

## Síntese e caracterização de bioplásticos a partir de glicerol e óleo de mamona *Synthesis and characterization of bioplastics from glycerol and castor oil*

Rodrigo Da Vitória Gomes<sup>1\*</sup>; Breno Nonato de Melo<sup>2</sup>, Márcia Helena Rodrigues Velloso<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Aluno de graduação em Química, Universidade Federal do Espírito Santo – Ufes, Campus São Mateus, ES

<sup>2</sup>Professor(a) da Universidade Federal do Espírito Santo – Ufes, Campus São Mateus, ES

\*Autor para correspondência, E-mail: [rodrigodavitoria.gomes@gmail.com](mailto:rodrigodavitoria.gomes@gmail.com)

### Article history

Received: 23 April 2017

Accepted: 10 August 2017

Available online: 25 August 2017

**Resumo:** Óleos vegetais são precursores de materiais poliméricos de diversos segmentos. O óleo de mamona e o glicerol são polióis com alto teor de hidroxilas que sintetizam poliésteres de grande aplicabilidade e com características biodegradáveis. Novos poliésteres a partir de glicerol, óleo de mamona e ácido adípico foram sintetizados por policondensação. Para a realização da síntese utilizou-se duas condições de reação: sistema aberto aquecido a 190°C sob agitação mecânica; e sistema fechado em reator sob agitação magnética, aquecido a 190°C sob vácuo conectado a um trap refrigerado, permitindo a retirada da água formada no processo. Foram estudadas duas diferentes estequiometrias [OH]/[COOH]: 0,9 e 1,5 fixando em 0%; 10% e 100% de Óleo de Mamona (OM) na mistura em relação ao Glicerol (Gli). As amostras obtidas foram caracterizadas por espectroscopia na região de infravermelho (ATR) e por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de hidrogênio e de carbono. A partir dos espectros de ATR foi possível confirmar a esterificação em todos os materiais sintetizados. Os espectros de RMN<sup>1</sup>H e RMN<sup>13</sup>C mostraram os principais sinais de modificação dos polióis, indicando a ramificação dos poliésteres sintetizados. Os poliésteres sintetizados, dependendo da estequiometria e da proporção entre os polióis apresentaram características adesivas à elastoméricas.

Palavras chave: poliéster, glicerol, óleo de mamona, hiperramificação, RMN.

**Abstract:** Vegetable oils are precursors of polymeric materials of various segments. Castor Oil and Glycerol are polyols with high hydroxyl content that synthesize highly applicable polyesters with biodegradable characteristics. New polyesters from glycerol, castor oil and adipic acid were synthesized by polycondensation. For the synthesis, two reaction conditions were used: open system heated to 190°C under mechanical agitation; And closed system in a reactor under magnetic stirring, heated to 190°C under vacuum connected to a refrigerated trap, allowing the withdrawal of water formed in the process. Two different stoichiometries [OH]/[COOH]: 0.9 and 1.5 fixing on 0%; 10% and 100% of Castor Oil (OM) in the mixture relative to Glycerol (Gly). The obtained samples were characterized by infrared spectroscopy (ATR) and Nuclear Magnetic Resonance (NMR) of hydrogen and carbon. From the ATR spectra it was possible to confirm the esterification in all the synthesized materials. <sup>1</sup>H NMR and <sup>13</sup>C MNR showed the major modifying signals of the polyols indicating the branching of the synthesized polyesters. The polyesters synthesized, depending on the stoichiometry and the ratio between the polyols, presented adhesive characteristics to the elastomeric ones.

Keywords: polyester, glycerol, castor oil, hyperbranched, NMR.

## 1 Introdução

A preocupação ambiental que vem sendo apontada ao longo dos últimos anos tem mostrado a potencialidade dos recursos renováveis em gerar energia e novos materiais competitivos aos de origem petroquímica. A oleoquímica vem como o seguimento da utilização de óleos vegetais como fonte “curinga”, nos servindo tanto na diretriz energética quanto na obtenção de produtos poliméricos. O programa biodiesel é uma bandeira, que se ressalta, como a grande investida nesta ideia. Fazendo parte de um programa energético estratégico, a produção do biodiesel a partir de óleos vegetais e gordura animal, nos últimos anos, mostrou um crescimento considerável (Bain & Comany, 2017). Deste processo, a glicerina é um coproduto de destaque representando 25% da produção. A glicerina é um reagente de partida para vários seguimentos tecnológicos, incluindo a síntese de polímeros. Sua produção excede em

muito a sua demanda e também à capacidade da absorção dos mercados em utilizar este coproduto. Uma solução para este gargalo tecnológico está na criação de novos produtos à base de glicerina, por exemplo (Melo e Pasa, 2003).

A utilização de óleos vegetais na produção de materiais poliméricos tem crescido visto pelo seu preço baixo, pela biodegradabilidade, renovabilidade e arranjo estrutural passíveis de modificações químicas estratégicas, visando à presença de duplas ligações e grupamentos hidroxilas presentes em suas estruturas (Petrovic *et al.*, 2008).

Inserido neste contexto, cada região do Brasil dispõe de diversos recursos para este fim, como exemplo: a Região Norte, resíduos de serrarias e diversos tipos de oleaginosas; Região Nordeste, a cana-de-açúcar, sisal, mamona e resíduos de coco; a Região Centro-Oeste, cana-de-açúcar e soja; na Região Sudeste, soja e cana-de-açúcar e na Região sul, madeira, casca de arroz e cana-de-açúcar (Kikuchi, 2001). A biomassa vegetal tem atraído muito a comunidade acadêmica, tanto para a sua conversão em biocombustível quanto na busca por rotas de síntese de novos materiais. Contudo, os diversos segmentos mostram a grande preocupação em substituir, de forma integral ou em parte, os precursores poliméricos de origem fósseis (Goldemberg, 2009).

Os óleos vegetais hidroxilados são fontes alternativas de polióis. De imediato o óleo de Rícinos tem sido estudado, mostrando-se com grande aplicação na obtenção de poliuretanos (Guner *et al.*, 2011; Biermann *et al.*, 2011) de diferentes seguimentos e de poliésteres (Zhang, 2014). As hidroxilas e as ligações duplas na estrutura molecular do óleo de Rícinos conferem grande reatividade a este óleo, o que favorece seu uso na síntese de materiais poliméricos, em especial os poliésteres. Juntamente com o glicerol este polioliol tem grande compatibilidade na geração de termofixos (Guner *et al.*, 2011).

O óleo de Rícinos é derivado da planta *Ricinus communis*, também chamada de “Palma de Cristo” ou mamona. O ácido ricinoléico ou ricinoléico, conhecido como óleo de Ricinus ou óleo de mamona, vem sendo utilizado como polioliol na síntese de poliuretanos, sozinho ou juntamente com outros polióis. Este óleo é, portanto um triglicerídeo derivado, principalmente, do ácido ricinoléico que possui uma hidroxila no carbono doze e uma dupla ligação no carbono nove, em relação ao grupo éster (Chouzouri e Xanthos, 2007). Seu teor de hidroxilas é de 5,5% (2,94 meq/g) (Fornasier, 2011).

O glicerol juntamente com o óleo de mamona são polióis precursores de uma gama de materiais poliméricos, em destaque os poliésteres hiper-ramificados. Por serem de fontes renováveis diretamente, como o óleo de mamona, ou indiretamente, como o glicerol oriundo do processo biodiesel, destacam-se por serem fluidos viscosos hidroxilados com excelente miscibilidade entre si. Polímeros de fontes renováveis são candidatos a processo de biodegradação mais rápido que os de origem petroquímica (Kikuchi, 2001).

O poliéster alcançou, no final da década de 90, uma produção de aproximadamente  $2,4 \times 10^{10}$  kg/ano, tornando-se o polímero mais produzido mundialmente. O aumento da produtividade deste polímero está associado à versatilidade das suas aplicações. A produção mundial do poliéster está subdividida em 67% na obtenção de fibras têxteis, 24% na obtenção de embalagens processadas por injeção-sopro, 5% em filmes biorientados e 4% em polímeros de engenharia (ABIT, 2016). O sucesso deste material deve-se, ainda, à sua excelente relação entre as propriedades mecânicas, térmicas e o baixo custo de produção e venda. Das fibras sintéticas produzidas em 2010 no Brasil, aproximadamente, 76% foram de poliéster, 16% náilon®, 5% acrílico e 3% elastômeros (Macdonald, 2002). Contudo, a utilização de materiais poliméricos na vida cotidiana representa um segmento indispensável na sociedade moderna, que pode esta relacionada às propriedades e versatilidade dos materiais plásticos. Segundo a ABRAFAS a produção brasileira de poliéster no ano de 2015 alcançou o índice de 168.240 ton, enquanto o consumo foi de 406.731 ton e importação de 244.114 ton, mostrando um grande mercado para a produção nacional desse produto.

Os poliésteres são polímeros gerados a partir da policondensação de polióis com ácidos dicarboxílicos conduzidos por catalisadores a base de antimônio, germânio ou titânio. Cada um destes catalisadores agrega propriedades bem específicas, relativas à sua habilidade cinética. Uma nova geração de catalisadores a base de estanho (Peres, 2008) e ácidos sulfônicos (Coutinho e Rezende, 2001) mostram boa atividade na esterificação direta e na conservação das propriedades de interesse comercial, como a não alteração da cor além da conversão polimérica.

Os polióis convencionais geralmente são alcoóis bifuncionais lineares de cadeias curtas ou poliméricas, o etileno glicol é o principal monômero utilizado na síntese de poliésteres, por exemplo, o polietileno tereftalato (PET). A síntese é realizada juntamente com ácido tereftálico um diácido de cadeia aromática e catalisadores a base de germânio. No sistema estudado, os polióis glicerol e óleo de mamona são de natureza linear para o primeiro e ramificado para o segundo, com reatividade bem distinta em

relação ao ácido adípico um diácido não aromático. A Fig. 1 é uma proposta idealizada da reação entre os polióis glicerol e óleo de mamona reagindo com o ácido adípico. Esta reação sob diferentes razões  $[OH]/[COOH]$  maior que 1 permite que se tenha grupos hidroxilas em excesso e sendo realizada com a razão menor que 1 permite que se tenha grupos carboxilas em excesso no produto final.

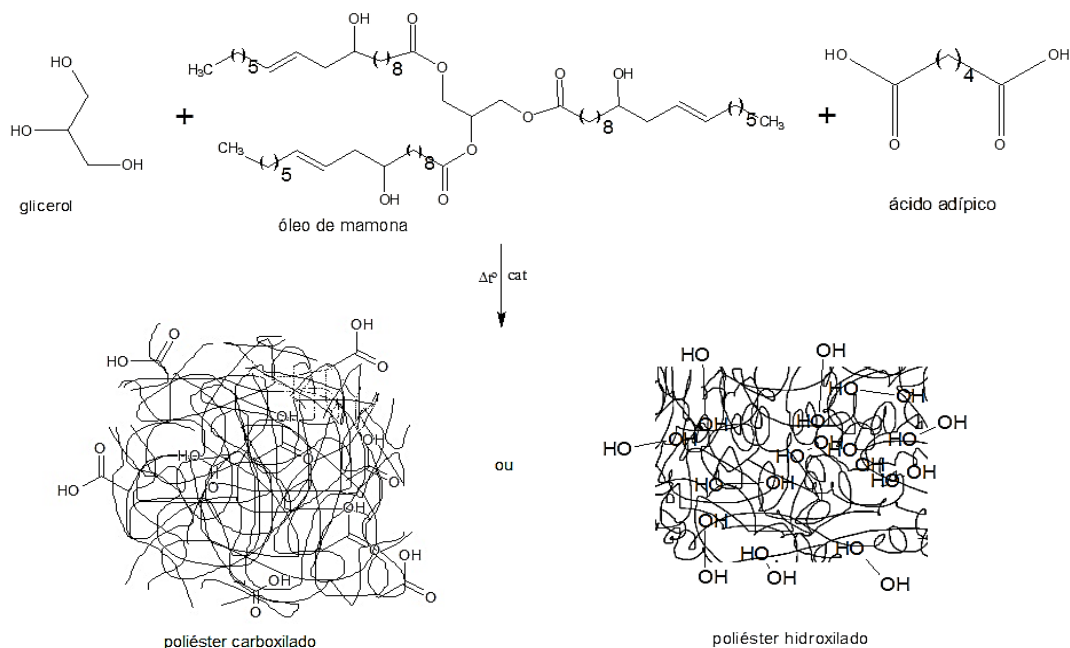


Figura 1. Representação esquemática da reação de formação dos poliésteres hidroxilados e carboxilados.

Neste contexto é proposta a síntese de poliésteres produzidos a partir de materiais que podem ser obtidos de fontes renováveis. Dessa forma, o presente estudo propõe a síntese e caracterização de poliésteres por meio da reação com glicerol, óleo de manona e ácido adípico catalisado por dilaurato de dibutilestanho ou ácido p-tolueno sulfônico nas estequiometrias 0,9 e 1,5. Realizar a policondensação variando-se a proporção dos monômeros em dois sistemas, um aberto e outro sob vácuo, bem como, caracterizar os materiais obtidos por ensaios espectroscópicos.

## 2. Metodologia

### 2.1 Síntese de poliéster

Os monômeros empregados foram o glicerol (Synth), óleo de mamona (Polyurethane) nas proporções de 1:0; 9:1; 1:9; 0:1, reagidos com ácido adípico (Vetec) nas estequiometrias de 0,9 e 1,5 utilizando dilaurato de dibutilestanho e ácido p-tolueno sulfônico (Vetec), como catalisadores na proporção de 0,01% em massa. A síntese foi conduzida a 190°C através de duas condições de sistemas (aberto e fechado).

Durante o processo foi possível identificar a total homogeneidade da mistura, na qual o material deixa de se apresentar como um bicomponente e se aparenta como um líquido translúcido, conforme será descrito nos resultados. Além disso, para a conclusão das reações foram necessárias diferentes tempos de reação variando de 5 minutos a 1 hora dependendo da estequiometria até o ponto da alta viscosidade da mistura e então vertidos em um molde e curados em estufa a 105°C por 4 horas. Foram desenvolvidos 63 materiais distintos e, destes apenas 6 foram analisados neste estudo conforme a Tabela 1. A proporção entre os polióis vem sendo estudada pelo grupo de pesquisa, e para estas condições de síntese a mistura de 10% óleo de mamona em 90% de glicerol permite avaliar o sinergismo da polimerização. A denominação adotada para as amostras foi: poliésteres (PE); óleo de mamona (OM); glicerol (GLI); para as estequiometrias 0,9 (1) e 1,5 (2).

Tabela 1. Nomenclatura e Estequiometria dos Poliésteres Analisados.

<i>Poliéster</i>	<i>Estequiometria</i>	<i>Concentração dos óleos</i>
	<i>[OH]/[COOH]</i>	
PEOM1	0,9	100% Óleo de Mamona
PEOMGLI1	0,9	10% Óleo de Mamona + 90% Glicerol
PEGLI1	0,9	100% Glicerol
PEGLI2	1,5	100% Glicerol
PEOMGLI2	1,5	10% Óleo de Mamona + 90% Glicerol
PEOM2	1,5	100% Óleo de Mamona

## 2.2 Síntese de materiais

Realizou-se uma reação de policondensação do tipo esterificação e para deslocar o equilíbrio em favor dos produtos utilizaram-se dois métodos: remoção de um dos produtos, neste caso a água e a utilização em excesso de um dos reagentes, ou seja, aumento do teor de hidroxilas oriundas dos pólios, gerando polímeros polihidroxilados ou aumentando o teor de carboxilas oriundas do poliácido gerando polímeros policarboxilados.

Visando remover um dos produtos, no caso a água, utilizou-se um sistema onde se fez vácuo de maneira que a pressão do sistema fosse de 200 mmHg (bomba de vácuo) ligado a um “trap” refrigerado para que se aumentasse a eficiência do processo de retirada da água. Dessa forma, os poliésteres foram realizados nas condições de sistema aberto descrito em I, enquanto que a nas condições de sistema fechado, descrito em item II:

- I. A partir do uso de um reator (Béquer) sob agitação em chapa de aquecimento.
- II. Usou-se um reator sob agitação e aquecimento sob vácuo a 200 mmHg.

## 2.3 Caracterização dos poliésteres

Os materiais obtidos foram caracterizados por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho via ATR (Attenuated Total Reflectance) utilizando um espectrofotômetro CARY 630 - Agilent Technologies, equipado com célula de diamante e por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e de Carbono utilizando um espectrômetro Varian VNMRS de 500 MHz com campo de 11,75T. Os polímeros foram solubilizados em dimetilsulfóxido deuterado (DMSO) para a obtenção dos espectros. Foi calculado o teor de glicerol não reagido integrando o picos entre 58 e 78 ppm nos espectros de RMN<sup>13</sup>C dos poliésteres sintetizados (Miranda, 2015). Deste modo, a partir da integração dos sinais nesta região e utilizando a equação desenvolvida por Frey *et al.* (Eq. 1) calcula-se este teor. As designações G, D, L e T são as áreas dos picos dos diferentes tipos de carbono do glicerol.

$$\% \text{ Glicerol} = 100 \times \left( \frac{G}{G + D + L + T} \right) \quad (1)$$

## 3. Resultados e discussões

A síntese dos poliésteres se mostra relativamente simples, pois não se utilizou solvente e pode-se conduzir em reator aberto em temperaturas de trabalho de 190°C. A mistura do óleo de mamona com glicerol no teor de 10% em massa formulou poliésteres com desempenho cinético adequado ao processamento, ou seja, tempo para verter toda a massa polimérica em um molde. A coloração dos poliésteres teve sua dependência na concentração do óleo de mamona nas formulações, assim saindo de materiais esbranquiçados até materiais castanhos escuros.

Apesar dos pólios utilizados serem ramificados, a reação com o ácido adípico gera materiais com cadeias intercruzadas susceptíveis a hidrólise. Assim, entre os dois sistemas utilizados para sintetizar os poliésteres, a reação conduzida sob vácuo se mostrou mais adequada, visto que a retirada da água garantia a integridade estrutural do polímero.

Todos os materiais sintetizados apresentaram-se com uma cura mais homogênea tornando-se aspecto mel (alta viscosidade) onde foi definido o ponto final do processo de polimerização e o momento do poliéster ser vertido em um molde para dar início a processo cura em estufa. Na Fig. 2, é possível perceber que poliésteres de Óleo de Mamona tanto no seu estado fluido ou após a cura possuem coloração

castanha enquanto poliésteres de glicerol puro (ou com maior teor) são esbranquiçados. Os materiais podem ser definidos ainda como termofixos não pegajoso após a cura.

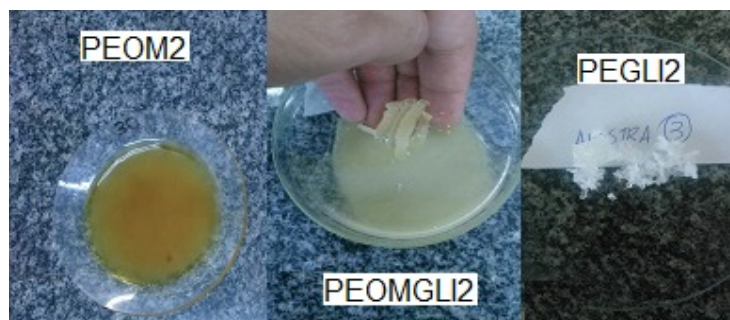


Figura 2. Poliésteres na estequiometria 1,5 com diferentes aspectos.

Os poliésteres sintetizados, dependendo da estequiometria e da proporção entre os polióis apresentam-se com características estratégicas, pois antes da cura assemelham a adesivos e após a cura adquirem desempenho elastoméricos. Estas características têm relação direta com o teor de ligações cruzadas e com a extensão da cadeia propiciada pelo óleo de mamona (kumari *et al*, 2007).

Ambos os sistemas de síntese mostram-se com eficiência na polimerização, embora o sistema a vácuo seja mais indicado, pois evita a hidrólise dos poliésteres alifáticos.

Na poliesterificação há formação de água que é um problema, pois sua permanência no meio reacional leva à hidrólise dos ésteres formados acarretando uma baixa conversão polimérica. Poliésteres alifáticos são menos resistentes a hidrólise comparada aos poliésteres aromáticos. Entretanto, os poliésteres aromáticos devido sua estrutura molecular, composta por anéis aromáticos – formados por seis átomos de carbono e seis átomos de hidrogênio em uma disposição especial de ligações simples e duplas que se alternam – são considerados um polímero não biodegradável, o que significa que, em condições ambientais de pH, pressão e temperatura, ele não se decompõe na natureza. Já os poliésteres alifáticos são facilmente consumidos pelos microorganismos presentes no solo (Vasconcelos, 2016). Muitos trabalhos relatam a sua facilidade em hidrolisar-se se relacionando a sua cadeia linear e aos parâmetros que facilitam essas degradações como a velocidade da reação de hidrólise, a difusão das moléculas de água na rede polimérica, ao próprio conteúdo de água presente na rede polimérica e à solubilidade dos constituintes da degradação em água (Chouzouri e Xanthos, 2007; Pisk, F., 2002; Moraes, I. C., 2008).

O glicerol apresentou cinética de reação mais rápida com o ácido adípico que o óleo de mamona nas mesmas condições de síntese e as mistura contendo 10% de óleo de mamona para todas as estequiometrias [OH]/[COOH] mostrou-se como a mais promissora visto pela alta compatibilidade da mistura não utilizando agente de cura, pois o interesse foi a mistura e compatibilidade do Glicerol. Foi possível sintetizar poliésteres sem a utilização de solventes orgânicos, não gerando resíduos e obtendo uma síntese mais limpa.

Os materiais obtidos após a síntese foram analisados por FTIR. Os espectros dos poliésteres são apresentados na Fig. 3, em que foram adicionados os espectros dos monômeros empregados para facilitar a comparação e determinar o aparecimento, a sobreposição e supressão de bandas. É possível observar que, em todos ocorrem às bandas de características de éster ( $1.730\text{ cm}^{-1}$ ,  $1300\text{ cm}^{-1}$  e  $1.100\text{ cm}^{-1}$ ). Deste modo pode-se dizer que a polimerização foi eficiente em todas as estequiometrias estudadas. Apresentam também a banda de estiramento do grupo hidroxila. Esta evidência é estratégica para etapas de cura do material.

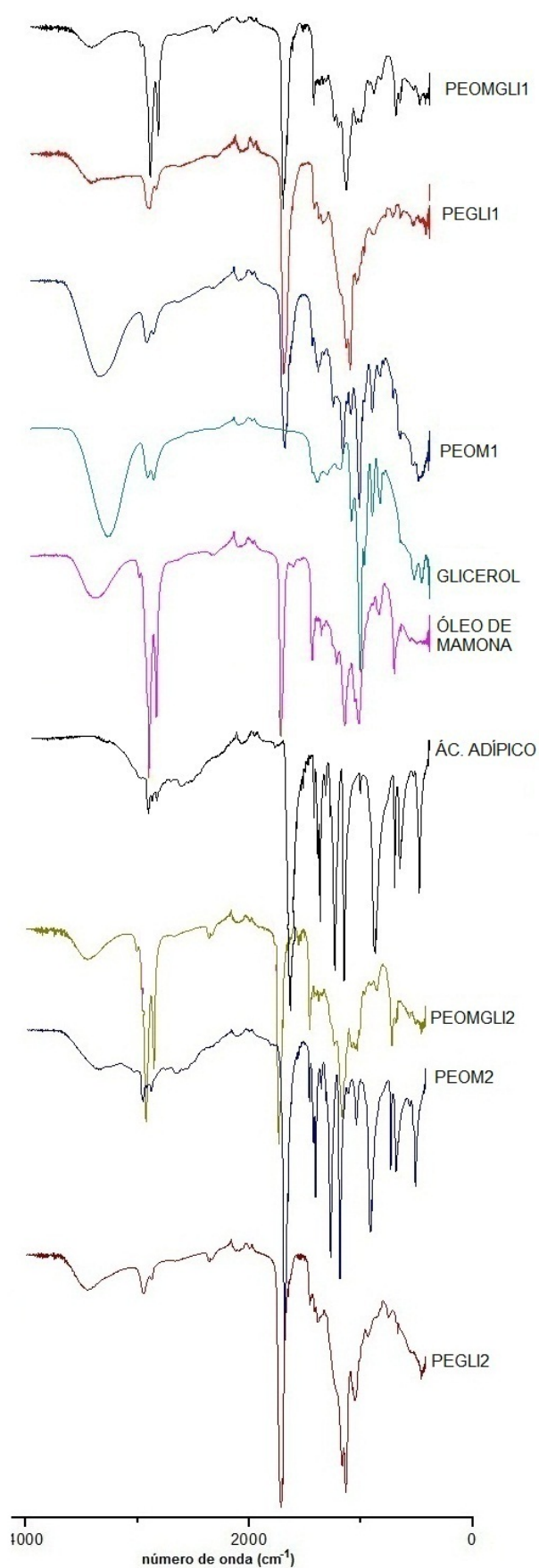


Figura 3. Espectro de absorção na região do infravermelho via ATR dos materiais poliésteres sintetizados.

A banda O-C-C dos ésteres a partir de álcoois primários, refere-se à deformação axial da ligação carbono-oxigênio dos “álcoois”, ocorrendo entre  $1.164\text{ cm}^{-1}$  e  $1.031\text{ cm}^{-1}$ . E, a dos ésteres de obtidos de álcoois secundários ocorre mais ou menos em  $1.100\text{ cm}^{-1}$ . Nas amostras sintetizadas foi possível identificar o aparecimento desta banda, trata-se de uma banda característica de éster e que não está presente nos monômeros precursores.

O aparecimento de bandas características de ésteres, bem como, redução de bandas típicas de OH livre de ácidos carboxílicos e dos álcoois, compreendem fortes evidências de que a reação de esterificação entre os monômeros utilizados aconteceu.

Tabela 2. Bandas observadas nos espectros de absorção na região do infravermelho e suas atribuições para os poliésteres sintetizados a partir de glicerol e óleo de mamona (Miranda *et al.*, 2015).

Número da onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição
3000 a 3300	Deformação axial de O-H
1164	Ésteres de álcoois primários O-C-C
1031	Ésteres de álcoois primários O-C-C
1100	Deformação axial C=O de ésteres
1730	Deformação axial C=O de ésteres
1300	Deformação axial C=O de ésteres

Os espectros de RMN<sup>1</sup>H e RMN<sup>13</sup>C (Figs. 4 e 5), mostraram os principais sinais de modificação dos polióis pelo ácido adípico indicando a ramificação dos poliésteres sintetizados nas regiões de 4 a 4,4 ppm nos espectros de hidrogênio e em 58 a 78 ppm nos espectros de carbono, bem como o pico de carbono carbonílico em 174 ppm. Além disso, nos espectros de hidrogênio, aparecem um pico em 4,14 ppm referente a hidrogênio de hidroxila para os materiais hidroxilados e em 11,7 ppm hidrogênio de ácido mostrada na região expandida em destaque na figura.

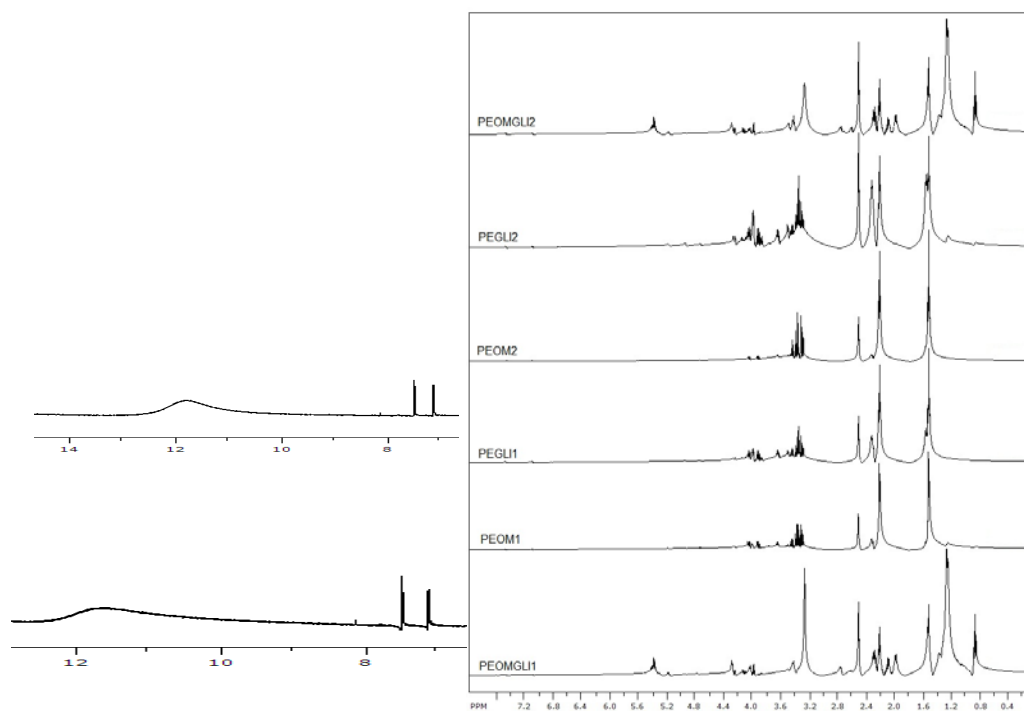


Figura 4. Espectro RMN<sup>1</sup>H dos poliésteres sintetizados conforme a Tabela 1.

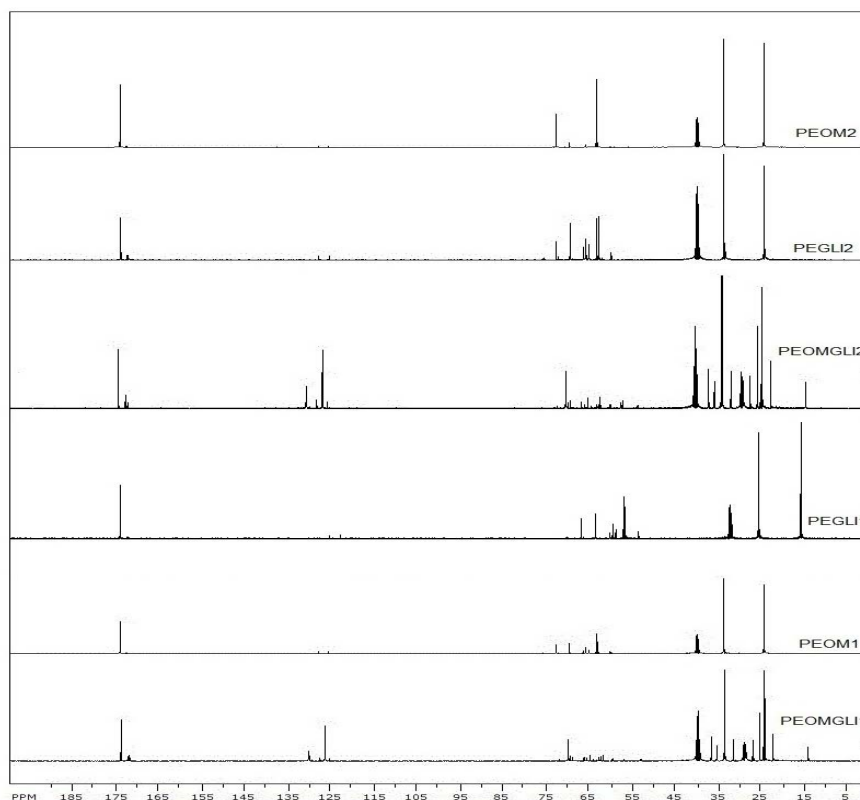


Figura 5. Espectro RMN<sup>13</sup>C dos poliésteres sintetizados conforme a Tabela 1.

O glicerol possui 3 carbonos, enumerados conforme a Fig. 6a como 1 (CH<sub>2</sub>), 2 (CH) e 3 (CH<sub>2</sub>), sendo a posição 2 considerada menos reativa e um espectro de RMN<sup>13</sup>C do glicerol indicará dois picos, um para o carbono da posição 2 (CH) e um para os dois carbonos 1 e 3 (CH<sub>2</sub>), já que estes dois últimos estão em um mesmo ambiente químico. Neste caso, estes carbonos serão designados por G nos espectros de RMN<sup>13</sup>C.

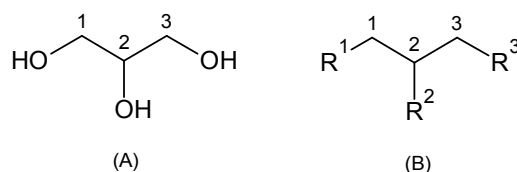


Figura 6. Molécula de glicerol (A) e as respectivas posições de reação (B).

De acordo com Miranda e colaboradores (Miranda *et al*, 2015), novos picos surgem para o carbono quando o glicerol reage com o ácido, devido à mudança do ambiente químico, após a esterificação acontecer. Assim, caso o glicerol reaja em uma só posição e ela seja a R<sub>1</sub> ou R<sub>3</sub> (Fig. 6b) três picos novos surgem, um para cada carbono, designação T<sub>G</sub>. Caso o carbono na posição R<sub>2</sub> reaja, aparecerá no espectro um pico correspondente ao carbono da posição 2 (CH) e um pico para os dois outros carbonos (CH<sub>2</sub>), designado de T<sub>1,3</sub>. Se o glicerol reage em dois pontos com o ácido adípico são formados cinco novos picos. Caso seja as hidroxilas das posições R<sub>1</sub> e R<sub>3</sub>, um pico será referente ao carbono da posição 2 (CH) e um para os carbonos nas posições 1 e 3, designado de L<sub>1,3</sub>. Se as hidroxilas reagidas forem as das posições R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> ou R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub>, os três picos correspondentes são referentes a cada um dos carbonos do glicerol, designado de L<sub>1,2</sub>. E, caso uma molécula de glicerol tenha reagido com nas 3 posições R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub>, o que proporciona a formação de ramificações, dois picos novos são formados, sendo um para o carbono da posição 2 (CH) e um para os carbonos das posições 1 e 3 (CH<sub>2</sub>). Denominado de D. A tabela 3 apresenta uma as designações e sua as atribuições referentes à reação de formação de éster na molécula de glicerol. A Fig. 7 apresenta os espectros de RMN<sup>13</sup>C da região 58 a 78 ppm destacando os sinais e suas designações. A Tabela 4 apresenta o teor de glicerol não reagido para as formulações contendo glicerol.



Tabela 3. Designação e atribuições aos picos observados nos espectros de  $C^{13}$ RMN dos poliésteres.

Designação		Atribuição dos sinais
G		Carbonos do Glicerol
Novos	L <sub>1,2</sub>	Esterificação nos carbonos 1 e 2
	L <sub>1,3</sub>	Esterificação nos carbonos 1 e 3
	T <sub>G</sub>	Carbonos 1 e 2 não reagidos
	T <sub>1,3</sub>	Carbonos 1 e 3 não reagidos
	D	Esterificação nos três carbonos 1, 2 e 3

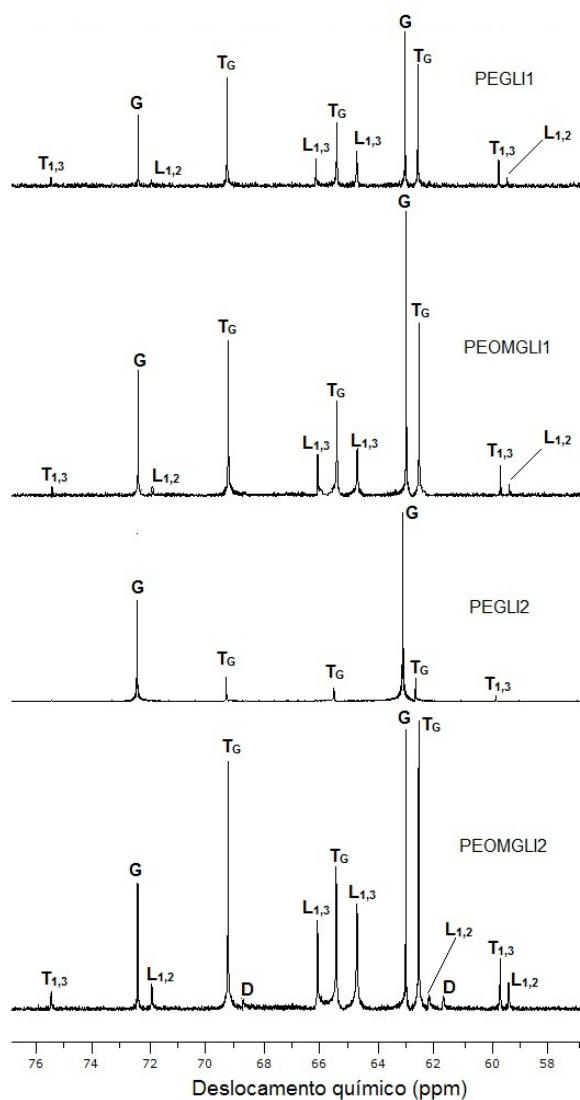
Figura 7. Espectros de RMN  $^{13}C$  dos poliésteres entre 58 e 78 ppm e as respectivas identificações.

Tabela 4. Porcentual de glicerol não reagido.

Poliéster	Estequiometria	Concentração	% de glicerol não reagido
PEOMGLI1	0,9	10% Óleo de Mamona + 90% Glicerol	27,5
PEGLI1	0,9	100% Glicerol	23,2
PEGLI2	1,5	100% Glicerol	84,4
PEOMGLI2	1,5	10% Óleo de Mamona+ 90% Glicerol	15,9

Nota-se com isso, que a estequiometria com excesso de ácido além de reduzir o percentual de glicerol não reagido, observa-se também que 10% de óleo de mamona favorece a reatividade do glicerol, quando comparado ao poliéster formulado com glicerol puro, para ambas as estequiometrias.

#### 4. Considerações finais

Ambos os sistemas utilizados mostram-se com eficiência na polimerização, entretanto o sistema á vácuo é mais indicado, pois evita a hidrólise pós-polimerização. O glicerol mostrou-se com o tempo de cura menor frente ao ácido adípico que o óleo de mamona nas mesmas condições, indicando a hiperramificação do material que leva à dificuldade na reatividade acarretando em um maior teor de glicerol não reagido.

A mistura com 10% de óleo de mamona em todas as estequiometrias  $[OH]/[COOH]$  mostrou-se como a mais promissora visto pela alta compatibilidade da mistura e o efeito cinético mais controlado, ou seja, tempo de cura mais longo do o observado para o poliéster baseado em glicerol puro.

#### Referências bibliográficas

Associação Brasileira das Industrias Têxteis e de Confecção-ABIT. Perfil geral do setor têxtil e de confecção 2016. Disponível em: <<http://www.abit.org.br>>. Acessado em 21/08/2016.

Bain & Company. Potencial de diversificação da indústria química Brasileira. Relatório 4 – Poliuretanos e seus intermediários. BNDS/FEP No. 03/2011. Rio de Janeiro, novembro de 2014. Disponível em: <[www.bndes.gov.br](http://www.bndes.gov.br)>. Acessado em: 27/04/2017.

Biermann, U.; Bornscheuer, U.; Meier, M. A. R.; Metzger, J. O.; Schafer, H. J. *Oils and Fats as Renewable Raw Materials in Chemistry*. *Angewandte Chemie*, n. 50 p. 3854-3871, 2011. DOI: 10.1002/anie.201002767

Chouzouri, G.; Xanthos, M. *Degradation of Aliphatic Polyesters in the Presence of Inorganic Filters*. *Journal of Plastic film and Sheeting*, v. 23 - January 2007. HALL ID: <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00572072>

Coelho, A. C. V.; Santos, P. S. Argilas Especiais: Argilas Quimicamente Modificadas – Uma Revisão. *Quim. Nov.* Vol. 30, No. 5, 1282-1294, 2007. DOI: 10.1590/S0100-40422007000500042

Coutinho, F. M. B.; Rezende, S. M. Catalisadores Sulfônicos Imobilizados em Polímeros: Síntese, Caracterização e Avaliação. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 11, nº 4, p. 222-233, 2001. DOI: 10.1590/S0104-14282001000400012

Cunha, A. C.; Paixão, F. M.; Souza, M. C. B. V.; Ferreira, V. F. Cloreto Isocianúrico e Cloreto Cianúrico: Aspectos Gerais e Aplicações em Sínteses Orgânicas. *Quim, Nova*. Vol. 29, No. 3. 520-527, 2006. DOI: 10.1590/S0100-40422006000300021

Echeverri, D.; Jaramillo, F.; Rios, L. A. *Curing copolymerization kinetics of styrene with maleated castor oil glycerides obtained from biodiesel-derived crude glycerol*. *Applied Polymer Science*, n. 132, p.41344, 2015. DOI: 10.1002/app.41344

Fornasieri, M.; Alves, J. W.; Muniz, E. C.; Ruvolo, A. F.; Otagyro, H.; Rubira, A. F.; Carvalho, G. M. *Synthesis and characterization of polyurethane composites of wood waste and Polyols from chemically recycled pet*. *Composites: Part A* 42, 189-195, 2011. DOI: 10.1016/j.compositesa.2010.11.004

Frey, H.; Holter, D.; Burgath, D. *Degree of branching in hyperbranched polymers*. *Acta Polymer*, 48, 30-35, 1997. DOI: 10.1002/actp.1997.010480105

Goldemberg, J. Biomassa e Energia. *Química Nova*, v.32, n. 3, p. 582-587, 2009. DOI: 10.1590/S0100-40422009000300004.

Guner, F. S.; Yagci, Y.; Erciyas, A. T. *Polymers from triglycerides oils*. *Prog. Polym.* 31, 633-670, 2011. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2006.07.001

Kikuchi, S. Energia – Potencial a ser Explorado, Ecologia e Desenvolvimento. *Terceiro Milênio*, n. 94, p.42-44, 2001. ISSN 0104-9186

- Kumari, S.; Mishra, A.K.; Chattopadhyay, D. K.; Raju, K. V. S. N. *Synthesis and characterization of hyperbranched polyesters and polyurethane coatings*. *Journal polymer Science: Part A: polymer Chemistry*, v. 45, p. 2673-2688, 2007. DOI: 10.1002/pola.22022
- Macdonald, W. A. *New advances in poly (Ethylene Terephthalate) polymerization and degradation*. *Polymer International*, v. 51, n 10, p. 923-930, 2002. DOI: 10.1002/pi.917.
- Mano, E. B. *Polímeros Como Materiais de Engenharia*, Edgar Blucher LTDA, São Paulo, 1991. ISBN: 8521200609.
- Melo, B. N.; Pasa, V. M. D. *Composites based on eucalyptus tar pitch/castor oil polyurethane and short sisal fibers*. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 89, 3797-3802, 2003. DOI: 10.1002/app.12424.
- Miranda, B. H. S.; Alves, A. P. P.; Silva, G. G.; Sousa, A. R.. *Poliéster hiperramificados: síntese por uma rota simples, caracterização e avaliação como modificador de impacto de uma resina epóxi*. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 10, n. 3 (2015) 159–166. ISSN 1809-8797
- Moraes, I. C. et al. *Influência do grau de hidrólise do poli(vinil álcool) nas propriedades físicas de filmes à base de blendas de gelatina e poli(vinil álcool) plastificados com glicerol*. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, 28(3): 738-745, jul.-set. 2008. ISSN 0101-2061
- Peres, E. U. X. *Síntese e Avaliação da Atividade de Catalisadores Obtidos a partir de Ácido Ricinoleico na Produção de Poliéster de Óleo de Mamona (Ricinus communis) e Ácido Tereftálico*. 2008. 50f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, DF.
- Petrovic, S. Z.; Cvtkovic, I.; Hong, D.; Wan, X., Zhang, W.; Abraham, T.; Malsam, J. *Polyester Polyols and Polyurethanes from Ricinoleic Acid*. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 108, 1184-1190, 2008. DOI: 10.1002/app.27783
- Pisk, F. *Perda de Resistência: O Fenômeno da Hidrólise*. *Eng. de Processos*. Albany International/Ano1/Número 1/ Outubro, 2002. Santa Catarina, SC.
- Reis, M. I. P.; Romeiro, G. A.; Damasceno, R. N.; Silva, F. C.; Ferreira, V. F. *Síntese e Aplicações de 1,3,5-Triazinanas*. *Rev. Virtual Quim.* Vol. 5, 283-299, 2013. DOI: 10.5935/1984-6835.20130027
- Vasconcelos, Y. *Decomposição Rápida: Pesquisadores desenvolvem polímero reciclado feito com PET inofensivo ao ambiente*. *Revista Pesquisa FAPESP*. Vol. 135, 76-77. Maio 2007. Disponível em: <<http://revistapesquisa.fapesp.br/2007/05/01/decomposicao-rapida/>>. Acessado em: 21/08/2016
- Zardorecki, P.; Flodin, P. *Surface modification of cellulose fibers. i. spectroscopic characterization of surface-modified cellulose fibers and their copolymerization with styrene*. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 30, 2419-2429, 1985. DOI: 10.1002/app.1985.070300613
- Zhang, T.; Howell, B. A.; Dumitrascu, A.; Martin, S. J. *Synthesis and characterization of glycerol-adipic acid hyperbranched polyesters*. *Polymer*, n. 55, p. 5065-5072, 2014. DOI: 10.1016/j.polymer.2014.08.036
- Yamashita, H.; Nakano, Y. *Polyester – properties, preparation and applications*. New Science Publishers, Inc. New York, 2008. ISBN: 9781608763382.