

## DISSERTAÇÕES DE MESTRADO

**Título: Síntese e Avaliação Farmacológica de Novos Derivados Isocromanilacetilhidrazônicos a Partir do Saffrol**

Aluno: Margareth Rôse de Lima Santos

Orientador: Prof. Dr. Eliezer Jesus Barreiro (IQ-UFRJ) e Prof. Dr. Raimundo Braz-Filho (DQ-UFRJ)

Área: Síntese Orgânica

Data da defesa: 5/5/95

Instituição onde foi defendida a dissertação: Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

No âmbito de uma linha de pesquisa que visa a aplicação de estratégias de modificação molecular no planejamento de novas substâncias bioativas, com potencialização do efeito farmacoterapêutico, realizamos nesta tese a síntese, a análise espectroscópica e a avaliação farmacológica de novos derivados isocromanilacetilhidrazônicos substituídos a partir do saffrol, produto natural abundante isolado do óleo de Sassafráz, como prováveis inibidores de enzimas da cascata do ácido araquidônico. Os compostos-alvo foram obtidos em rendimento global médio de 80%.

As técnicas de ressonância magnética nuclear, uni (1D) e bidimensional (2D) empregadas permitiram a determinação da configuração dos diastereoisômeros *E* (70%) e *Z* (30%) como produto nas reações de condensação para a obtenção dos derivados e a atribuição inequívoca dos deslocamentos químicos de hidrogênio e carbono-13 destes compostos.

A avaliação das propriedades antiinflamatórias e analgésicas destes novos compostos foi realizada utilizando o teste de idema de pata de rato induzido por carragenina e o teste de contorções abdominais induzidas pelo ácido acético, apresentando importantes propriedades analgésicas.

O composto substituído [4-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] é aquele de maior atividade analgésica na série, sendo este resultado similar àqueles obtidos em outras séries de hidrazonas sintetizadas (LASSBio-FF-UFRJ) e reforça o papel relevante da função acilhidrazona para a atividade analgésica, sugerindo um caráter farmacofórico para o substituinte [p-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]-fenila.

**Título: Fotoquímica de 1,2,3-Indanotriona em Presença de Olefinas**

Aluno: Mônica Teixeira da Silva

Orientador: Prof. Dr. José Carlos Netto Ferreira

Área: Fotoquímica

Data da defesa: 6/3/95

Instituição onde foi defendida a dissertação: Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

1,2,3-Indanotriona, em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, foi irradiada a 300nm em presença de olefinas contendo hidrogênio alílico (2,4,4-trimetil-1-penteno, cicloexeno, 2-metil-2-buteno, 2-metil-1-buteno *trans*-piperileno), grupos fortemente doadores de elétrons (2,3-difenil-1,4-dioxeno), grupos fracamente doadores de elétrons (acenaftileno, *cis*-estilbeno, *trans*-estilbeno, 1,1-difeniletileno e 4-metilestireno) ou grupos aceptores de elétrons (fumarato de metila e chalcona) a fim de se estudar o comportamento fotoquímico com estes diferentes substratos.

A reação de abstração de hidrogênio com as olefinas que apresentam hidrogênio alílico, ou seja, 2,4,4-trimetil-1-penteno, cicloexeno e 2-metil-2-buteno:2-metil-1-buteno (12:1), é preferencial à reação de fotocicloadição [2+2] no último caso, sendo a única observada para as duas primeiras olefinas, fornecendo os produtos 2-hidroxi-2-[2'-neopentil-2'-propen-1'-ila]-1,3-indanodiona (I); 2-hidroxi-2-[2'-cicloexen-1'-ila]-1,3-indanodiona (II); 2-hidroxi-2-[1',2'-dimetil-2'-propen-1'-ila]-1,3-indanodiona (III), 2-hidroxi-2-[2'-metil-2'-buten-1'-ila]-1,3-indanodiona (IV) e 2-hidroxi-2-[2'-etil-2'-propen-1'-ila]-1,3-indanodiona (V); respectivamente.

Nas reações com 2-metil-2-buteno e 2,3-difenil-1,4-dioxeno observou-se a formação de produtos de fotocicloadição [2+2], isto é, as oxetanas 2-espiro-2'-[3',4',4'-trimetil-oxetana]-1,3-indanodiona (VI) e 2-espiro-2'-[3',4'-difenil-oxetana]-1,3-indanodiona (VII), respectivamente, que podem ser formadas via intermediários birradicais 1,4 a partir de um ataque C-C ou C-O, ou por par de íons radicais.

As olefinas que possuem grupos aceptores de elétrons não forneceram produtos quando em presença do estado excitado tripleto de 1,2,3-indanotriona. O mesmo resultado foi encontrado com acetileno dicarboxilato de dimetila. Por outro lado, *trans*-piperileno reagiu termicamente por um

processo Diels-Alder, fornecendo o dihidropirano VIII (2-espiro-2'-[6'-metil-3',6'-diidro-2'-H-pirano]-1,3-indanodiona).

Técnicas modernas de RMN, espectrometria de massas e infravermelho permitiram a elucidação estrutural dos produtos de reação I-VIII.

**Título: Síntese e Confirmação Estrutural de 1,3-Diarilpropanos Naturais**

Aluno: Paulo Afonso de Almeida

Orientador: Prof. Dr. Silas Varella Fraiz Júnior

Área: Síntese Orgânica

Data da defesa: 10/3/95

Instituição onde foi defendida a dissertação: Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

Este trabalho descreve a síntese de quatro 1,3-diarilpropanos. O 1-(4'-hidroxi-5'-metil-2'-metoxifenil)-3-(2"-hidroxi-4",5"-metilenodioxifenil)-propano IX-B foi sintetizado para comprovação inequívoca do produto natural IX isolado da *Iryanthera laevis*. O 1-(4'-hidroxi-2'-metoxifenil)-3-(4"-hidroxifenil)-propano XV (Broussonina B) e o 1-(2'-hidroxi-4'-metoxifenil)-3-(4"-hidroxifenil)-propano XIV (Broussonina A) são fitoalexinas isoladas da *Broussonetia papyrifera* Vent. e que possuem atividades antifúngica e antibacteriana. O 1-(2',4'-dimetoxifenil)-3-(4"-hidroxifenil)-propano XVIII é um produto sintético oriundo da hidrogenação catalítica da 4-benziloxi-2',4'-dimetoxichalcona.

A rota sintética utilizada envolveu a hidrogenação catalítica (Pd-C 10%) de chalconas obtidas por condensação aldólica de acetofenonas e benzaldeídos devidamente substituídos.

Os 1,3-diarilpropanos foram caracterizados por I.V, espectrometria de massas e RMN (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, COSY e HETCOSY).

**Título: Estudo da Influência das Características Físico-Químicas de Zeólitas no Craqueamento do Óleo de Soja**

Aluno: Frances Regiane dos Santos

Orientador: Profa. Dra. Stella Regina Reis da Costa (DTQ-UFRJ)

Área: Catálise Heterogênea

Data da defesa: 16/10/95

Instituição onde foi defendida a dissertação: Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

Os óleos vegetais têm sido estudados como matéria-prima na obtenção de hidrocarbonetos combustíveis. As transformações catalíticas e térmicas desses óleos têm sido igualmente apresentadas como capazes de gerar hidrocarbonetos a partir dos quais poderiam ser obtidos o diesel e a gasolina vegetal.

Os catalisadores utilizados nestas investigações são geralmente zeólitas que, após a crise do petróleo no início dos anos 70, vêm sendo continuamente pesquisados e modificados, uma vez que face a um rígido controle ambiental, com restrições ao uso de chumbo tetraetil, requer-se do catalisador um bom desempenho em relação à octanagem da gasolina, obtida com a otimização dos teores de aromáticos e olefinas.

No presente trabalho estudou-se a degradação catalítica do óleo de soja, utilizando-se como catalisadores a Sílica-Alumina Amorfa e as zeólitas Y, Mordenita e ZSM-5, nas formas protônicas, determinando-se a seletividade e estabilidade catalítica, através da análise da composição dos produtos resultantes das reações e das características físico-químicas dos catalisadores empregados.

As zeólitas Y e ZSM-5, ambas com uma maior acidez de Brønsted, apresentaram produtos ricos em hidrocarbonetos aromáticos, enquanto que a sílica-alumina amorfa gerou produtos essencialmente parafínicos.

Os resultados das análises dos produtos, associados às características físico-químicas dos catalisadores testados sugerem que a reação de craqueamento do óleo de soja ocorre preferencialmente na superfície externa destes catalisadores.

**Título: Oxidação Desidrogenante de Propano a Propeno Sobre Catalisadores VOx Suportados em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**

Aluno: Sandra Matias Damasceno

Orientador: Dr. Paulo Gustavo Pries de Oliveira - INT

Área: Catálise Heterogênea

Data da defesa: 20/10/95

Instituição onde foi defendida a dissertação: Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

Neste trabalho foram preparadas duas séries de catalisadores, tendo o vanádio como elemento ativo e alumina ( $Al_2O_3$ ) e nióbia ( $Nb_2O_5$ ) como suportes. Para a imobilização do elemento ativo foi usada a técnica de ancoragem a partir do  $VOCl_3$  com teores de vanádio equivalentes a meia e uma monocamada. Os sólidos preparados foram caracterizados por análise química, difração de raios-X, BET, PIE, FTIR, TPR, XPS e  $RMN_{51}V$  e avaliados para a reação de oxidação desidrogenante de propano a propeno. Os resultados permitiram associar a acidez e a estrutura dos sítios ativos com a atividade e seletividade dos sólidos preparados.

#### **Título: Síntese de Poliácridatos e Polimetacrilatos do Cardanol e de Seus Derivados Hidrogenados Epoxidados**

Aluno: Andréa de Vasconcelos Ferraz  
Orientador: Eurico de Barros Lobo Filho  
Área: Polímeros  
Data da defesa: 7/6/95

Instituição onde foi defendida a dissertação: UFAL

Neste trabalho desenvolveu-se a síntese de monômeros acrílicos e metacrílicos do cardanol e de seus derivados hidrogenado e epoxidado, seguido da polimerização radicalar destes monômeros. O cardanol é reduzido para o 3-pentadecilfenol com 92% de rendimento, usando Pd/C como catalisador, sob temperatura e pressão ambiente. Os monômeros acrílicos e metacrílicos do cardanol e de seus derivados foram obtidos através da condensação do cloreto de acrilóila ou metacrilóila, na presença de hidreto de sódio, em bons rendimentos (70-80%). O monômero do cardanol epoxidado foi preparado pela epoxidação do acrilato ou metacrilato do cardanol com ácido metacloroperbenzóico. A caracterização dos monômeros foi realizada por  $RMN^1H$ , IV e espectrometria de massas. Em uma segunda etapa foram estudadas as polimerizações radicalares dos monômeros, onde diversos parâmetros reacionais, tais como: solventes, concentração do iniciador ( $(PhCO)_2O_2$ ) e (AIBN)), tempo e temperatura de reação foram investigados. Os polímeros obtidos foram caracterizados por  $RMN^1H$ . As análises via cromatografia por permeação em gel apresentaram massa molecular entre 20.000 e 90.000 e índice de polidispersão entre 1,2 e 3,2. As análises termogravimétricas destes polímeros mostraram que os mesmos são estáveis em temperaturas abaixo de 250°C; acima deste valor o processo de degradação térmica tem início.

#### **Título: Estudo Químico e Avaliação do Efeito Biocontrolador de Extratos de *Esenbeckia grandiflora* \*Martius (Rutaceae)**

Aluno: Jorge José de Brito Silva  
Orientadores: Lucia Maria Conserva e Ana Maria Quejeiro Lopes  
Área: Química Orgânica/Microbiologia  
Data da defesa: 31/10/95

Instituição onde foi defendida a dissertação: UFAL

A presente dissertação descreve o isolamento, a identificação estrutural de alguns constituintes químicos e o efeito antimicrobiano *in vitro* dos extratos obtidos em acetato de etila de raízes e clorofórmicos de folhas e caules de *Esenbeckia grandiflora* \*Martius.

O estudo fitoquímico dos extratos submetidos a bioensaios (fungos, bactérias e leveduras), conduziu, após fracionamentos cromatográficos e outras técnicas de purificação (CROMATOTRON e CCDP), ao isolamento de um alcalóide do tipo indolpiridoquinazolínico (euxiloforicina D), não isolado anteriormente no gênero *Esenbeckia* e ativo contra os fungos *Botryodiplodia theobromae* e *Aspergillus flavus*; uma mistura contendo os triterpenos  $\beta$ - e  $\alpha$ -amirinas, duas furanocumarinas (pimpinelina e xantotoxina), um alcalóide furanoquinolínico (kokusaginina), além de  $\beta$ -sitosterol e o seu glicosídeo, o 3-O- $\beta$ -D-glicopiranosil-sitosterol. Estas substâncias tiveram suas estruturas elucidadas com base na análise dos dados espectrométricos (IV, EM,  $RMN$  de  $^1H$  e de  $^{13}C$ ), incluindo experimentos DEPT-135.

#### **Título: Isolamento e Caracterização de Constituintes Químicos de Raízes de *Esenbeckia grandiflora* (Rutaceae)**

Aluno: Fernando Maia de Oliveira  
Orientador: Lucia Maria Conserva  
Área: Química Orgânica  
Data da defesa: 31/10/95

Instituição onde foi defendida a dissertação: UFAL

Esta dissertação descreve o isolamento e a elucidação estrutural de alguns constituintes químicos presentes no extrato clorofórmico de raízes, ativo em cultivos *in vitro* contra formas eritrocíticas do *Plasmodium falciparum* e positivo em testes com larvas de *Artemia salina*, da espécie *Esenbeckia grandiflora*, coletada no município de Marechal Deodoro/AL.

O fracionamento cromatográfico do extrato clorofórmico, proveniente do extrato etanólico bruto após partição com solventes, resultou no isolamento de duas furanocumarinas (pimpinelina e xantotoxina), três alcalóides

furanquinolínicos (kokusaginina, maculina e flindersiamina), do alcalóide 4-metoxi-1-metil-2-quinolona, não isolado previamente neste gênero, e de 3-(1", 1"-dimetilalil) columbianetina, uma diidrofurancumarina inédita de fonte natural. Todas as substâncias tiveram suas estruturas elucidadas com base na análise dos dados obtidos nos espectros no IV, UV,  $RMN^1H$  e de  $^{13}C$  e EM.

#### **Título: Estudo sobre Reações de Inserção de Isonitrilas em Ligações Pd-C e Compostos Paladocíclicos.**

Aluno: Renato Augusto Konrath  
Orientador: Jairton Dupont  
Área: Química  
Data da defesa: 5/1/95

Instituição onde foi defendida a dissertação: UFRGS

Foi investigada a reação de inserção de isonitrilas (fenil-, *o*-toluil-,  $\alpha$ -metilbenzil-, benzil- e terc-butil-) na ligação M-C dos seguintes complexos N-paladocíclicos: o bis (8-etilquinoleína-C,N) di ( $\mu$ -Cl) dipaládio II e os seus derivados obtidos por substituição do grupo etila por outros grupos que contenham ligação M-C alquílica e o bis (N,N-dimetilbenzilamina-C,N) di ( $\mu$ -Cl) dipaládio II, que contém ligação M-C arflica.

Enquanto que as reações de inserção de isonitrilas na ligação Pd-C ocorrem facilmente com o último complexo, produtos de inserção com os complexos derivados de 8-etilquinoleína só são observados quando um grande excesso de fenil isonitrila é empregado, e assim mesmo, somente produtos derivados de polimerização da isonitrila foram caracterizados.

#### **Título: Estudo da Reação Catalítica de Formação de Uretano a partir do Hexametilendiisocianato**

Aluno: Rosane Angélica Ligabue  
Orientador: Michèle Oberson de Souza  
Área: Química  
Data da defesa: 12/4/95

Instituição onde foi defendida a dissertação: UFRGS

Neste trabalho estudou-se o comportamento catalítico dos complexos  $\beta$ -dicetonatos:  $Fe(acac)_3$ ,  $Cr(acac)_3$ ,  $Cu(acac)_2$  e o complexo  $[Ni(MeCN)_6](BF_4)_2$ , empregados na reação de formação de uretanos a partir do hexametilendiisocianato (HDI) e dos álcoois: etanol (EtOH), propionato de 2-hidroxieta (P2HE) e propionato de 2-hidroxiopropila (P2HP). O desempenho destes complexos foi comparado em relação ao dos catalisadores comerciais. Os melhores resultados foram obtidos com o complexo  $Fe(acac)_3$  que produz essencialmente o produto diuretano (seletividade  $\geq 90\%$ ) com frequências de rotação de 74,0  $h^{-1}$  em 150 minutos de reação do HDI com EtOH, enquanto que o catalisador comercial mis empregado nos processos industriais, dibutildilaurato de estanho (DBTDL), apresenta quantidades equivalentes de ambos os produtos (monouretano e diuretano) e frequências de rotação em torno de 29,0  $h^{-1}$  para o mesmo sistema reacional. Os resultados catalíticos permitiram propor mecanismos reacionais diferenciados. Nas condições experimentais empregadas, o estudo cinético dos sistemas catalíticos mais ativos permitiu determinar que as reações seguem um comportamento de pseudo-1ª ordem.

#### **Título: Espectrômetro Aberto de Espalhamento de Luz**

Aluno: Ricardo Cunha Michel  
Orientador: Dimitrios Samios  
Área: Química  
Data da defesa: 12/4/95

Instituição onde foi defendida a dissertação: UFRGS

Este trabalho teve por objetivo a construção de um equipamento capaz de realizar medidas de espalhamento de luz estático de amostras submetidas a processos dinâmicos induzidos por varredura de temperatura.

Para a construção foram utilizados: fonte de raios laser tipo fon argônio, sistema de amostragem, sistema de detecção e controle envolvendo computador tipo PC-AT e interface, a qual viabilizou o controle de varredura de temperatura, medidas absolutas de temperatura, medidas relativas da intensidade de luz espalhada e medidas relativas da intensidade de luz incidente.

O equipamento mostrou-se adequado à realização de medidas de intensidade de luz espalhada e caracterizou-se por uma alta eficiência de ampliação e reprodutibilidade de dados com uma incerteza máxima de 4% nos experimentos envolvendo controle de tempo, temperatura, ângulo de espalhamento e intensidade de luz detectada.

O equipamento foi aplicado ao acompanhamento do processo de cura de 1,4-butanodiol diglicidil éter (DGE) com anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico (CH), usando trietilamina (TEA) como iniciador. A mostra com as mesmas composições que aquelas analisadas por espalhamento de luz haviam sido previamente analisadas por análise térmica (DSC). O tratamento aplicado aos resultados de espalhamento de luz, para a obtenção dos fatores de conversão relativa, é similar ao tratamento

isotático (PP) foram preparadas em torquímetro Brabender, com câmara de mistura acoplada, em diferentes faixas de composição e condições de processamento. Foram avaliadas as propriedades mecânicas e de escoamento das misturas EPDM/PP, bem como o efeito da adição de polipropileno degradado (PP-DEG) nas propriedades dessas misturas. Para a caracterização e o estudo do grau de compatibilização das misturas EPDM/PP e EPDM/PP/PP-DEG foram realizadas análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise termogravimétrica (TGA), ressonância magnética de  $^{13}\text{C}$  ( $^{13}\text{C}$ -NMR) e microscopia eletrônica de varredura (SEM).

**Título: Caracterização Estrutural e Térmica Poli(metacrilato de Metila-co-ácido Metacrílico)**

Aluno: Cláudia Regina Elias Mansur

Orientador: Elisabeth Ernel da Costa Monteiro

Área: Química de Polímeros

Data da defesa: 10/3/95

Instituição onde foi defendida a dissertação: IMA/UFRJ

Copolímeros de metacrilato de metila-ácido metacrílico, preparados pela ação do ácido nítrico concentrado sobre metacrilato de metila, na ausência de outros reagentes, foram caracterizados por espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier, ressonância magnética nuclear, calorimetria diferencial de varredura, análise termogravimétrica, titulação química e viscosimetria. A composição dos copolímeros obtidos a 30°C, razão volumétrica monômero:  $\text{HNO}_3$  1:5 e tempos de reação de 12, 24, 48, 120 e 196 horas foi estudada por essas técnicas e mostrou que a polimerização ocorre simultaneamente com a hidrólise como relatado em trabalho anterior. Os espectros de infravermelho (FT-IR) dos copolímeros éster/ácido (sal de sódio) obtidos com o acessório de refletância difusa (DRIFT) permitiram estimar o grau de hidrólise dos copolímeros que foi confirmado por calorimetria e termogravimetria.

**Título: Emulsões Acrílicas Fotossensíveis-Preparação e Aspectos Cinéticos da Reação de Fotodimerização**

Aluno: Hélcio de Oliveira Rocha

Orientador: Leila Léa Yuan Visconte

Área: Química de Polímeros

Data da defesa: 6/6/95

Instituição onde foi defendida a dissertação: IMA/UFRJ

Tensoativo fotossensível foi preparado por meio da incorporação de anidrido maleico à cadeia de borracha natural, adição de grupos cinamato aos grupos anidrido e neutralização das carboxilas remanescentes. A concentração micelar crítica calculada foi de 0,7%. Monômero fotossensível foi obtido através da reação de cloreto de cinamoila com metacrilato de 2-hidróxi-propila. A utilização tanto do tensoativo fotossensível quanto do monômero fotossensível em polimerizações permitiu a preparação de emulsões acrílicas fotossensíveis. Filmes aplicados a partir destas emulsões foram irradiados por luz UV e a reação dos grupos cinamato foi acompanhada por espectrometria de absorção na região do IV. Verificou-se que a reação de fotodimerização é melhor representada por uma cinética de segunda ordem. A constante de velocidade mostrou-se inversamente proporcional à espessura dos filmes preparados.

**Título: Modificação Química de Polipropileno com Anidrido Maleico via Extrusão Reativa**

Aluno: Ai Ren Tan

Orientador: Ailton de Souza Gomes

Área: Química de Polímeros

Data da defesa: 10/4/95

Instituição onde foi defendida a dissertação: IMA/UFRJ

Resumo: Preparação de agente compatibilizante através da modificação de polipropileno (PP) com anidrido maleico (AM) via radical livre foi estudada em extrusora mono-roscas. Foram investigados uma série de parâmetros de processo que mostraram seus efeitos na reação. Verificou-se que o aumento na eficiência de graftização é acompanhada de degradação de cadeia. Entretanto, a adição de co-agente difuncional dimetacrilato de trietileno glicol (DIMTEG) aumentou a eficiência de graftização e reduziu a degradação de cadeia. O desempenho do agente compatibilizante preparado PP-DMTEG-AM foi comparado com o agente compatibilizante comercial PP-AM em misturas de polipropileno e poliamida-6 (PA-6). A análise das propriedades físicas, mecânicas, térmicas e morfológicas das misturas indicam que o PP-DMTEG-AM tem um desempenho ligeiramente superior ao agente compatibilizante comercial.

**Título: Misturas de Nylon-6/Poli(etileno-co-ácido) Contendo EVA Modificado com Grupos Mercaptan**

Aluno: Everaldo Felipe da Silva

Orientador: Bluma Guenther Soares

Área: Química de Polímeros

Data da defesa: 24/8/95

Instituição onde foi defendida a dissertação: IMA/UFRJ

Poli(etileno-co-álcool vinílico-co-mercaptopo-acetato de vinila) EVASH, com diferentes teores de grupos SH foi sintetizado através de esterificação entre EVA hidrolisado e ácido mercapto-acético. O polímero funcionalizado correspondente foi utilizado como agente compatibilizante de misturas de polietileno de baixa densidade (LDPE) e Nylon-6. A adição de EVASH proporcionou melhora nas propriedades mecânicas das misturas. Os resultados obtidos dependem da concentração do agente compatibilizante na mistura. Análise morfológica através de microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura revelou um aumento de dispersão nas fases com a adição de EVASH. Experiências com extração sugerem que o EVASH está quimicamente ligado à fase nylon-6. A adição de EVASH promove uma resistência maior à absorção de água das misturas analisadas e provoca mudanças significativas na cristalização de ambas as fases.

**Título: Síntese de Polibutadieno Líquido Hidroxilado via Decomposição Fotoquímica do Peróxido de Hidrogênio**

Aluno: Marcus Tadeu Moura Moutinho

Orientador: Fernanda M. B. Coutinho

Área: Química de Polímeros

Data da defesa: 27/10/95

Instituição onde foi defendida a dissertação: IMA/UFRJ

Foi estudada a síntese do polibutadieno líquido hidroxilado via decomposição fotoquímica ( $\lambda = 254$  nm) do peróxido de hidrogênio em meio alcoólico. Verificou-se a variação da taxa de polimerização com o tempo, com a concentração de iniciador (peróxido de hidrogênio), com o tipo de álcool utilizado e com a intensidade de radiação. As mais altas taxas de polimerização (19% de conversão em 8 horas) foram obtidas quando foi usado o álcool t-butílico como agente compatibilizante. Os polibutadienos líquidos obtidos foram caracterizados quanto ao peso molecular (GPC), teor de hidroxilas (acetilação com anidrido acético) funcionalidade, IR, microestrutura e tipos de hidroxila ( $^1\text{H}$ -NMR e  $^{13}\text{C}$ -NMR), teor de vinil-ciclo-hexeno (VCH) residual e viscosidade. Os polímeros apresentaram pesos moleculares ( $M_n$ ) variando na faixa de 458 a 1099, polidispersões ( $M_w/M_n$ ) na faixa de 1,20 a 1,46 e funcionalidades ( $\bar{F}_n$ ) entre 1, 2 e 3,2 dependendo do tipo de agente compatibilizante usado.

**Título: Preparação de Poli[(etileno-co-acetato de vinila)-g-(metacrilato de metila)] e sua Utilização como Agente Compatibilizante para Misturas PVC/EVA**

Aluno: Marco Aurélio Rangel Moraes

Orientador: Bluma Guenther Soares

Área: Química de Polímeros

Data da defesa: 4/12/95

Instituição onde foi defendida a dissertação: IMA/UFRJ

Copolímeros graftizados de poli(etileno-co-acetato de vinila) contendo 18% p/p de acetato de vanila (EVA 18%) e poli(metacrilato de metila) (PMMA) foram sintetizados através de mecanismo via radical livre, usando EVAL modificado quimicamente com ácido tioglicólico (EVALSH), como agente de transferência em polimerização de metacrilato de metila com AIBN. Foram usadas relações EVALSH/PMMA variadas. Os copolímeros assim obtidos foram purificados e caracterizados e sua eficiência como agentes de compatibilização foi verificada através da avaliação das propriedades mecânicas das misturas poli(cloreto de vinila (PVC) e EVA 18%.

**Título: Propriedades Elétricas de Misturas Envolvendo Poliestireno, Copolímero em Bloco de Estireno-Butadieno e Negro de Fumo**

Aluno: Katia Maria Nunes Gambôa

Orientador: Bluma Guenther Soares

Área: Química de Polímeros

Data da defesa: 13/12/95

Instituição onde foi defendida a dissertação: IMA/UFRJ

Compostos poliméricos foram obtidos à base de poliestireno e poli(estireno-B-butadieno) (PBS) e negro de fumo (CB) com carga condutora. As misturas foram feitas no estado fundido em torquímetro Brabender acoplado a uma câmara de mistura e em seguida moldados por compressão. As propriedades elétricas dos polímeros isolados e das misturas foram investigadas em termos das condições de processamento, morfologia e composição do sistema. Misturas de PS/PBS também foram investigadas a fim de comparar com os resultados referentes às misturas PS/CB. As propriedades mecânicas também foram analisadas. Um efeito percolativo foi observado em todas as amostras (CB).

## TESES DE DOUTORAMENTO

### **Título: Efeito de Doadores de Elétrons em Catalisadores Ziegler-Natta à Base de $TiCl_3$ para Polimerização de Propileno**

Aluno: Marcos Antonio da Silva Costa

Orientador: Fernanda M. B. Coutinho

Área: Química de Polímeros

Data da defesa: 16/2/95

Instituição onde foi defendida a tese: IMA/UFRJ

Foi estudada a influência do éter di-isoamílico e éter di-n-butílico na síntese de catalisadores Ziegler-Natta. Os catalisadores foram caracterizados por difração de Raios X, BET, teor de Ti e Al e avaliados quanto à atividade e estereoespecificidade em polimerizações de propileno. Foi verificado que nas condições de síntese empregadas nesta tese, éter di-isoamílico foi o principal agente responsável pela formação de  $\beta$   $TiCl_3$  altamente defeituoso com alta atividade e estereoespecificidade. Quanto ao éter di-n-butílico possibilitou a formação de estruturas  $\delta$ - $TiCl_3$  altamente ativas e estereoespecíficas. O desempenho do catalisador mais ativo (sintetizado com éter di-n-butílico) foi avaliado na polimerização de propileno em presença de diferentes doadores de elétrons externos. Foi verificada a influência da razão molar Al/Ti sobre a atividade e estereoespecificidade catalítica e a influência de propileno, estireno, ciclopentadieno e hexeno-1 como monômeros de pré-polimerização.

### **Título: Utilização de Poli(etileno-co-acetato de vinila-g-estireno) em mistura EVA/PS**

Aluno: Ronilson Vasconcelos Barbosa

Orientador: Bluma Guenther Soares

Área: Química de Polímeros

Data da defesa: 13/3/95

Instituição onde foi defendida a tese: IMA/UFRJ

Poli(etileno-co-acetato de vinila-g-estireno) foi sintetizado através de técnica de transferência via radical livre, visando EVA quimicamente modificado com ácido tioglicólico como agente de transferência em polimerização de estireno com AIBN. O polímero assim obtido foi purificado e sua atuação como agente interfacial foi analisada em mistura EVA/Poliestireno. As misturas foram obtidas em extrusora "Leistritz" operando como duplo parafuso de modo co-rotatório. O método de mistura utilizado foi eficiente para promover um alto grau de dispersão das misturas. EVA com menor teor de acetato de vinila forneceu melhor dispersão. A adição de copolímeros grafitizados promoveu um sinergismo nas propriedades mecânicas tanto do poliestireno puro como de mistura PS/EVA na composição 90/10.

### **Título: Relação Estrutura-Propriedades de Polioxadiazóis, Copolioxadiazóis e Politriazol**

Aluno: Maria Eugênia A. R. Sena Piacsek Borges

Orientador: Cristina Tristão de Andrade

Área: Química de Polímeros

Data da defesa: 24/3/95

Instituição onde foi defendida a tese: IMA/UFRJ

Esta tese tem como objetivo a síntese, caracterização e estudo sistemático sobre as propriedades térmicas e de permeação de gás de diferentes polioxadiazóis, copolioxadiazóis e politriazol aromáticos. Estes polímeros são sintetizados a partir de ácidos dicarboxílicos aromáticos e de sulfato de hidrazina. A aplicação destes polímeros heterocíclicos como membranas depende de suas solubilidades em solventes orgânicos e da capacidade de formar filmes flexíveis e resistentes à fratura. A solubilidade desses materiais é aumentada através da escolha de ácidos dicarboxílicos, que possuam grupos funcionais flexíveis em sua estrutura molecular. A diferença estrutural destes polímeros originou membranas densas com diferentes permeabilidades e seletividades para a separação da mistura gasosa  $CO_2/CH_4$ .

### **Título: Síntese e Caracterização de Catalisadores Ziegler-Natta com Morfologia Controlada e Avaliação na Polimerização de Propileno**

Aluno: Maria Madalena de Camargo Forte

Orientador: Fernanda M. B. Coutinho

Área: Química de Polímeros

Data da defesa: 25/5/95

Instituição onde foi defendida a tese: IMA/UFRJ

Foram preparados catalisadores Ziegler-Natta a partir de adutos de  $MgCl_2$  esférico,  $TiCl_4$  e doadores de elétrons para a síntese de polipropileno. Os suportes foram obtidos em forma esférico a partir da precipitação do aduto fundido em isoparafina a  $-40^\circ C$ , através da transferência da emulsão aduto fundido/isoparafina a  $120^\circ C$  em tubo com diâmetro e

comprimento definidos. Os catalisadores foram preparados usando-se fitalatos como doadores de elétrons internos e foram avaliados na polimerização de propileno na presença de trietil alumínio e alcoxi-silano como doador de elétrons externos (DE). O efeito das condições de preparação dos suportes e catalisadores nas suas composição e morfologia foi avaliado por análise elemental e microscopia eletrônica. A composição química dos adutos foi  $MgCl_2 \cdot nEtOH$ , onde n variou de 2,0 a 3,5. O teor de EtOH teve influência na preparação dos adutos, e a precipitação e desalcooção dos mesmos são fatores importantes para a obtenção de catalisadores e polímeros com boa morfologia.

### **Título: Estudo de Sistemas Poliméricos Contendo Mesofase de Poliéster Líquido-Cristalino Flexível**

Aluno: Wang Shu Hui

Orientador: Fernanda M. B. Coutinho e Emo Chiellini

Área: Química de Polímeros

Data da defesa: 5/6/95

Instituição onde foi defendida a tese: IMA/UFRJ

A versatilidade do grupamento formado pela tríade tereftalato-metilhidroquinona-tereftalato) foi pesquisada e explorada nesta Tese. Foram obtidos diversos sistemas termotrópicos, tanto por mistura quanto por copolimerização de poliésteres flexíveis, contendo segmento polimetileno ou poli(óxido de etileno). Em misturas com PBT e PET, os poliésteres líquido-cristalinos, poli(1,8 octametileno-bis-tereftalato de 1,4-metilfenileno) ( $MeQTC_8$ ) e poli(1,6-hexametileno-bis-tereftalato de 1,4-metilfenileno) ( $MeQTC_6$ ), respectivamente, mantiveram suas propriedades anisotrópicas em toda a faixa de temperatura estudada, mesmo após a fusão da matriz polimérica, PBT ou PET. Foi observada a miscibilidade parcial de  $MeQTC_6$  na fase amorfa do PET. Foram preparados poli(éter-éster/es), poli[(metil-1,4-dioxifenileno-4,4'-dicarbonil- $\alpha,\omega$ -dibenzoil-poli(óxido de etileno))], com segmentos de óxido variando de 1 a 13 unidades. Alguns destes copolímeros apresentaram propriedades de líquido-cristalinas.

### **Título: Degradação Controlada de Polipropileno por Extrusão Reativa**

Aluno: Marisa Cristina Guimarães Rocha

Orientadores: Fernanda M. B. Coutinho e Stephen Balke

Área: Química de Polímeros

Data da defesa: 16/8/95

Instituição onde foi defendida a tese: IMA/UFRJ

Um estudo da degradação controlada de polipropileno por extrusão reativa foi realizado. O polipropileno foi degradado em extrusora, utilizando-se dois peróxidos orgânicos (Lupersol 101 e Lupersol 130) que apresentam velocidades de decomposição diferentes a 20 e 40 rpm as variáveis de resposta foram as medidas de peso molecular ( $M_n$ ,  $M_w$  e  $M_z$ ) a distribuição de peso molecular (MWD) e a viscosidade intrínseca dos polímeros degradados  $[\eta]$ . Foi verificado que quando a concentração do iniciador aumentou de 0 para 0,5% p/p ocorreu um estreitamento pronunciado da distribuição de peso molecular. Posterior aumento da concentração do iniciador conduziu apenas a um ligeiro decréscimo da polidispersão. Um processo de degradação de polipropileno, envolvendo a adição múltipla e sequencial de peróxido foi comparado com um outro no qual essa adição foi efetuada em uma única etapa.

### **Título: Terpolímeros de Estireno Anidrido Maleico e Acrinonitrila**

Aluno: Regina de Jesus Santos Cunha

Orientador: Ailton de Souza Gomes

Área: Química de Polímeros

Data da defesa: 27/11/95

Instituição onde foi defendida a tese: IMA/UFRJ

Terpolímeros de estireno, anidrido maleico e acrilonitrila foram investigados quanto a reatividade dos monômeros neste sistema e quanto ao processo de polimerização ideal para obtenção dos terpolímeros com distribuição de composição o mais estreita possível. Terpolímeros com diferentes composições foram sintetizados em solução pelo processo semi-contínuo e suas propriedades mecânicas e térmicas foram investigadas em função da composição. A resistência à tração, alongamento na ruptura, tenacidade e resistência térmica aumentaram com o aumento no teor de anidrido maleico. Para aumentar a resistência ao impacto, os terpolímeros foram misturados com elastômero termoplástico do tipo copolímero tribloco de estireno e butadieno com resultados insatisfatórios devido à fraca adesão interfacial.

### **Título: Síntese e Caracterização de Polímeros Obtidos a partir da 2-fenil-2-oxazolina**

Aluno: Pedro Ivo Canesso Guimarães

Orientador: Aginaldo Pozes Monteiro

Área: Química de Polímeros

Data da defesa: 14/12/95

Instituição onde foi defendida a tese: IMA/UFRJ

A partir da polimerização catiônica da 2-fenil-2-oxazolina foram obtidos a poli(n-benzoil-etilenoimina) e copolímeros alternados, em bloco, graftizado e estatístico. O homopolímero e os copolímeros, em bloco e graftizado, foram modificados para produzir polímeros com unidades repetitivas de etilenoimina. Os polímeros formados tiveram as suas estruturas caracterizadas por FTIR,  $^1\text{H-NMR}$  e  $^{13}\text{C-NMR}$ . Verificou-se que a natureza e o tipo de grupo alquila do iniciador catiônico influenciaram a homopolimerização. As constantes viscosimétricas  $\kappa$  e  $\alpha$  foram determinadas para os homopolímeros. O método desenvolvido para a determinação do peso molecular médio da polietilenoimina linear, através da formação de microemulsões, apresentou bons resultados. Alguns dos polímeros modificados mostraram-se eficientes como inibidores de corrosão para aço-carbono em meio ácido.

**Título: Espalhamento de Pósitrons por Moléculas:**

**Implementação do Funcional-C**

Aluno: Jorge Luiz da Silva Lino

Orientador: Marco Aurélio Pinheiro Lima

Área: Físico-Química

Data de defesa: 19/10/95

Instituição onde foi defendida a tese: Dept. de Física do ITA/CTA

Apresentamos neste trabalho uma formulação intitulada de Funcional-C para estudar colisões de pósitrons de baixa energia em moléculas de geometria arbitrária. Este formalismo é baseado no método Multicanal de Schwinger para pósitrons (SMCP) que embora seja um método geral (é aplicável para alvos poliatômicos e inclui acoplamento multicanal) é limitado no que se refere a utilização de funções de base quadraticamente integrável (Gaussianas Cartesianas). A princípio isto não é problema considerando que o SMCP requer uma boa descrição da função de onda de espalhamento somente na região onde o potencial for diferente zero. No entanto, para potenciais de longo alcance (moléculas polares ou cálculos de excitações eletrônicas permitidas por dipolo) o SMC pode proporcionar resultados imprecisos. O Funcional-C (FC) que representa o primeiro passo para a inclusão de ondas planas como função de base no SMCP consiste em escrever a função de onda como a soma de uma onda plana mais uma combinação de funções teste. A diferença básica entre os dois casos (FC e SMCP) é a presença do primeiro e segundo termo de Born na amplitude de espalhamento do FC. Visando a preservação de importantes características do SMCP, desenvolvemos códigos computacionais gerais (aplicável para alvos poliatômicos) para calcular estes termos. Testamos o FC para o espalhamento de pósitrons pelo átomo de Hélio e a molécula de Hidrogênio para diversas energias. As seções de choque elásticas (total e diferencial) obtidas são consideradas satisfatórias.