleico com o anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico utilizando a proporção estequiométrica 1:1) desses reagentes.

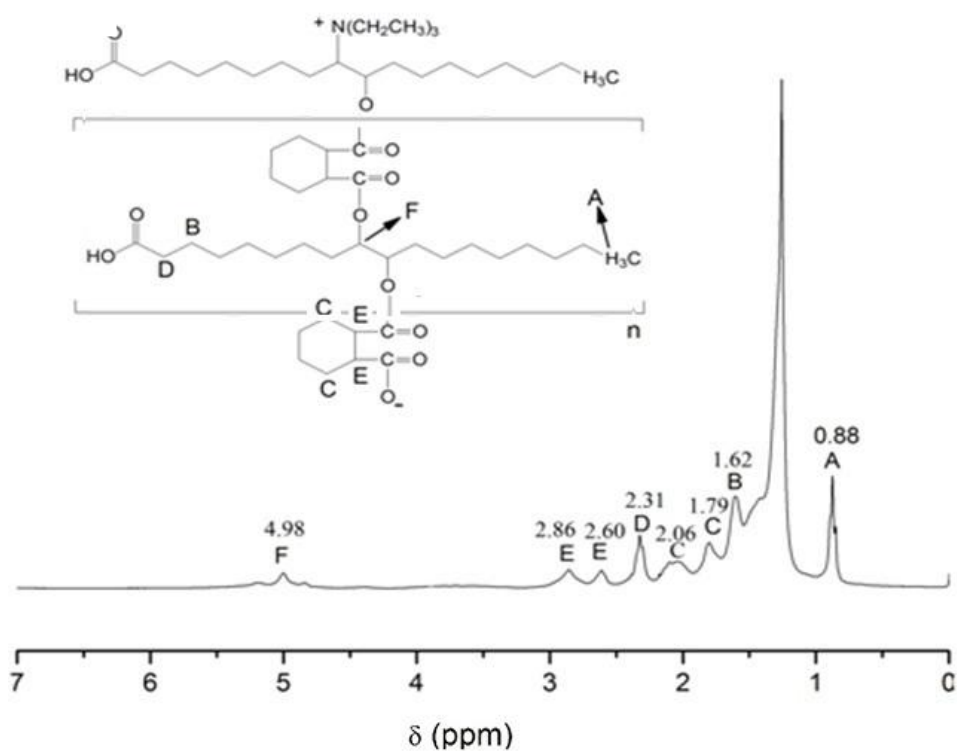


Figura 17: Espectro de RMN ^1H para o polímero AOE/CH/TEA

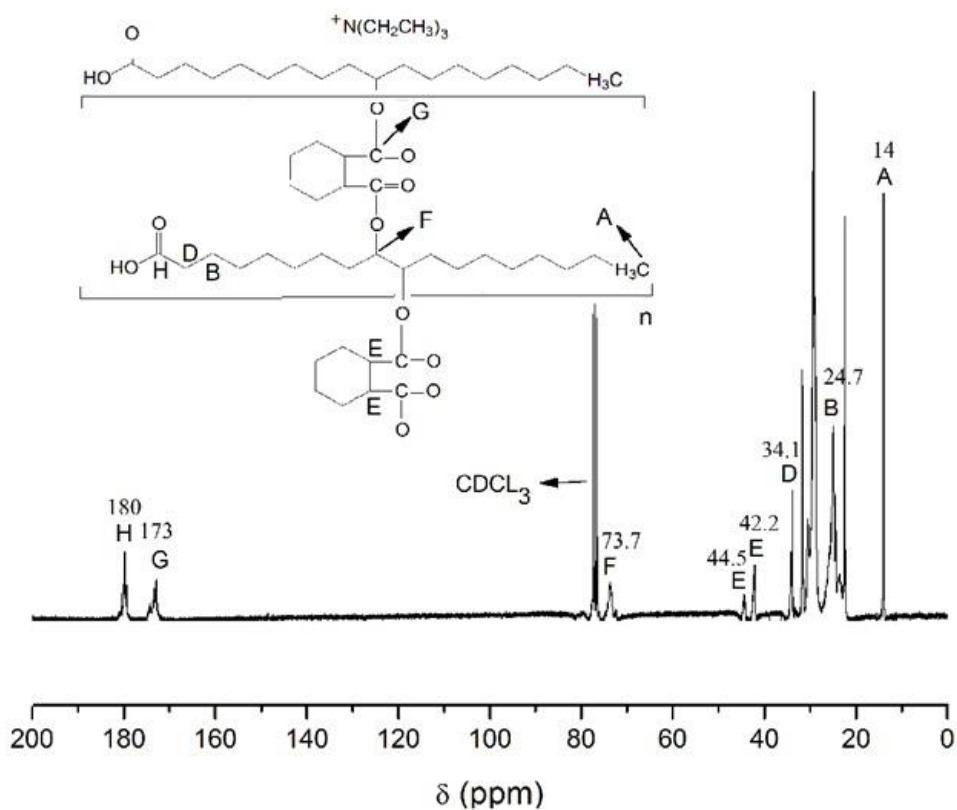


Figura 18: Espectro de RMN ^{13}C do polímero de AOE/CH/TEA.

A estabilidade térmica do polímero AOE/CH/TEA foi avaliada pela técnica TGA, sendo o termograma apresentado na Figuras 19. Os resultados obtidos indicam que o polímero é termicamente estável em temperaturas inferiores a 200 °C e o processo de degradação desse material segue um modelo em duas etapas. A degradação em duas etapas é típica de polímeros obtidos a partir de derivados de óleos vegetais. ⁽²⁷⁾

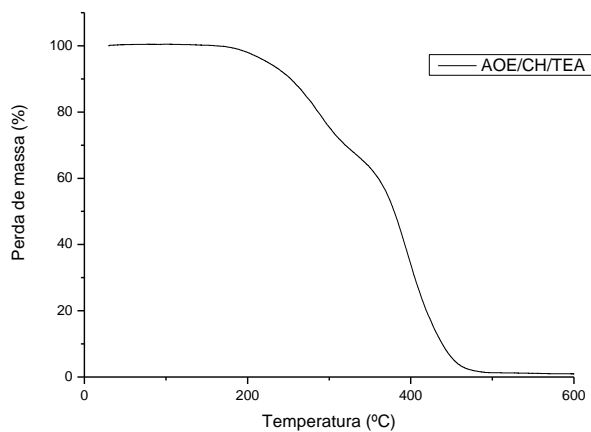


Figura 19: Termograma obtido por TGA para o polímero AOE/CH/TEA.

A análise de GPC mostrou que a massa molar média do polímero AOE/CH/TEA é de 8000 g/mol.

7.3 Caracterização das blendas

A composição das blendas da mistura do polímero AOE/CH/TEA com PE e PP é mostrada na Tabela 3. Os corpos de prova injetados são apresentados nas Figuras 20 e 21.

Tabela 3: Composição das amostras

Amostra	PE (%)	AOE/CH/TEA (%)	Amostra	PP (%)	AOE/CH/TEA (%)
PE 0	100	0	PP 0	100	0
PE 1	99	1	PP 1	99	1
PE 3	97	3	PP 3	97	3
PE 5	95	5	PP 5	95	5

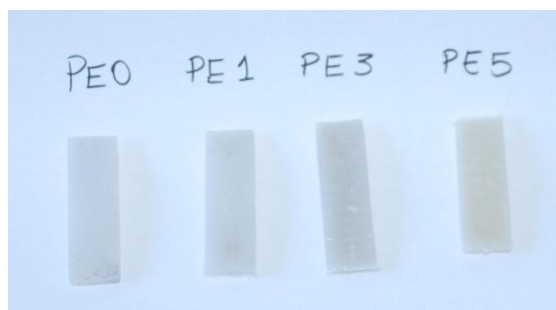


Figura 20: Corpos de prova injetados das blendas de PE com polímero AOE/CH/TEA

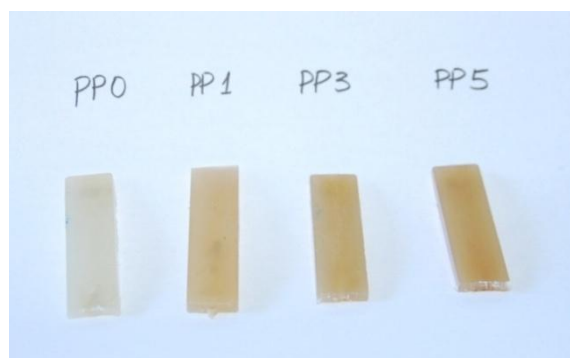


Figura 21: Corpos de prova injetados das blendas de PP com polímero AOE/CH/TEA

O comportamento térmico das blendas foi determinado pela técnica de DSC. Na Tabela 4 são apresentados os valores de T_m e entalpia de fusão (ΔH_f) das diferentes blendas, obtidos pela técnica de DSC. Pelos resultados foi verificado uma mudança pouco significativa de T_m e calor de fusão, sendo esse um indicativo de que o polímero sintetizado é compatível com a fase amorfa das poliolefinas, não modificando a estrutura cristalina das mesmas.

Tabela 4: Resultados obtidos por DSC

Blenda	T_m (°C)	Calor de Fusão (J/g)
PE 0	131	174
PE 1	132	171
PE 3	132	168
PE 5	131	162
PP 0	165	87
PP 1	166	89
PP 3	166	86
PP 5	166	83

A morfologia das blendas foi analisada pela técnica de difração de raios-X. Os difratogramas obtidos para as diferentes amostras são apresentados nas Figuras 22 e 23. O difratograma da Figura 22, que mostra as amostras de PE com o polímero AOE/CH/TEA apresenta um ligeiro aumento de intensidade e deslocamento dos picos, aumentando, dessa forma, o halo que é referente à fase amorfa da blenda. Os valores da fração cristalina (%C) calculados são apresentados na Tabela 5, tanto pela técnica de difração de raios-X quanto por DSC. Os resultados da Tabela 5 sugerem que, com o incremento do polímero AOE/CH/TEA na composição da blenda, há um leve decréscimo da fração cristalina, mas que é pouco significativo de forma geral. Porém, em termos de valores absolutos, pode-se observar que há diferença entre os resultados obtidos por ambas as técnicas. Isto pode ser atribuído às diferenças intrínsecas aos métodos. ⁽²⁸⁾

Para as amostras das blendas com PP, o difratograma da Figura 23 mostra, da mesma forma, que com o incremento do polímero sintetizado há um pequeno aumento do halo amorfo. Já os dados de cristalinidade destas amostras, apresentados na Tabela 5, também indicam uma mudança pouco significativa do percentual de cristalinidade.

Com base nos resultados de comportamento térmico e morfologia, é possível afirmar que o polímero AOE/CH/TEA misturou-se com a fase amorfa das poliolefinas, não havendo mudanças significativas de cristalinidade nas blendas. Este fato vem de acordo com os critérios de avaliação de um bom plastificante apresentados no item 2.2 do presente trabalho.

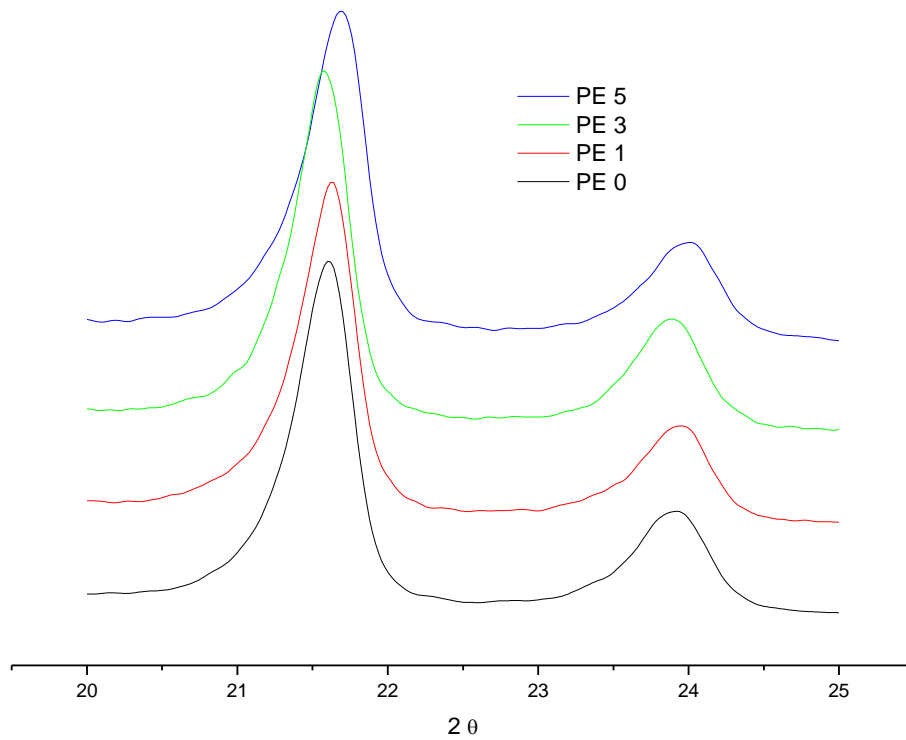


Figura 22: Difratograma das blendas de PE com polímero AOE/CH/TEA

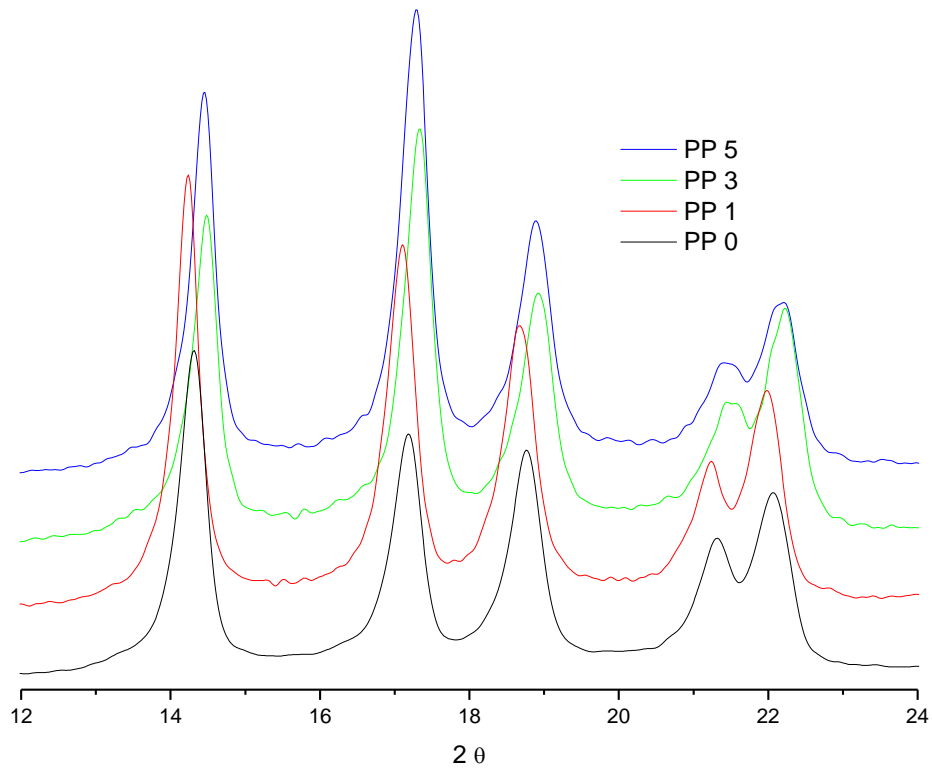


Figura 22: Difratoograma das blends de PP com polímero AOE/CH/TEA

Tabela 5: Resultados de cristalinidade pela técnica de difração de raios-X

Amostra	Cristalinidade (%)	
	Difração Raios-X	DSC
PE 0	73	61
PE 1	69	59
PE 3	69	59
PE 5	68	57
PP 0	73	41
PP 1	74	42
PP 3	71	41
PP 5	69	40

A fim de verificar as propriedades mecânicas das blendas, foram coletados os dados de processamento das amostras, durante o processo na câmara de mistura Haake. As três variáveis deste processo são temperatura da câmara, velocidade de giro dos rotores e torque. Sendo as duas primeiras fixadas, coletaram-se os dados de torque, que podem ser diretamente relacionado com a viscosidade dos fundidos, ou seja, correspondem à resistência do material ao fluxo. A temperatura do fundido durante o processamento não sofreu variação significativa.

Os gráficos das Figuras 24 e 25 mostram a variação do torque com o acréscimo do polímero AOE/CH/TEA, durante o processamento, em função do tempo. Em todas as amostras foi observada uma queda do torque com o passar do tempo. E também a queda do torque com o incremento do polímero AOE/CH/TEA em todas as blendas. Assim, verifica-se um acentuado abaixamento da viscosidade dos sistemas, ratificando o efeito plastificante do polímero AOE/CH/TEA sobre as poliolefinas em questão. Esse efeito é esperado, pois o polímero AOE/CH/TEA tem baixa massa molar e atua como um lubrificante das cadeias longas das poliolefinas, e facilitando o escoamento relativo entre elas.

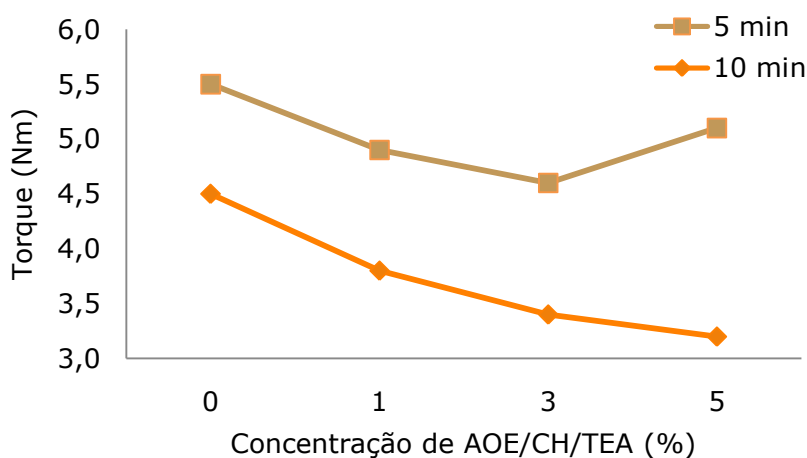


Figura 24: Gráfico da variação do torque com a concentração do polímero AOE/CH/TEA, em função do tempo, para as blendas com PE.

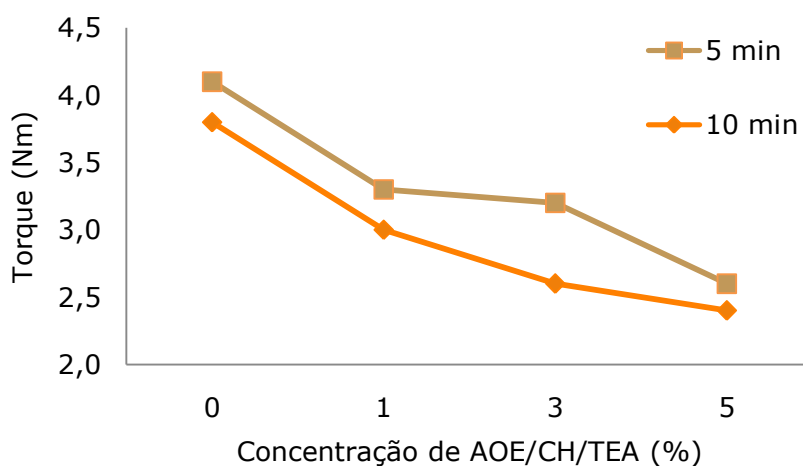


Figura 25: Gráfico da variação do torque com a concentração do polímero AOE/CH/TEA, em função do tempo, para as blendas com PP.

O comportamento mecânico das blendas foi avaliado pela técnica de DMA, e o resultado é apresentado na Tabela 6, para a temperatura de 25 °C. O módulo de armazenamento (E') é uma medida de energia mecânica que o material é capaz de armazenar e pode ser considerada como módulo de elasticidade, pois o ensaio foi realizado uniaxialmente.⁽²⁶⁾ É possível observar que não houve mudanças significativas nesta propriedade mecânica, com a adição do polímero AOE/CH/TEA à matriz de poliolefina.

Tabela 6: Resultados obtidos pela análise de DMA, a 25 °C.

Blenda	E' (MPa)
PE 0	1068
PE 1	1158
PE 3	1092
PE 5	994
PP 0	1391
PP 1	1393
PP 3	1440
PP 5	1532

8. Conclusão

De acordo com os experimentos realizados e resultados obtidos é possível concluir que o ácido oleico foi epoxidado, e que o material obtido da polimerização do mesmo com o anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico e trietilamina é realmente um polímero, com massa molar considerável.

Sobre as blendas, o comportamento térmico das poliolefinas pouco foi afetado pela adição do polímero sintetizado.

Sobre o polímero, é possível afirmar a ação plastificante nas blendas com polipropileno e polietileno, no que diz respeito à interação com a fase amorfa e não modificação da fase cristalina das poliolefinas.

Os dados de processamento mostraram que o polímero AOE/CH/TEA agiu como lubrificante do fundido, melhorando as condições de mistura. Já as propriedades mecânicas à temperatura ambiente não sofreram mudanças significativas.

9. Bibliografia

1. A. Nicolau, et al., Materials Science and Engineering C 2010,, doi:10.1016/j.msec.2010.04.014 (article in press)
2. Mano, Eloísa B.; Mendes, Luis; Introdução a polímeros 2ª edição; São Paulo: Ed Edgard Blücher Ltda., 1999
3. Tese de Doutorado Giovanna Machado, PGCIMAT, UFRGS, 2002
4. Prog. Polym. Sci. 29 (2004) 1223–1248
5. Prog. Polym. Sci. 31 (2006) 633–670
6. (141) Uyama H, Kuwabara M, Tsujimoto T, Kobayashi S. Enzymatic synthesis and curing of biodegradable epoxidecontaining polyesters from renewable resources. Biomacromolecules 2003;4(2):211–5.
7. (24) Polymer 50 (2009) 2919–2925
8. (25) Materials Science and Engineering C 29 (2009) 2302–2311
9. (142) Li F, Larock RC. New soybean oil–styrene–divinylbenzene thermosetting copolymers I: ynthesis and characterization. J Appl Polym Sci 2001;80:658–70.
10. http://www.abiquim.org.br/resinastermoplasticas/estatisticas_32.asp (acessado em abril de 2010)
11. Additives for Polymers, November 2008, 2
12. Additives for Polymers, June 2009, 2
13. http://www.findarticles.com/cf_dls/m0FVP/9_258/65462810/p1/article.jhtml (acessado em abril de 2010)
14. <http://www.nossofuturoroubado.com.br/old/ftalatos.htm> (acessado em março de 2010)
15. <http://www.plasticomoderno.com.br/revista/pm418/noticias/noticias02.html> (acessado em abril de 2010)
16. http://www.cocacolabrasil.com.br/release_detalhe.asp?release=220&categoria=30 (acessado em abril de 2010)
17. Gan, L.H.; Goh, S.H.; Ool, K.S.; J. Am. Oil Chem. Soc. 1992, 69, 347.
18. . Campanella, A.; Baltanás, M.A., Chem. Eng. J. 2006, 118, 141.

19. Bakare, O.; Pavithran, C.; Okieimen, F.E.; Pillai, C.K.S.; *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, 100, 3748.
20. Lathi, P.S.; Mattiasson, B.; *Appl. Catal. B: Environ.* 2007, 69, 207.
21. Técnicas de caracterização de polímeros, coordenação Sebastião Carnevarolo Jr., São Paulo: Artiber Editora, 2003.
22. *Quim. Nova*, Vol. 28, No. 2, 255-263, 2005
23. Du, G.; Tekin, A.; Hammond, E.G.; Woo, L.K.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2004, 81, 477.
24. Aerts, H.A.J.; Jacobs, P.A.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2004, 81, 841.
25. Sharma, B.K.; Liu, Z.; Adhvaryu, A.; Erham, S.Z.; *J. Agric. Food Chem.* 2008, 56, 3049.
26. Arrieta, N.S.; Ilarduya, A.M.; Alla, A.; *European Polymer Journal* 2005, 41, 1493.
27. Javni, Z.S. Petrovic, A. Guo, R. Fuller, *Journal of Applied Polymer Science* 77 (2000)
28. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 40, 896–903 (2002)