



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

RITA DE CÁSSIA SOUSA PEREIRA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E CINÉTICA DE POLIMERIZAÇÃO DE NOVAS
BENZOXAZINAS A PARTIR DO CARDANOL**

FORTALEZA

2019

RITA DE CASSIA SOUSA PEREIRA

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E CINÉTICA DE POLIMERIZAÇÃO DE NOVAS
BENZOXAZINAS A PARTIR DO CARDANOL

Dissertação submetida à coordenação do Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Química. Área de concentração: Química.

Orientadora: Profa. Dra. Selma Elaine Mazzetto.

Coorientador: Prof. Dr. Diego Lomonaco Vasconcelos de Oliveira.

FORTALEZA

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- P495s Pereira, Rita de Cássia Sousa.
Síntese, caracterização e cinética de polimerização de novas benzoxazinas a partir do Cardanol / Rita de Cássia Sousa Pereira. – 2019.
62 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2019.
Orientação: Profa. Dra. Selma Elaine Mazzetto.
Coorientação: Prof. Dr. Diego Lomonaco Vasconcelos de Oliveira.
1. Polibenzoxazinas. 2. Resíduos agroindustriais. 3. Cinética de polimerização. I. Título.

CDD 540

RITA DE CÁSSIA SOUSA PEREIRA

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E CINÉTICA DE POLIMERIZAÇÃO DE NOVAS
BENZOXAZINAS A PARTIR DO CARDANOL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Química. Área de concentração: Química.

Orientadora: Profa. Dra. Selma Elaine Mazzetto.

Coorientador: Prof. Dr. Diego Lomonaco Vasconcelos de Oliveira.

Aprovada em: 04/02/2019.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Selma Elaine Mazzetto
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Profa. Dra. Judith Pessoa de Andrade Feitosa
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Francisco Audisio Dias Filho
Universidade Federal do Ceará (UFC)

À minha família e amigos, por todo carinho e incentivo.

AGRADECIMENTOS

A Deus por me permitir chegar até aqui e por sempre me dar forças para enfrentar os desafios da vida.

À minha família por todo amor, carinho, educação, apoio e incentivo em todos os momentos da minha vida.

À minha orientadora, Profa. Selma Elaine Mazzetto, por me permitir fazer parte do Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos (LPT), pela acolhida, preocupação, aprendizados e por nos incentivar a sermos cada dia melhores.

Ao meu coorientador, Prof. Diego Lomonaco Vasconcelos de Oliveira, pela orientação, paciência, conhecimentos adquiridos, disponibilidade em me ajudar sempre que precisei e por ser um grande exemplo de pesquisador.

Ao Centro Nordestino de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética Nuclear (CENAUREMN) pelas análises de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro, em especial à CAPES que financiou este projeto.

A todos os colegas do LPT pela acolhida, ajuda, incentivo, conhecimentos compartilhados, amizade e momentos de descontração.

Aos demais colegas e professores do Programa de Pós-Graduação em Química da UFC que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

“Seja menos curioso sobre as pessoas e mais curioso sobre as ideias.”

Marie Curie

RESUMO

As benzoxazinas são uma classe de monômeros que têm despertado grande interesse no cenário científico, por apresentarem excelentes propriedades químicas, térmicas e mecânicas, caracterizando-se como uma ótima alternativa para o desenvolvimento de novos materiais poliméricos. Este trabalho tem como objetivo obter duas novas benzoxazinas-2-substituídas, através de um procedimento desenvolvido em três etapas: (1) Funcionalização do cardanol, um monofenol presente no Líquido da Casca da Castanha de Caju (LCC), para obtenção de um produto *orto*-formilado; (2) O cardanol funcionalizado foi combinado com furfurilamina, uma amina derivada do furfural, obtido a partir de resíduos lignocelulósicos, para obtenção de um derivado *orto*-aminometilfenol; (3) Combinação do derivado obtido, com diferentes aldeídos (valeraldeído e benzaldeído), dando origem a novos monômeros através de um procedimento sem solvente, sob irradiação de micro-ondas. A sequência reacional mostrou-se eficiente para obtenção dos produtos, cujas estruturas químicas foram confirmadas através das técnicas espectroscópicas de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) e Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C , com bons rendimentos e elevada pureza. A estabilidade térmica dos monômeros foi avaliada por Análise Termogravimétrica (TGA) e a cinética do comportamento de polimerização foi estudada através de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), aplicando os métodos de Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa e Crane para determinação da energia de ativação. Os resultados dos termogramas de DSC mostraram que os produtos sintetizados apresentaram menores valores de E_a e de temperaturas de polimerização, quando comparados com a correspondente benzoxazina não substituída, além de uma ampla janela de processabilidade. O uso de diferentes aldeídos tornou possível a obtenção de monômeros com elevado potencial de polimerização, o que possibilita a adição de novas funções aos polímeros resultantes, de acordo com as perspectivas de aplicações.

Palavras-chave: Polibenzoxazinas. Resíduos agroindustriais. Cinética de polimerização.

ABSTRACT

Benzoxazines are a class of monomers which have aroused great interest in the scientific scenario, due regarding its excellent chemical, thermal and mechanical properties, characterizing itself as a great alternative for the development of new polymeric materials. This work aims to obtain two novel 2-substituted benzoxazines through a procedure carried out in three steps: (1) Functionalization of the cardanol, a monophenol present in the Cashew Nut Shell Liquid (CNSL), to obtain an *ortho*-formylated product; (2) Functionalized cardanol was combined with furfurylamine, an amine derived from furfural, obtained from lignocellulosic waste, to obtain an *ortho*-aminomethylphenol compound; (3) This product combined with different aldehydes (valeraldehyde and benzaldehyde), gives rise to novel monomers through a solvent-free procedure under microwave irradiation. The synthetic pathway was efficient to obtain the products, which had their chemical structures confirmed by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy ($^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{CNMR}$) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), with good yields and high purity. The thermal stability of the monomers was evaluated by Thermogravimetric Analysis (TGA) and kinetic polymerization behavior was studied by Differential Scanning Calorimetry (DSC), by applying Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa and Crane methods to determine the activation energy (E_a) of the studied system. DSC thermograms showed that the synthesized monomers presented lower values of E_a and polymerization temperatures compared to the corresponding unsubstituted benzoxazine, in addition to a wide processing-window. The use of different aldehydes allowed to obtain monomers with high polymerization potential, which allows the addition of new functions to the resulting polymers, according to the applications perspectives.

Keywords: Polybenzoxazines. Agroindustrial waste. Polymerization kinetics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Descarboxilação do ácido anacárdico.....	19
Figura 2 - Estrutura do cardanol.....	19
Figura 3 - Estrutura de 1,3-benzoxazina.....	20
Figura 4 - Mecanismo de polimerização catiônica de abertura do anel de benzoxazina.....	22
Figura 5 - Esquema geral de síntese de novas 1,3-benzoxazinas-2-substituídas a partir do cardanol.....	31
Figura 6 - Proposta mecanística para a <i>orto</i> -formilação do cardanol.....	33
Figura 7 - Proposta mecanística para formação do derivado base de Mannich.....	34
Figura 8 - Proposta mecanística para formação das 1,3-benzoxazinas-2-substituídas.....	36
Figura 9 - Espectros de FT-IR do CDN e CDNF.....	37
Figura 10 - Espectros de FT-IR do CDNF e CDNF-fu.....	38
Figura 11 - Espectros de FT-IR de CDNF-fu, CDNF-fu-[2] <i>val</i> e CDNF-fu-[2] <i>ba</i>	39
Figura 12 - Espectro de RMN de ¹ H do CDNF.....	40
Figura 13 - Espectro de RMN de ¹³ C do CDNF.....	41
Figura 14 - Espectro de RMN de ¹ H do CDNF-fu.....	42
Figura 15 - Espectro de RMN de ¹³ C do CDNF-fu.....	43
Figura 16 - Espectro de RMN de ¹ H do CDNF-fu-[2] <i>val</i>	44
Figura 17 - Espectro de RMN de ¹³ C do CDNF-fu-[2] <i>val</i>	45
Figura 18 - Espectro de RMN de ¹ H do CDNF-fu-[2] <i>ba</i>	46
Figura 19 - Espectro de RMN de ¹³ C do CDNF-fu-[2] <i>ba</i>	47
Figura 20 - Estrutura do monômero CA-fu.....	48
Figura 21 - Curvas de TGA das benzoxazinas CA-fu, CDNF-fu-[2] <i>val</i> e CDNF-fu[2] <i>ba</i> : (a) TGA e (b) DTG.....	49
Figura 22 - Termogramas de DSC das benzoxazinas obtidas a partir do cardanol e furfurilamina.....	50
Figura 23 - Gráficos para determinação de <i>E_a</i> e <i>A</i> pelo método de Kissinger para polimerização de CA-fu, CDNF-fu-[2] <i>val</i> e CDNF-fu-[2] <i>ba</i>	53
Figura 24 - Gráficos para determinação de <i>E_a</i> pelo método de Flynn-Wall-Ozawa para polimerização de CA-fu, CDNF-fu-[2] <i>val</i> e CDNF-fu-[2] <i>ba</i>	54
Figura 25 - Gráficos para determinação da ordem de reação pelo método de Crane para polimerização de CA-fu, CDNF-fu-[2] <i>val</i> e CDNF-fu-[2] <i>ba</i>	55
Figura 26 - Abertura do anel oxazínico: (a) Ca-fu, (b) CDNF-fu-[2] <i>val</i> e c) CDNF-	

fu- [2]ba57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores obtidos dos termogramas de DSC, à taxa de aquecimento de 10 °C. min ⁻¹ , das benzoxazinas baseadas em cardanol e furfurilamina.....	50
Tabela 2 - Expressões das equações das retas e valores de R ² resultantes da aplicação do método de Kissinger.....	53
Tabela 3 - Expressões das equações das retas e valores de R ² resultantes da aplicação do método de Flynn-Wall-Ozawa.....	54
Tabela 4 - Expressões das equações das retas e valores de R ² resultantes da aplicação do método de Crane.....	55
Tabela 5 - Parâmetros de Arrhenius obtidos do estudo de cinética de DCS das benzoxazinas baseadas em cardanol e furfurilamina.....	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Fator pré-exponencial
ATR	Refletância total atenuada
β	Taxa de aquecimento
CA-fu	3-furfuril-7-pentadecil-3,4-diidro-2H-1,3-benzoxazina
CCD	Cromatografia em camada delgada
CDN	Cardanol
CDNF	2-oxo-5-pentadecilfenol
CDNF-fu	2-metil(N-metilfurano)-5-pentadecilfenol
CDNF-fu-[2]ba	2-fenil-3-furfuril-7-pentadecil-3,4-diidro-2H-1,3-benzoxazina
CDNF-fu-[2]val	2-butil-3-furfuril-7-pentadecil-3,4-diidro-2H-1,3-benzoxazina
CENAUREMN	Centro Nordestino de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética Nuclear
ΔH_p	Entalpia de polimerização
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTG	Termogravimetria Derivada
Ea	Energia de ativação
FAO	Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação
FT-IR	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
LPT	Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos
LCC	Líquido da Casca da Castanha de Caju
MW	Irradiação por micro-ondas
n	Ordem de reação
R	Constante universal dos gases
R ²	Fator de determinação
RMN ¹ H e ¹³ C	Ressonância Magnética Nuclear de ¹ H e ¹³ C
ROP	Polimerização por abertura de anel
T _{fusão}	Temperatura de fusão
TGA	Análise Termogravimétrica
T _{onset}	Temperatura de início de polimerização
T _{pico}	Temperatura de pico exotérmico

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
2	LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO.....	18
2.1	Líquido da Casca da Castanha de Caju.....	18
2.2	Benzoxazinas	20
2.3	Polibenzoxazinas	21
2.4	Cinética de polimerização	23
3	OBJETIVOS.....	25
3.1	Geral.....	25
3.2	Específicos.....	25
4	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	26
4.1	Materiais	26
4.2	Métodos.....	26
4.2.1	<i>Síntese orgânica assistida por micro-ondas</i>	26
4.2.2	<i>Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)</i>	26
4.2.3	<i>Ressonância Magnética Nuclear (RMN de ¹H e ¹³C)</i>	27
4.2.4	<i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i>	27
4.2.5	<i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	27
4.3	Síntese do 2-oxo-5-pentadecilfenol (CDNF).....	27
4.4	Síntese de 2-metil(N-metilfurano)-5-pentadecilfenol (CDNF-fu)	28
4.5	Síntese das benzoxazinas por irradiação de micro-ondas	29
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
5.1	Síntese das novas 1,3-benzoxazinas-2-substituídas.....	31
5.1.1	<i>Orto-formilação do cardanol (CDNF)</i>	32
5.1.2	<i>Síntese do derivado base de Mannich (CDNF-fu)</i>	33
5.1.3	<i>Síntese das novas benzoxazinas baseadas em cardanol e furfurilamina</i>	34
5.2	Caracterização estrutural dos produtos sintetizados	36
5.2.1	<i>Espectroscopia Vibracional de Infravermelho com Transformada de Fourier</i>	36
5.2.2	<i>Ressonância Magnética Nuclear de ¹H e ¹³C</i>	39
5.3	Caracterização Térmica das novas 1,3-benzoxazinas-2-substituídas baseadas em cardanol e furfurilamina.....	47
5.3.1	<i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	48

5.3.2	<i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i>	49
5.3.3	<i>Cinética de polimerização das benzoxazinas obtidas a partir do cardanol e furfurilamina</i>	52
6	CONCLUSÕES	59
	REFERÊNCIAS	60

1 INTRODUÇÃO

Os polímeros representam um dos grandes avanços tecnológicos da humanidade e são quimicamente definidos como macromoléculas constituídas de unidades moleculares repetidas, denominadas monômeros, que se unem através de ligações covalentes a partir de uma reação denominada polimerização (JIANG; LOOS, 2016).

Do ponto de vista comercial, as resinas tradicionais utilizadas para o desenvolvimento de materiais poliméricos sintéticos têm como fonte de matéria-prima os recursos petroquímicos (SINI; BIJWE; VARMA, 2014). Deste modo, um dos grandes desafios dos pesquisadores é a busca por alternativas renováveis que levem a produtos com qualidades similares ou superiores aos materiais derivados dos combustíveis fósseis, além de processos mais seguros.

Nesse sentido, as 1,3-benzoxazinas são uma classe moderna de monômeros que têm despertado grande atenção no cenário científico, devido polimerizarem, via abertura do anel oxazínico (*ring-opening polymerization, ROP*), produzindo as polibenzoxazinas. Estes polímeros apresentam vantagens relevantes em comparação com as resinas tradicionais: excelentes propriedades químicas, térmicas e mecânicas; altas temperaturas de transição vítrea; baixa absorção de umidade, além de não produzirem subprodutos no processo de polimerização, caracterizando-se como uma ótima alternativa para o desenvolvimento de materiais poliméricos (LI *et al.*, 2017).

A utilização de matérias-primas renováveis tem sido relatada na síntese de benzoxazinas. Nesse contexto, o Líquido da Casca de Castanha de Caju (LCC) é uma das fontes naturais mais ricas em compostos fenólicos, considerado um subproduto da indústria do agronegócio do caju (*Anacardium occidentale* L.) e de baixo valor econômico (BUONO *et al.*, 2018). Cardanol, um dos componentes do LCC, foi relatado como sendo um substrato fenólico na obtenção de novos monômeros (KOTZEBUE *et al.* 2016). As benzoxazinas podem ser preparadas a partir de uma variedade de fenóis e aminas com diferentes grupos substituintes, em combinação com formaldeído.

Dessa forma, uso de diferentes tipos de aldeídos apresenta-se como uma alternativa para obtenção de novas 1,3-benzoxazinas-2-substituídas, com forte potencial de polimerização, e até o momento pouco explorado. Os grupos substituintes ligados ao anel oxazínico possuem forte influência sobre as propriedades dos polímeros formados, o que

permite adaptá-los de acordo com as necessidades de aplicação, além da possibilidade de adição de novas funções às polibenzoxazinas (OHASHI *et al.*, 2016).

Em geral, a preparação de benzoxazinas requer longos períodos de reação, além do uso de solventes orgânicos. A síntese assistida por irradiação de micro-ondas apresenta-se como uma alternativa eficiente para obtenção desses monômeros ao reduzir o tempo de reação de horas a minutos, permitindo que a reação ocorra na ausência de solvente, além da obtenção de produtos com maiores rendimentos, quando comparadas com as reações convencionais de síntese orgânica (OLIVEIRA *et al.*, 2017).

Diante do exposto, o presente trabalho tem como objetivo sintetizar novas 1,3-benzoxazinas-2-substituídas a partir do cardanol, furfurilamina e dois diferentes aldeídos de origem natural (valeraldeído e benzaldeído), e avaliar a influência dos substituintes ligados à posição 2 do anel oxazínico no comportamento de polimerização desses monômeros. Visto que não há relatos na literatura, este trabalho também descreve, pela primeira vez, o estudo da cinética de polimerização de benzoxazinas 2-substituídas.

2 LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

2.1 Líquido da Casca da Castanha de Caju

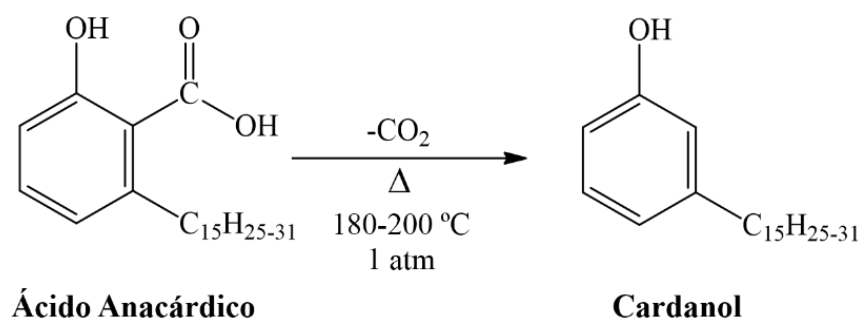
O Brasil é o quinto maior produtor mundial de castanha de caju, conforme dados da Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO), com produção de cerca 148 mil toneladas por ano (FAOSTAT, 2017). Da indústria de beneficiamento da castanha de caju, se obtém como principal produto a amêndoa, principal responsável pelo agronegócio do caju.

O LCC, encontrado no mesocarpo esponjoso que reveste as amêndoas, é a fonte natural mais rica em lipídeos fenólicos. Caracteriza-se como um óleo de coloração escura, viscoso e cáustico, que representa cerca de 25% do peso da castanha, e é considerado um subproduto da indústria do caju, de baixo valor agregado (LOMONACO; MELE; MAZZETTO, 2017).

Segundo relatório do IBGE referente à safra de 2018, a produção nacional de castanha-de-caju foi de 141.388 toneladas, sendo o Ceará responsável por aproximadamente 59% desta produção. Esses dados correspondem a 35.347 toneladas de LCC natural produzidos no Brasil como resíduo agroindustrial (SIDRA, 2018).

De acordo com o processo de obtenção o LCC pode apresentar composições químicas diferentes, sendo classificado em dois tipos: natural e técnico. O LCC natural é obtido através de processo de extração por solvente e apresenta ácido anacárdico como componente majoritário, além de cardol, 2-metilcardol e cardanol. No Brasil, as indústrias de processamento da castanha, empregam um processo térmico-mecânico, no qual utiliza-se elevadas temperaturas (180 °C). Nessas condições, o ácido anacárdico sofre reação de descarboxilação convertendo-se a cardanol e produzindo o LCC técnico, o qual apresenta cerca de 90% de cardanol e é considerado um resíduo industrial, uma vez que o beneficiamento das amêndoas é realizado apenas para fins alimentícios (Figura 1) (MAZZETO *et al.*, 2009).

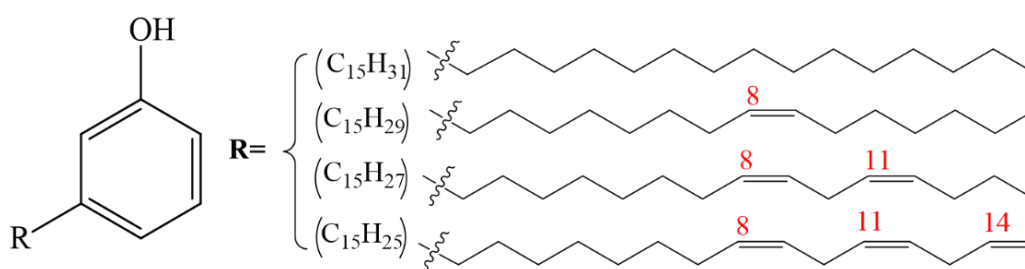
Figura 1 - Descarboxilação do ácido anacárdico.



Fonte: Próprio Autor.

O cardanol é um monofenol, cuja estrutura apresenta uma cadeia alifática com 15 átomos de carbono na posição *meta* do anel aromático, podendo ser saturada ou insaturada (com uma, duas ou três insaturações do tipo *cis*) (Figura 2). Esse composto fenólico e seus derivados apresentam aplicações em diversos segmentos, tais como retardantes de chama (AMARNATH *et al.*, 2018), plastificantes (YAO *et al.*, 2017), compósitos (MATTOS *et al.*, 2017), macromoléculas (RIBEIRO *et al.*, 2017), antioxidantes (MAIA *et al.*, 2012), larvicidas (LOMONACO *et al.*, 2009), resinas epóxi, fenólicas e materiais poliméricos (VOIRIN *et al.*, 2014).

Figura 2 - Estrutura do cardanol.



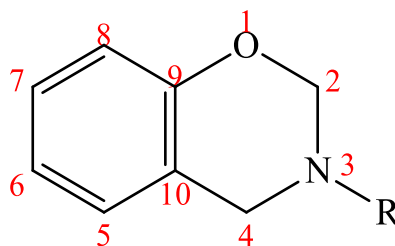
Fonte: Próprio Autor.

A origem renovável, não toxicidade e versatilidade de aplicações tornam o cardanol uma matéria-prima bastante atrativa na síntese de benzoxazinas. Pesquisas recentes têm utilizado esse fenol como substrato para obtenção de novos monômeros, uma vez que a longa cadeia alifática atua como um plastificante interno, conferindo flexibilidade aos polímeros resultantes (ISHIDA; FROIMOWICZ, 2017).

2.2 Benzoxazinas

As benzoxazinas são uma classe de moléculas que apresentam em suas estruturas um anel benzênico condensado a um anel oxazínico, um heterocíclico de seis membros composto por átomos de oxigênio e nitrogênio. Podem apresentar diferentes estruturas de acordo com a posição dos heteroátomos, no entanto, as 1,3-benzoxazinas, quimicamente descritas como 3,4-diidro-2*H*-1,3-benzoxazinas (Figura 3), formam compostos passíveis de polimerização, que ao polimerizarem produzem as polibenzoxazinas (ISHIDA; AGAG, 2011).

Figura 3 – Estrutura de 1,3-benzoxazina.



Fonte: Próprio Autor.

Essas resinas são comumente sintetizadas através de uma reação de condensação de Mannich, em uma única etapa, a partir da combinação de um fenol, uma amina primária e formaldeído (XU *et al.*, 2017). Essa grande versatilidade de design molecular permite a síntese de uma variedade de estruturas com o uso de diferentes matérias-primas que podem ser provenientes de fontes renováveis, além da possibilidade de avaliar a influência dos grupos substituintes ligados ao anel oxazínico nas propriedades dos produtos.

Fenóis e aminas naturais tem sido reportadas para obtenção de novos monômeros, como catecol (KOTZBUE *et al.*, 2018), guaiacol (OLIVEIRA *et al.*, 2017), vanilina (SINI; BIJWE; VARMA, 2014), eugenol (DUMAS *et al.*, 2015), cumarina (FROIMOWICZ *et al.*, 2016), octadecilamina (ZHANG *et al.*, 2015) e furfurilamina (WANG *et al.*, 2012), esta última, frequentemente relatada nos trabalhos de preparação de benzoxazinas devido atuar como um sítio adicional de reticulação através do anel furânico, além de sua origem

sustentável, podendo ser preparada através da aminação redutiva do furfural, produzido a partir de resíduos lignocelulósicos (PELCKMANS *et al.*, 2017).

Uma rota sintética alternativa, através da formação de um derivado *orto*-aminometilfenol, também denominada de base de Mannich, permite o uso de outros tipos de aldeídos ao invés de formaldeído na obtenção de 1,3-benzoxazinas, com a posição 2 do anel oxazínico substituída, a partir de salicilaldeído e diferentes aminas (SHEN *et al.*, 2017). Esses monômeros têm sido alvo de estudos voltados para aplicações biológicas devido suas comprovadas atividades fungicidas (TANG *et al.*, 2011; TANG *et al.*, 2012; TANG *et al.*, 2015). Em contrapartida, a polimerização de 1,3-benzoxazinas-2-substituídas foi relatada em apenas um trabalho na literatura, no qual foi observado que a polimerização dos monômeros 2-substituídos iniciou a temperaturas menores do que das benzoxazinas tradicionais, ratificando que os diferentes substituintes ligados ao anel oxazínico influenciam no processo de polimerização e permitem a avaliação das propriedades das polibenzoxazinas formadas (OHASHI *et al.*, 2016).

2.3 Polibenzoxazinas

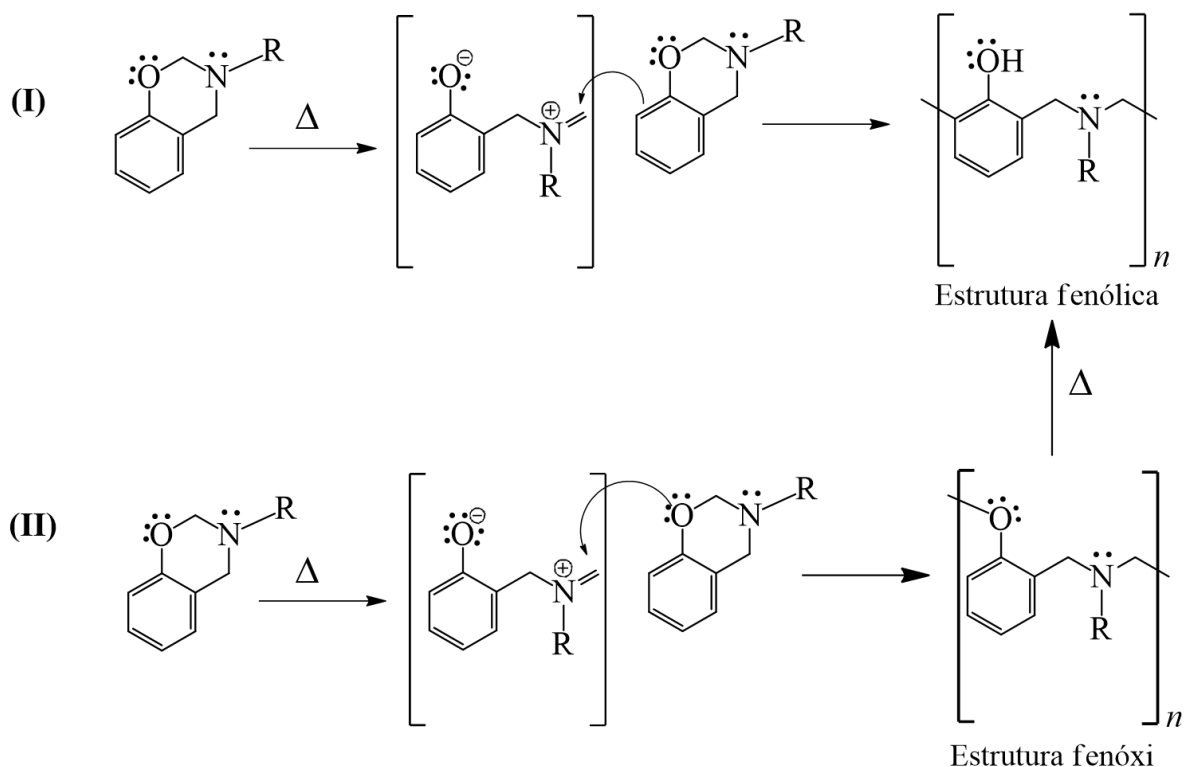
Historicamente, o primeiro relato da síntese de benzoxazinas data de 1944 pelos cientistas Holly e Cope (HOLY; COPE, 1944). Entre os anos de 1950 e 1965, Burke e colaboradores, desenvolveram trabalhos que ajudaram entender de forma mais significativa a química de benzoxazinas de baixa massa molar (BURKE; WEATHERBEE, 1950; BURKE; STEPHENS, 1952; BURKE; MURDOCH; EC, 1954; BURK *et al.*, 1965). Entretanto, o estudo das propriedades das polibenzoxazinas só foi relatado pela primeira vez por Ning e Ishida em 1994 (NING; ISHIDA, 1994; ISHIDA; AGAG, 2011).

As 1,3-benzoxazinas polimerizam quando submetidas a altas temperaturas, através de uma reação catiônica de abertura do anel oxazínico, formando as polibenzoxazinas, uma classe de polímeros que vem ganhando destaque, com aplicações principalmente nos setores automotivo, aeroespacial e de eletrônicos, em virtude de suas excelentes propriedades químicas, térmicas e mecânicas (MARTOS *et al.*, 2018).

De acordo com o mecanismo de polimerização, proposto por Wang e Ishida (2000) podem ser formados dois tipos de estruturas de polibenzoxazinas (Figura 4). A primeira, do tipo fenólica, é formada quando a adição dos monômeros ocorre na posição *orto*

do anel aromático. Se a inserção ocorrer ao átomo de oxigênio do anel oxazínico, serão formadas unidades repetidas do tipo fenóxi. Esta última no entanto tende a rearranjar nas condições de altas temperaturas para formar uma estrutura fenólica, que é termodinamicamente mais estável (LIU *et al.*, 2011).

Figura 4 - Mecanismo de polimerização catiônica de abertura do anel de benzoxazina.



Fonte: Adaptado de Wang e Ishida, 2000.

A estabilidade do anel oxazínico exige que sejam utilizadas altas temperaturas (em torno de 220°C) para que sejam formadas as polibenzoxazinas. Como desvantagem, essas condições podem acarretar em algum tipo de degradação do produto final. Nesse sentido, o uso de catalisadores para reduzir as temperaturas de polimerização tem sido cada vez mais frequente e desejável para aplicações industriais (OZALTIN *et al.*, 2018).

2.4 Cinética de polimerização

A cinética das reações químicas é largamente estudada através de parâmetros obtidos a partir da Equação de Arrhenius, Equação 1.

$$\ln k = - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A \quad (1)$$

A energia de ativação (E_a), definida como a energia mínima que as moléculas devem possuir para formar um produto, pode ser determinada como a inclinação da reta do gráfico de Arrhenius (coeficiente angular, a). O fator pré-exponencial (A) está relacionado à frequência com que as moléculas devem colidir com energia suficiente e orientação espacial adequada e corresponde ao ponto da reta que intercepta do eixo das ordenadas (coeficiente linear, b).

O comportamento das reações de polimerização pode ser avaliado a partir de estudos cinéticos associados à técnica de DSC. O método de Kissinger é uma adaptação da equação de Arrhenius, amplamente empregado nos estudos de cinética de DSC quando se deseja determinar os valores de E_a e de A , a partir de curvas não-isotérmicas, utilizando diferentes taxas de aquecimento. Este método tem como fundamento a relação linear entre $\ln(\beta/T_p^2)$ e o inverso da temperatura de pico exotérmico ($1/T_p$) e é representado pela Equação 2:

$$\ln \left(\frac{\beta}{T_p^2} \right) = \ln \left(\frac{AR}{E_a} \right) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T_p} \quad (2)$$

onde β ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) é a taxa de aquecimento, T_p ($^{\circ}\text{C}$) a temperatura de pico, A o fator pré-exponencial, E_a ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) a energia de ativação e R ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) é a constante universal dos gases (KISSINGER, 1957).

Outra maneira eficiente para determinar a energia de ativação requerida no processo de polimerização é através do método de Flynn-Wall-Ozawa, o qual correlaciona o logaritmo de β com o inverso da temperatura de pico ($1/T_p$), expresso pela Equação 3 (OZAWA, 1965).

$$\log \beta = \log \left(\frac{AE_a}{RG(\alpha)} \right) - 2,315 - 0,4567 \frac{E_a}{RT_p} \quad (3)$$

O método de Crane por sua vez é empregado a fim de determinar a ordem da reação (n) sem necessidade de conhecimento prévio do mecanismo envolvido. Este método

fundamenta-se na relação linear entre $\ln \beta$ e o inverso da temperatura de pico ($1/T_p$), como demonstrado pela Equação 4 (CRANE; DYNES; KAELBLE, 1973).

$$\ln \beta = - \frac{E_a}{nR} \frac{1}{T_p} + C \quad (4)$$

O estudo da cinética de polimerização é de grande importância do ponto de vista industrial, pois permite o aperfeiçoamento dos processos de fabricação e o desenvolvimento de produtos com propriedades melhoradas e maior desempenho. (ROUDSARI; MOHANTY; MISRA, 2014). Os métodos acima descritos possibilitam avaliar a influência de grupos ligados ao anel oxazínico no comportamento de polimerização das benzoxazinas.

3 OBJETIVOS

3.1 Geral

Sintetizar novas benzoxazinas 2-substituídas, utilizando como substrato fenólico o cardanol, e estudar a influência da presença de grupos aromáticos e alifáticos no comportamento de polimerização desses monômeros.

3.2 Específicos

Funcionalizar o cardanol através da adição de um grupo formila na posição *orto* à hidroxila do anel aromático;

Sintetizar um derivado base de Mannich a partir do cardanol formilado e furfurilamina;

Produzir duas novas benzoxazinas a partir da base de Mannich obtida, em combinação com benzaldeído e valeraldeído, sob irradiação de micro-ondas;

Caracterizar estruturalmente os produtos obtidos através das técnicas de espectroscopia vibracional na região de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN de ^1H e ^{13}C);

Avaliar a estabilidade térmica dos monômeros através da técnica de Análise Termogravimétrica (TGA);

Estudar a cinética de polimerização das benzoxazinas através de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1 Materiais

Benzaldeído (99%) e trietilamina (99%) foram usados como fornecidos por Fluka e Cosmoline, respectivamente. Os seguintes reagentes foram obtidos de Sigma-Aldrich (EUA) e usados sem purificação: boro-hidreto de sódio (98%), cardanol hidrogenado (3-n-pentadecilfenol 90%), furfurilamina (99%) tetracloreto de estanho (IV) (98%) e valeraldeído (97%). Acetato de etila, clorofórmio, hexano, hidróxido de sódio, paraformaldeído (99%), metanol, tolueno e sulfato de sódio anidro foram usados como recebidos por LabSynth (Brasil). O composto 3-furfuril-7-pentadecil-3,4-dihidro-2H-1,3-benzoxazina (CA-fu) foi cedido pelo Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos, localizado na Universidade Federal do Ceará.

4.2 Métodos

4.2.1 Síntese orgânica assistida por micro-ondas

As sínteses orgânicas assistidas por micro-ondas foram realizadas em um reator de micro-ondas Milestone, modelo Start SYNTH, pertencente ao LPT. A temperatura de cada reação foi controlada por um sensor de infravermelho e a potência aplicada foi limitada em 800 W.

4.2.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros de FT-IR foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo FT-IR/NIR FRONTIER, pertencente ao LPT, utilizando acessório de ATR com superfície de cristal de seleneto de zinco (ZnSe), com resolução de 4 cm^{-1} , usando a média aritmética de quatro varreduras na faixa de número de ondas de $4000\text{-}550\text{ cm}^{-1}$.

4.2.3 Ressonância Magnética Nuclear (RMN de ^1H e ^{13}C)

Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C foram obtidos em espectrômetro BRUKER, modelo Avance DPX, pertencente ao CENAUREMN, operando em uma frequência de 300 MHz para o ^1H , e de 75 MHz para ^{13}C . Foi utilizado clorofórmio deuterado para solubilizar as amostras.

4.2.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Foram realizadas em equipamento METTLER-TOLEDO, DSC823^e, pertencente ao LPT, utilizando 5 mg de amostra seladas em cadinhos de alumínio. As medidas foram realizadas a diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C/min), em uma faixa de temperatura de 30 a 400 °C, sob atmosfera de nitrogênio (N_2) com fluxo de 50 mL/min.

4.2.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

Foram realizadas em um equipamento METTLER-TOLEDO, modelo TGA/SDTA 851^e, pertencente ao LPT, sob atmosfera de N_2 (fluxo de 50 mL/min), com taxa de aquecimento de 10 °C/min em uma faixa de temperatura de 30 a 900 °C. Utilizou-se cadinho de alumina com aproximadamente 10 mg de amostra.

4.3 Síntese do 2-oxo-5-pentadecilfenol (CDNF)

A síntese do CDNF foi adaptada do procedimento descrito por Casiraghi *et al.* (1980). Em um balão de fundo redondo de 250 mL, foram adicionados cardanol (10,0 g; 32,8 mmol) e tolueno (80 mL). A mistura foi submetida à agitação magnética, à temperatura ambiente, até completa solubilização. Em seguida, acrescentou-se tetracloreto de estanho (IV) (3,94 g; 14,8 mmol) e a mistura permaneceu sob agitação constante por cerca de 20 minutos. Na sequência, foi adicionada trietilamina (6,04 g; 59 mmol) à solução. Após cerca de 20 minutos, adicionou-se paraformaldeído (2,50 g; 82,9 mmol). A mistura reacional foi aquecida à 110 °C, sob refluxo, durante 5 horas. O progresso da reação foi acompanhado por CCD, e ao

término da reação, o produto reacional foi resfriado à temperatura ambiente e adicionou-se uma solução aquosa de HCl (10%) até pH 1. A mistura foi transferida para um funil de separação (250 mL), acrescentados 100 mL de acetato de etila e lavada com água destilada (3x 50 mL). A fase orgânica foi coletada, seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e concentrada sob pressão reduzida. O produto obtido foi recristalizado em metanol para obtenção de CDNF (sólido branco, rendimento: 5,45 g, 50%). **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 11,048 (s; 1H); 9,830 (s; 1H); 7,455 (d; *J* = 7,8 Hz; 1H); 6,850 (d; *J* = 11,7 Hz; 2H); 2,622 (t; *J* = 7,5; 2H); 1,631 (m; 2H); 1,271 (s; 35H); 0,894 (t; *J* = 6,9 Hz; 4H). **RMN ¹³C** (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 195,95; 162,03; 154,01; 133,75; 120,68; 119,08; 117,28; 36,64; 32,13; 30,83; 29,90; 29,86; 29,84; 29,73; 29,63; 29,56; 29,44; 22,89; 14,29. **FT-IR** (ATR, cm⁻¹): 3192; 2924; 2915; 2850; 1669; 1629; 1568; 1502; 1471; 1444; 1394; 1308; 1226; 1191; 1152; 1127; 1108; 967; 887; 863; 810; 799; 718; 632.

4.4 Síntese de 2-metil(N-metilfurano)-5-pentadecilfenol (CDNF-fu)

Foi realizada seguindo o procedimento utilizado por Ohashi *et al.* (2016), com modificações. Em um balão de fundo redondo de 100 mL, sob agitação magnética e acoplado a um condensador de refluxo, foram adicionados CDNF (5g; 15,0 mmol), etanol (40 mL) e furfurilamina (1,60 g; 16,5 mmol). A mistura reacional foi aquecida durante 30 minutos, sob refluxo. O progresso da reação foi acompanhado por CCD, e após esse período, a temperatura foi ajustada para 60 °C, seguido da adição lenta de boro-hidreto de sódio (0,682 g, 18 mmol). A solução permaneceu sob agitação e aquecimento por mais 30 minutos. Ao término, o produto obtido foi resfriado à temperatura ambiente e foram adicionados 50 mL de acetato de etila ao balão. A mistura foi transferida para um funil de separação (250 mL) e lavada com água destilada (3x 30 mL). A fase orgânica foi coletada, seca com sulfato de sódio anidro e concentrada sob pressão reduzida. Após remoção do solvente, o produto CDNF-fu (sólido branco, rendimento: 5,90 g, 95%). **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7,400 (s; 1H); 6,862 (d; *J* = 7,5 Hz; 1H); 6,702 (s; 1H); 6,626 (d; *J* = 7,5 Hz; 1H); 6,342 (s; 1H); 6,217 (s; 1H); 3,936 (s; 2H); 3,827 (s; 2H); 2,541 (t; *J* = 7,8; 3H); 1,596 (m; 3H); 1,268 (s; 38H); 0,893 (t; *J* = 6,6 Hz; 4H). **RMN ¹³C** (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 158,12; 152,27; 144,24; 142,42; 128,53; 119,43; 119,39; 116,58; 110,41; 108,08; 51,17; 44,46; 35,89; 32,11; 29,87; 29,79; 29,72; 29,54; 22,86; 14,27. **FT-IR** (ATR, cm⁻¹): 3275; 2916; 2846; 1620; 1581; 1505; 1466; 1377; 1326; 1267; 1145; 1120; 1076; 1007; 991; 957; 911; 867; 812; 734; 654; 633.

4.5 Síntese das benzoxazinas por irradiação de micro-ondas

Em um balão de fundo redondo de 25 mL, foram adicionados 2 g do produto CDNF-fu e o respectivo aldeído, em razão molar 1:1,2. Ao balão foi acoplado um condensador de Vigreux de 50 cm e colocado na cavidade do micro-ondas, o qual foi ajustado para uma potência máxima de 800 W e programado para aumentar da temperatura ambiente até as seguintes temperaturas: 74 °C (CDN-fu[2]val) e 100 °C (CDN-fu[2]ba em um período de 3 minutos e mantendo-as por mais 5 e 7 minutos, respectivamente. Ao término da reação, acetato de etila (40 mL) foi adicionado ao balão e o material foi transferido para um funil de separação (250 mL). Esta mistura foi lavada com uma solução aquosa de NaOH 2 mol.L⁻¹ (3x 20 mL). A fase orgânica foi coletada, seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e concentrada sob pressão reduzida. O sólido residual foi recristalizado em metanol para obtenção das benzoxazinas (CDNF-fu-[2]val, sólido bege, 1,29g, 55%; CDN-fu-[2]ba, sólido branco, 1,70g, 70%). As estruturas químicas dos produtos foram caracterizadas por FT-IR e RMN de ¹H e ¹³C.

2-butil-3-furfuril-7-pentadecil-3,4-diidro-2H-1,3-benzoxazina (CDN-fu-[2]val)

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7,408 (s; 1H); 6,873 (d; *J* = 7,5 Hz; 1H); 6,725 (d; *J* = 7,8 Hz; 1H); 6,328 (s; 1H); 6,204 (s; 1H); 6,196 (s, 1H); 4,854 (t; *J* = 6,33 Hz; 1H); 3,946 (d; *J* = 14,1 Hz; 3H); 3,728 (d; *J* = 14,4 Hz; 1H); 2,551 (t; *J* = 8,1 Hz; 2H); 1,865 (m; 2H); 1,618 (m; 2H); 1,594 (m; 2H); 1,496 (m; 2H); 1,282 (s; 35H); 0,904 (m; 7H).

RMN ¹³C (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 153,73; 152,67; 143,12; 142,49; 127,56; 120,87; 116,44; 116,26; 110,32; 108,60; 91,10; 47,98; 45,97; 35,96; 32,55; 32,14; 31,52; 29,90; 29,87; 29,81; 29,74; 29,57; 22,90; 22,66; 14,30; 14,19.

FT-IR (ATR, cm⁻¹): 2925; 2856; 1621; 1574; 1504; 1466; 1429; 1337; 1240; 1150; 1116; 1077; 1009; 962; 914; 868; 800; 729; 597.

2-fenil-3-furfuril-7-pentadecil-3,4-diidro-2H-1,3-benzoxazina (CDNF-fu-[2]ba)

RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7,712 (d; *J* = 7,5 Hz; 2H); 7,431 (m; 3H); 7,371 (d; *J* = 7,0 Hz; 1H); 6,898 (d; *J* = 7,5 Hz; 2H); 6,792 (s; 1H); 6,362 (s; 1H); 6,259 (s; 1H); 6,027 (s; 1H); 4,039-3,950 (dd; 2H); 3,859 (s; 2H); 2,641 (t; *J* = 7,5 Hz; 2H); 1,702 (m; 2H); 1,342 (s; 33H); 0,957 (d; *J* = 6,5 Hz; 3H).

RMN ^{13}C (500 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 153,56; 152,67; 143,18; 142,42; 138,92; 128,54; 128,18; 127,57; 126,90; 121,21; 116,76; 116,44; 110,31; 108,58; 90,23; 47,70; 46,23; 35,97; 32,48; 31,62; 29,92; 29,88; 29,83; 29,76; 29,61; 29,58; 22,86; 14,32.

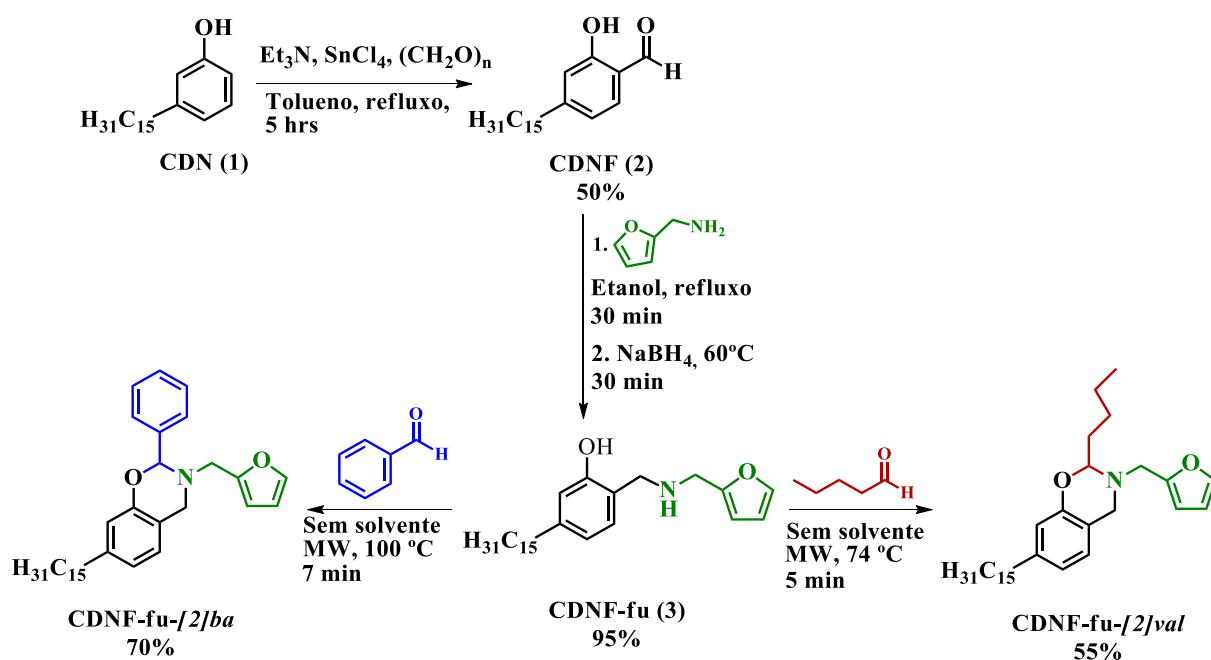
FT-IR (ATR, cm^{-1}): 2955; 2915; 2850; 1621; 1575; 1504; 1467; 1433; 1388; 1344; 1313; 1269; 1238; 1149; 1123; 1074; 1011; 1007; 995; 963; 906; 890; 795; 734; 697; 598.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese das novas 1,3-benzoxazinas-2-substituídas

Os novos monômeros de 1,3-benzoxazinas-2-substituídas foram obtidos a partir do cardanol, furfurilamina e dois diferentes aldeídos de origem natural (benzaldeído e valeraldeído) através de uma rota sintética constituída de três etapas (Figura 5). Tendo em vista que os grupos alcenos da cadeia lateral do cardanol insaturado também estão sujeitos à polimerização, utilizou-se o cardanol saturado a fim de avaliar apenas a influência dos grupos ligados à posição 2 do anel oxazínico.

Figura 5 - Esquema geral de síntese de novas 1,3-benzoxazinas-2-substituídas a partir do cardanol.



Fonte: Próprio Autor.

As benzoxazinas são comumente obtidas por meio de um procedimento envolvendo uma única etapa, através de condensação do tipo Mannich, partindo de um fenol, uma amina primária e formaldeído. Entretanto, essa metodologia não é aplicável ao utilizar aldeídos substituídos devido à baixa reatividade do fenol frente ao grupo substituinte. Na literatura está relatada a síntese de benzoxazinas-2-substituídas utilizando salicilaldeído,

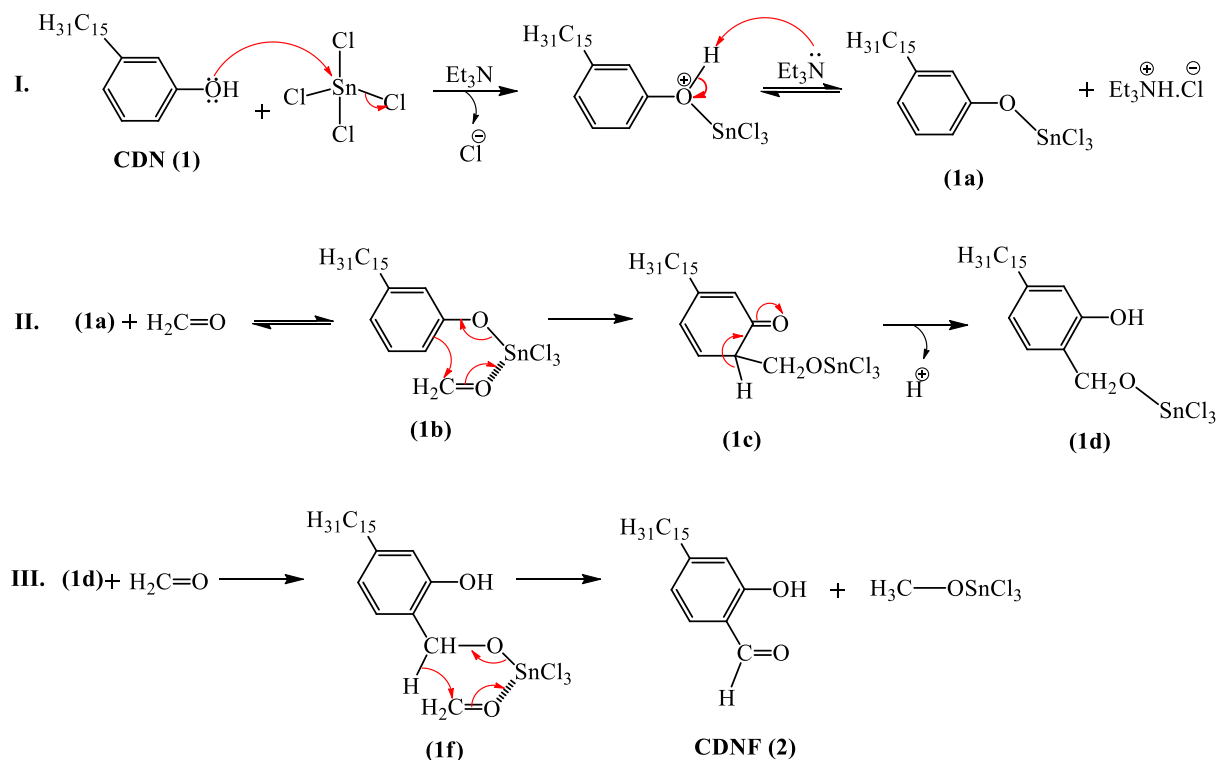
diferentes aminas e aldeídos substituídos, via formação de um derivado *orto*-aminometilfenol, também denominado base de Mannich.

Haja vista a eficiência de aplicação desse procedimento apenas para substratos fenólicos do tipo *orto*-aminometilfenol, neste trabalho, o cardanol foi funcionalizado para obtenção de um fenol *orto*-formilado. Este produto foi combinado com furfurilamina, produzindo um derivado base de Mannich, o qual, em combinação com benzaldeído e valeraldeído, deu origem às novas benzoxazinas-2-substituídas.

5.1.1 *Orto*-formilação do cardanol (CDNF)

O cardanol saturado foi funcionalizado a partir da inserção de um grupo formila na posição *orto* à hidroxila do anel aromático, através de uma metodologia adaptada do procedimento desenvolvido por Casiraghi *et al.* (1980). A reação foi catalisada por tetracloreto de estanho IV (SnCl_4), na presença de trietilamina (Et_3N).

A Figura 6 apresenta uma proposta mecanística para a *orto*-formilação do cardanol. No primeiro passo da reação, o fenol reage com SnCl_4 formando um intermediário (**1a**). Este interage com formaldeído, formando um complexo orientado (**1b**) que, via formação de dienona (**1c**), dá origem ao composto **1d**. Este intermediário interage com outra molécula de formaldeído, por coordenação entre a carbonila e o metal, seguida de transferência de hidreto para o grupo carbonílico, através de um mecanismo concertado (**1f**), levando à formação do produto CDFN e metóxido de Sn (IV). O ataque nucleofílico do anel aromático ao grupo formila pode ser direcionado em ambas as posições *orto*, entretanto, a posição C6 do anel aromático é favorecida frente à posição C2, a qual apresenta impedimento estérico devido a presença da longa cadeia alquílica lateral no carbono C3 (CASIRAGHI *et al.*, 1980; LIU *et al.*, 2002; AMARNATH *et al.*, 2018).

Figura 6 - Proposta mecânica para a *orto*-formilação do cardanol.

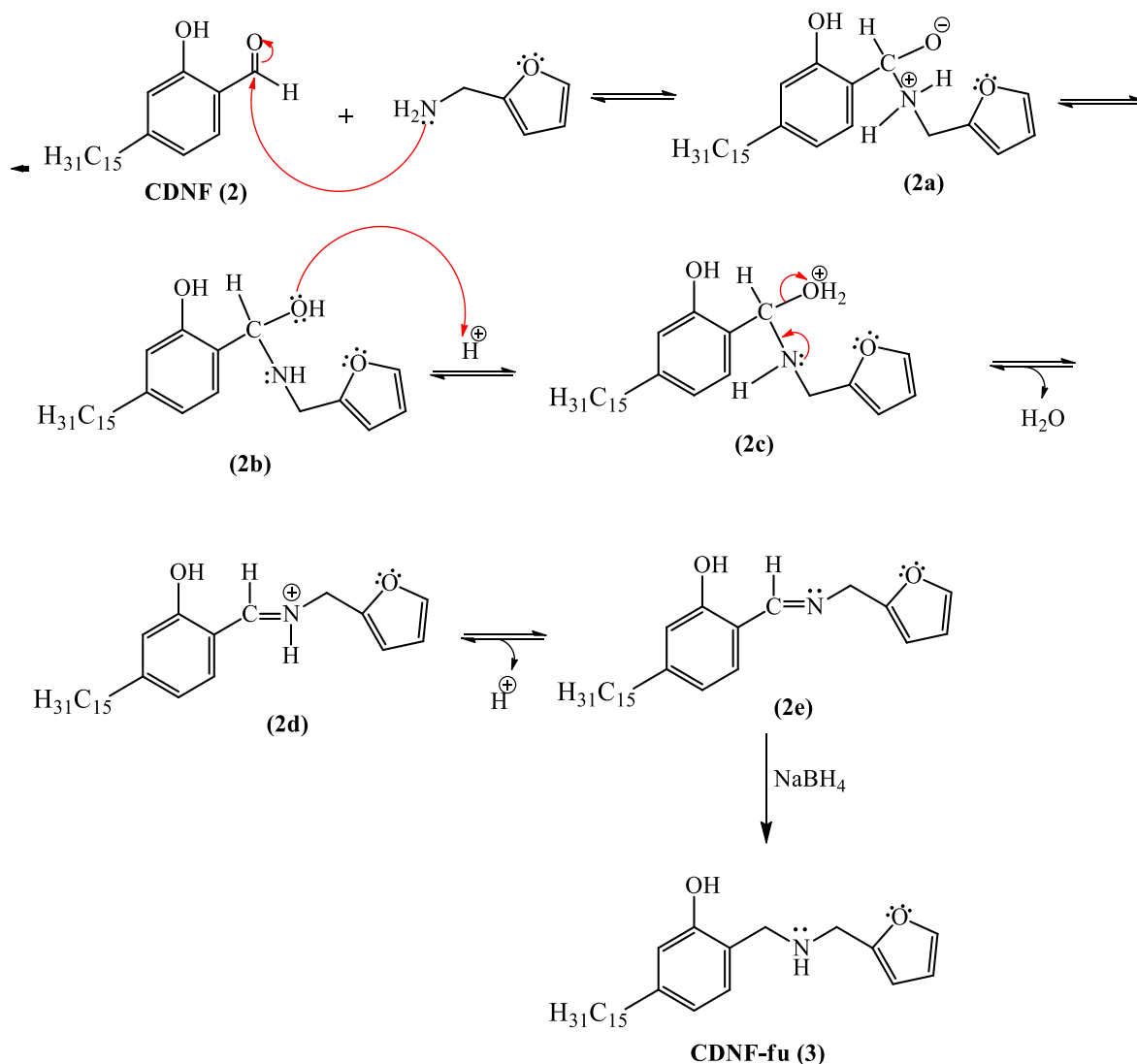
Fonte: Adaptado de CASIRAGHI *et al.*, (1980).

5.1.2 Síntese do derivado base de Mannich (CDNF-fu)

A segunda etapa da rota sintética consistiu na síntese do derivado base de Mannich a partir do cardanol formilado e furfurilamina, via formação de base de Schiff, seguida de redução com NaBH_4 , em etanol, sob agitação magnética e aquecimento convencional. O produto CDNF-fu foi extraído com acetato de etila e obtido como um sólido branco com 95% de rendimento.

A Figura 7 apresenta um mecanismo de reação de substituição nucleofílica à carbonila, através da formação de um intermediário imina (**2e**) que, na presença de NaBH_4 e etanol como solvente prótico, sofre redução levando à formação do derivado base de Mannich.

Figura 7 - Proposta mecanística para formação do derivado base de Mannich.



Fonte: Próprio Autor.

5.1.3 Síntese das novas benzoxazinas baseadas em cardanol e furfuralmina

As condições reacionais para obtenção dos dois monômeros foram empregadas a partir de experimentos preliminares, realizados ao longo do desenvolvimento deste trabalho. As sínteses de 1,3-benzoxazinas-2-substituídas são usualmente realizadas com uso de solventes orgânicos, sob aquecimento convencional e longos tempos reacionais. Neste trabalho, os novos monômeros, abreviados como **CDNF-fu-[2]val** e **CDNF-fu-[2]ba**, foram obtidos a partir do derivado base de Mannich em combinação com valeraldeído e benzaldeído, em um procedimento sem solvente, sob irradiação de micro-ondas, com duração

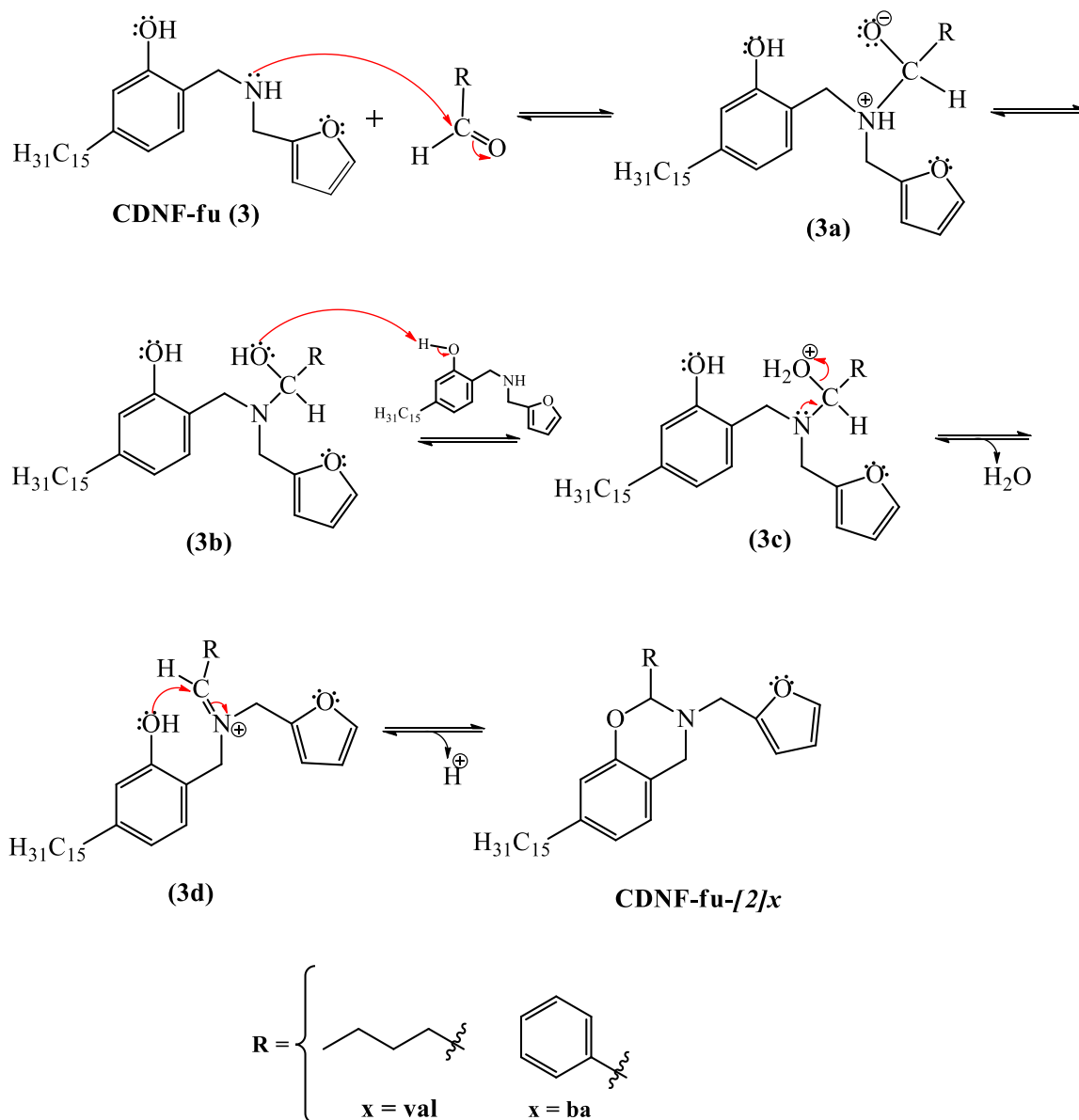
de 5 e 7 minutos, respectivamente. Esses tempos reacionais foram bastante reduzidos em comparação com os trabalhos relatados na literatura, nos quais necessitaram de 5 a 24 horas de reação sob aquecimento convencional (OHASHI *et al.*, 2016; TANG *et al.*, 2011; TANG *et al.*, 2015).

Os produtos **CDNF-fu-[2]val** e **CDNF-fu-[2]ba** foram purificados por recristalização em metanol e obtidos com rendimentos de 55% e 70%, respectivamente. Esses valores foram maiores do que os encontrados na literatura para benzoxazinas-2-substituídas baseadas em salicilaldeído (OHASHI *et al.*, 2016).

De acordo com a proposta mecanística ilustrada na Figura 8, o início da reação consiste em uma adição nucleofílica à carbonila do aldeído, levando à formação de um intermediário tetraédrico (**3b**). Este, na presença de composto fenólico, reage formando um intermediário imínio (**3d**) que cicliza produzindo o monômero de benzoxazina.

O efeito de ressonância do aldeído aromático estabiliza de forma mais eficiente a carga do intermediário cátion imínio (Figura 8, 3d) do que o efeito indutivo doador de elétrons do aldeído alifático, conseqüentemente, a formação do íon imínio a partir de benzaldeído é mais favorável em comparação com valeraldeído, justificando as diferenças nos rendimentos dos produtos obtidos.

Figura 8 - Proposta mecânica para formação das 1,3-benzoxazinas-2-substituídas.



Fonte: Próprio Autor.

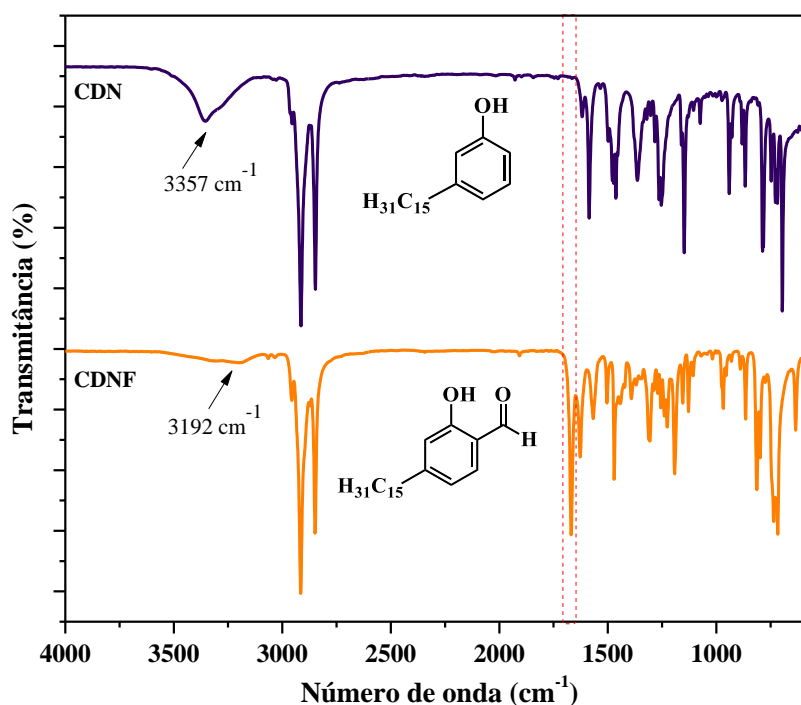
5.2 Caracterização estrutural dos produtos sintetizados

5.2.1 Espectroscopia Vibracional de Infravermelho com Transformada de Fourier

A Figura 9 ilustra o espectro de FT-IR do composto CDNF em comparação com o cardanol saturado (CDN). Verificou-se o deslocamento da banda em 3357 cm^{-1} característica do estiramento vibracional da ligação O-H do fenol de partida para uma região que se estende

em 3192 cm^{-1} . Esse deslocamento acentuado para uma região de menor energia e a baixa intensidade da frequência de absorção sugerem a existência de ligação de hidrogênio intramolecular entre a hidroxila fenólica e o grupo carbonílico adicionado. A funcionalização do cardanol pode ainda ser evidenciada pelo surgimento de uma banda em 1669 cm^{-1} , característica de estiramento da ligação C=O de aldeídos. Verificou-se também a presença de bandas em 2924 e 2850 cm^{-1} referentes aos estiramentos assimétrico e simétrico de CH_2 da cadeia alifática do cardanol, bandas em 1568 e 1471 cm^{-1} atribuídas ao estiramento da ligação C=C de anel aromático, além da banda de estiramento da ligação C-O em 1152 cm^{-1} (SHUKLA *et al.*, 2016).

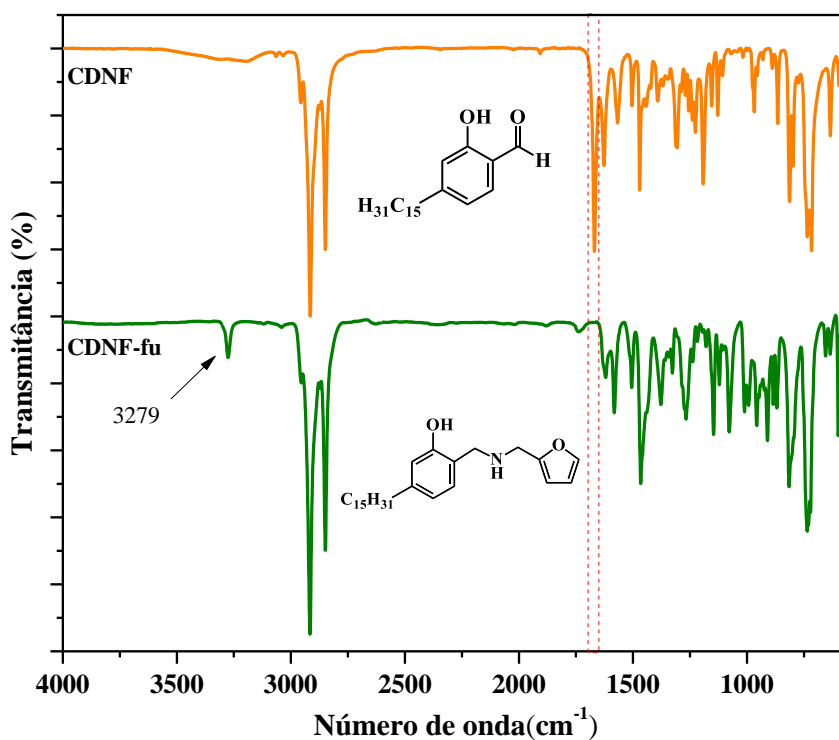
Figura 9 - Espectros de FT-IR do CDN e CDNF.



Fonte: Próprio Autor.

No espectro de infravermelho do composto CDN-fu, apresentado na Figura 10, foi possível observar o desaparecimento da banda de estiramento da ligação C=O da carbonila em comparação com o espectro de CDNF, indicando que houve modificação no grupo aldeído. Um outro indicativo da formação da base de Mannich, foi o surgimento de uma nova banda em 3279 cm^{-1} característica do alongamento da ligação N-H de aminas secundárias.

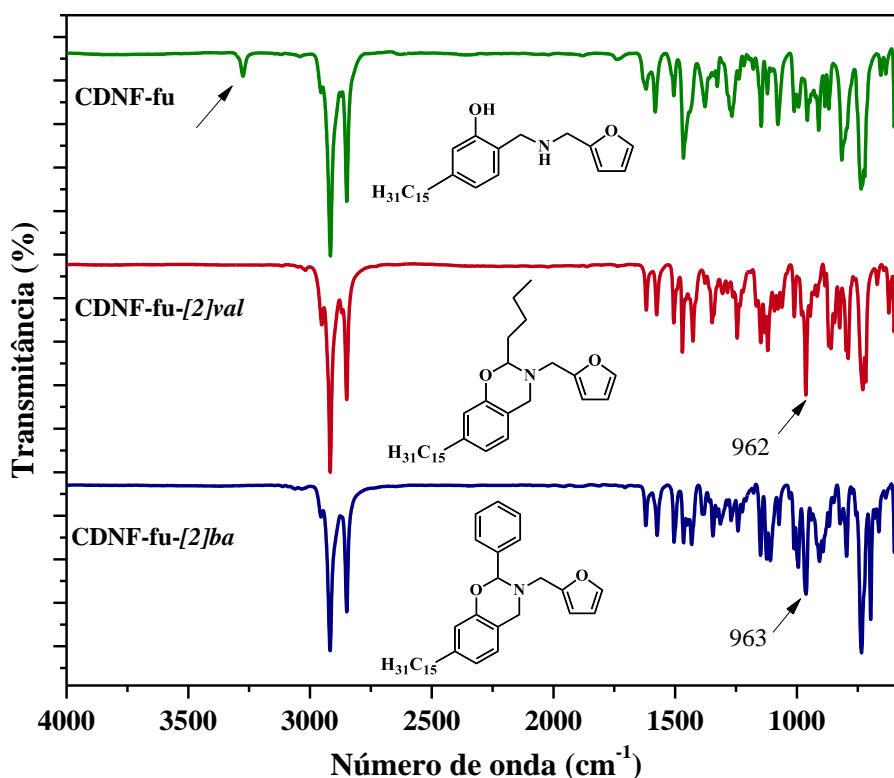
Figura 10 - Espectros de FT-IR do CDNF e CDNF-fu.



Fonte: Próprio Autor.

A Figura 11 apresenta os espectros de FT-IR dos produtos **CDNF-fu-[2]val** e **CDNF-fu-[2]ba**. Uma evidência bastante peculiar da formação do anel oxazínico é o aparecimento de uma banda em torno de $900\text{-}960\text{ cm}^{-1}$ resultante de modos vibracionais relacionados ao anel oxazínico e ao anel fenólico (HAN *et al.*, 2017). As bandas de absorção observadas nos compostos obtidos neste trabalho estão entre $1238\text{-}1240\text{ cm}^{-1}$ e $1074\text{-}1077\text{ cm}^{-1}$ foram atribuídas aos modos de estiramentos assimétrico e simétrico $=\text{C-O-C}$, característicos da formação do anel oxazínico. A obtenção dos novos monômeros pode ser comprovada pelo desaparecimento das bandas de estiramento da ligação N-H do grupo amino do derivado base de Mannich, além do surgimento de novas bandas na região de 962 cm^{-1} para **CDNF-fu-[2]val** e 963 cm^{-1} para **CDNF-fu-[2]ba**.

Figura 11 - Espectros de FT-IR de CDNF-fu, CDNF-fu-[2]val e CDNF-fu-[2]ba.



Fonte: Próprio Autor.

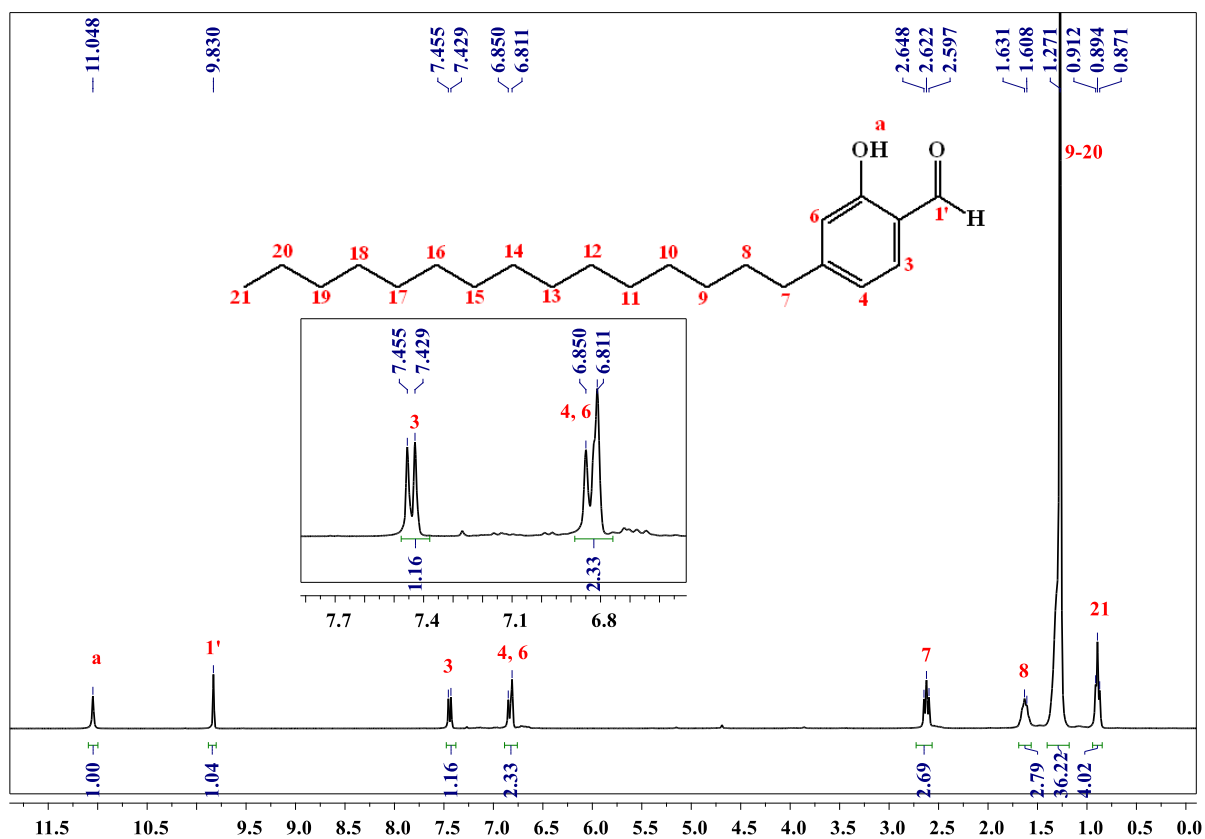
5.2.2 Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C

2-oxo-5-pentadecilfenol (CDNF)

A Figura 12 apresenta o espectro de RMN de ^1H do derivado **CDNF**. Foram observados dois singletos em 11,048 e 9,830 ppm atribuídos aos hidrogênios da hidroxila e do grupo aldeído, respectivamente. O deslocamento químico do próton fenólico para uma região menos protegida indica a existência de ligação de hidrogênio intramolecular entre a hidroxila fenólica e a carbonila na posição *orto*, corroborando com o resultado observado no espectro de FT-IR. Os sinais que compreendem os deslocamentos entre 7,455-6,811 ppm foram atribuídos aos hidrogênios do anel benzênico H3, H4 e H6. Os demais sinais observados são característicos dos prótons da cadeia alifática do cardanol: um tripleto e um multipletto em 2,622 e 1,631 ppm referentes aos hidrogênios metilênicos próximos ao anel aromático H7 e H8, um longo singletto em 1,271 ppm atribuído aos hidrogênios metilênicos H9 a H20 e um

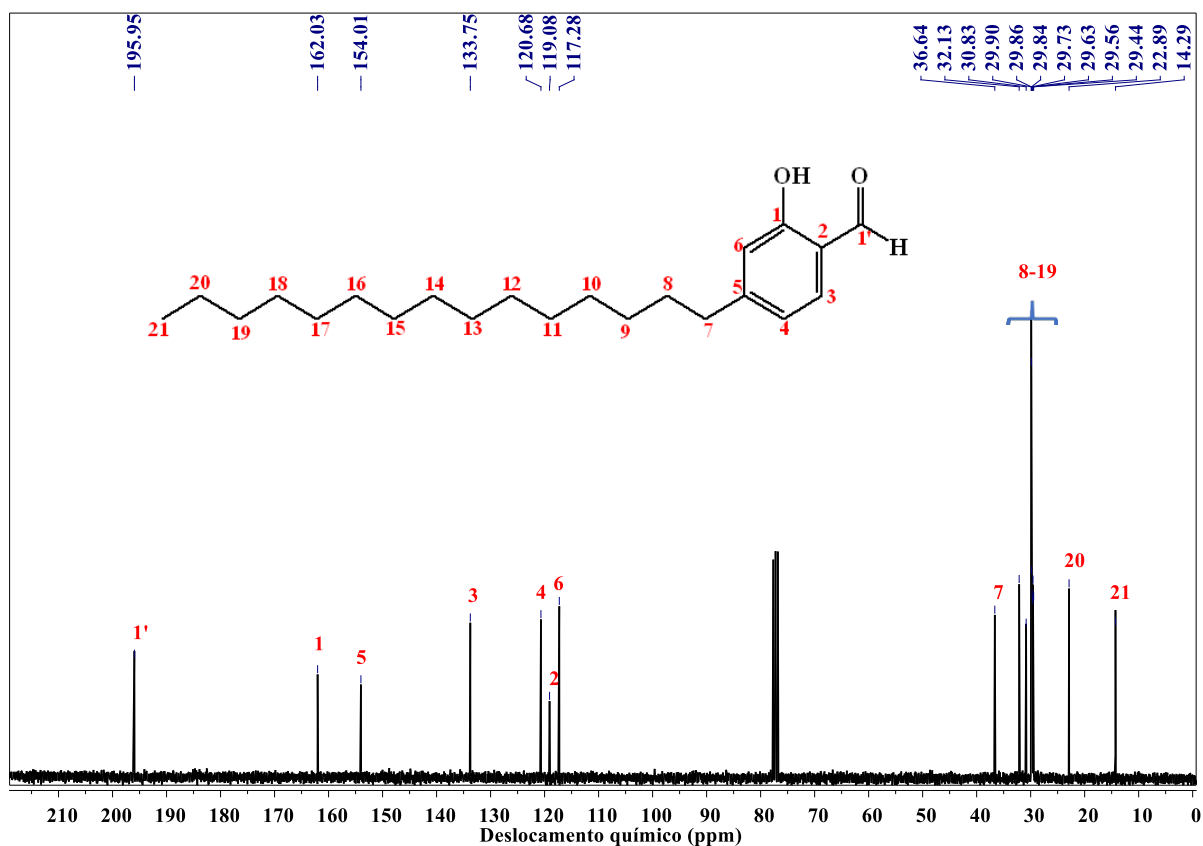
tripleto em 0,894 ppm correspondente aos hidrogênios metílicos do grupo terminal H21 (LALITHA; NAGARAJAN, 2015).

Figura 12 - Espectro de RMN de ^1H do CDFN.



Fonte: Próprio Autor.

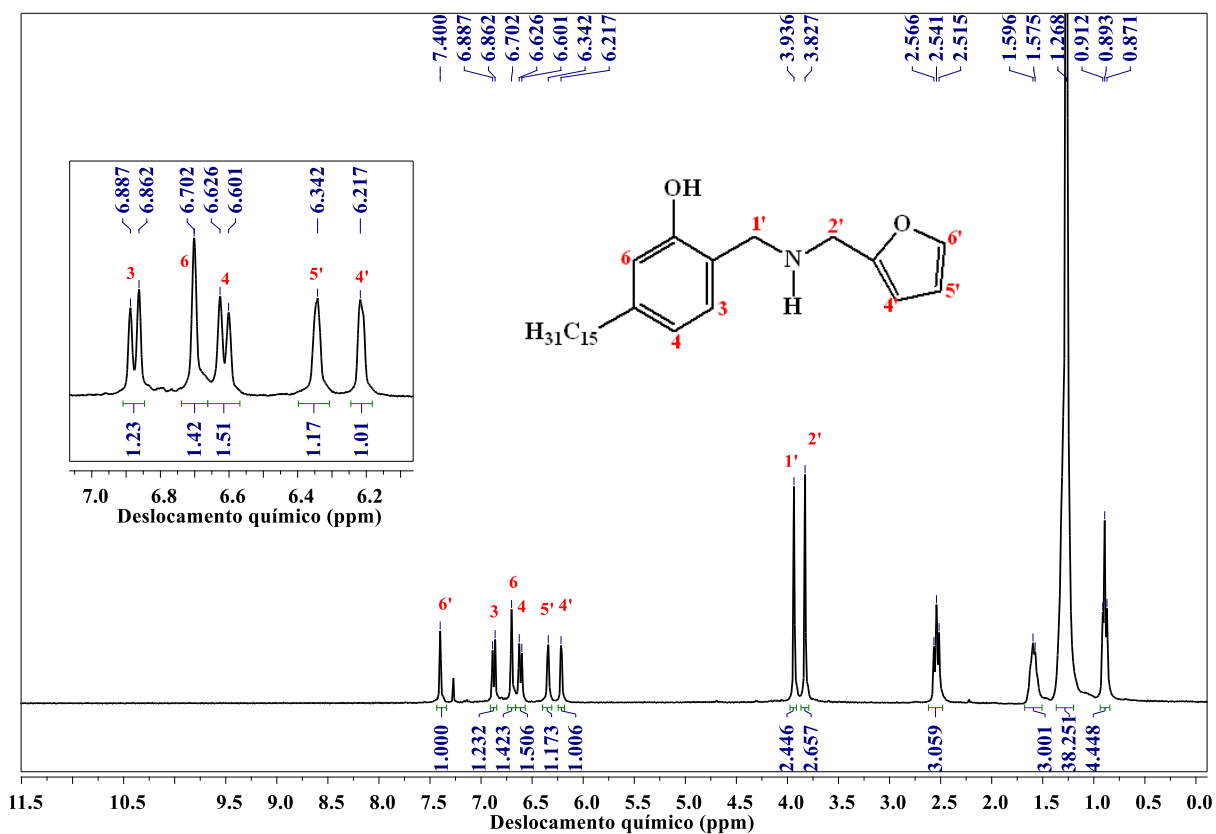
No espectro de RMN de ^{13}C (Figura 13) observou-se um sinal com deslocamento químico de 195,95 ppm referente ao carbono carbonílico, um sinal em 162,03 ppm atribuído ao carbono aromático C1 ligado à hidroxila, um sinal com deslocamento em 154,01 ppm correspondente ao carbono aromático C5 ligado à cadeia alifática. Os sinais verificados em 133,75; 120,68; 119,08 e 117,28 ppm foram atribuídos aos carbonos C3, C4, C2 e C6 do anel aromático, além de um conjunto de sinais que compreende a região de 14,29-36,64 ppm característicos dos carbonos metilênicos C7 a C21 da cadeia alifática do cardanol (LALITHA; NAGARAJAN, 2015).

Figura 13 - Espectro de RMN de ^{13}C do CDNF.

Fonte: Próprio Autor.

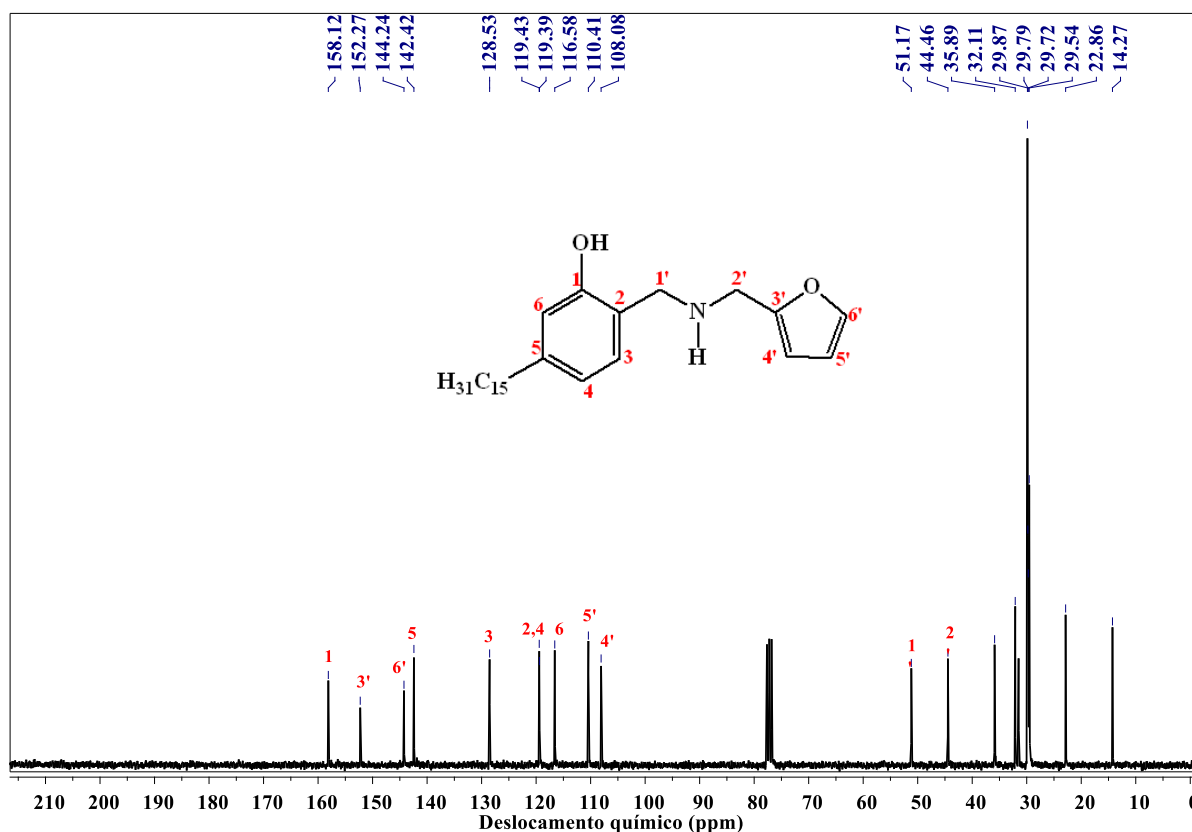
2-metil(N-metilfurano)-5-pentadecilfenol (CDNF-fu)

A Figura 14 ilustra o espectro de RMN de ^1H do composto **CDNF-fu**. Os sinais característicos dos hidrogênios aromáticos H3, H6 e H4 foram observados na região que compreende o duplete em 6,887 ppm, o singlete em 6,702 ppm e o duplete em 6,626 ppm. Os três singletos em 6,217; 6,342 e 7,400 ppm correspondem aos prótons aromáticos do anel furânico H4', H5' e H6'. A formação do derivado base de Mannich pode ser justificada pela existência de dois singletos em 3,936 e 3,827 ppm referentes aos hidrogênios metilênicos H1' e H2' dos grupos Ar-CH₂-N e N-CH₂-fu, respectivamente. Os sinais característicos dos prótons metilênicos da cadeia alifática do cardanol foram encontrados entre 2,566 a 0,871 ppm.

Figura 14 - Espectro de RMN de ^1H do CDFN-fu.

Fonte: Próprio Autor.

No espectro de RMN de ^{13}C do composto **CDFN-fu** (Figura 15), além dos sinais dos carbonos sp^3 da cadeia alifática e sp^2 do anel aromático do cardanol, foram observados dois sinais com deslocamentos químicos em 51,17 e 44,46 ppm referentes aos carbonos metilênicos C1' e C2' dos grupos $\text{Ar-CH}_2\text{-N}$ e $\text{N-CH}_2\text{-fu}$, um conjunto de sinais em 152,27, 144,24, 110,41 e 108,08 ppm, característicos dos carbonos C3', C6', C5' e C4' do anel furânico, evidenciando a formação do derivado base de Mannich (SHEN *et al.*, 2017).

Figura 15 - Espectro de RMN de ^{13}C do CDNF-fu.

Fonte: Próprio Autor.

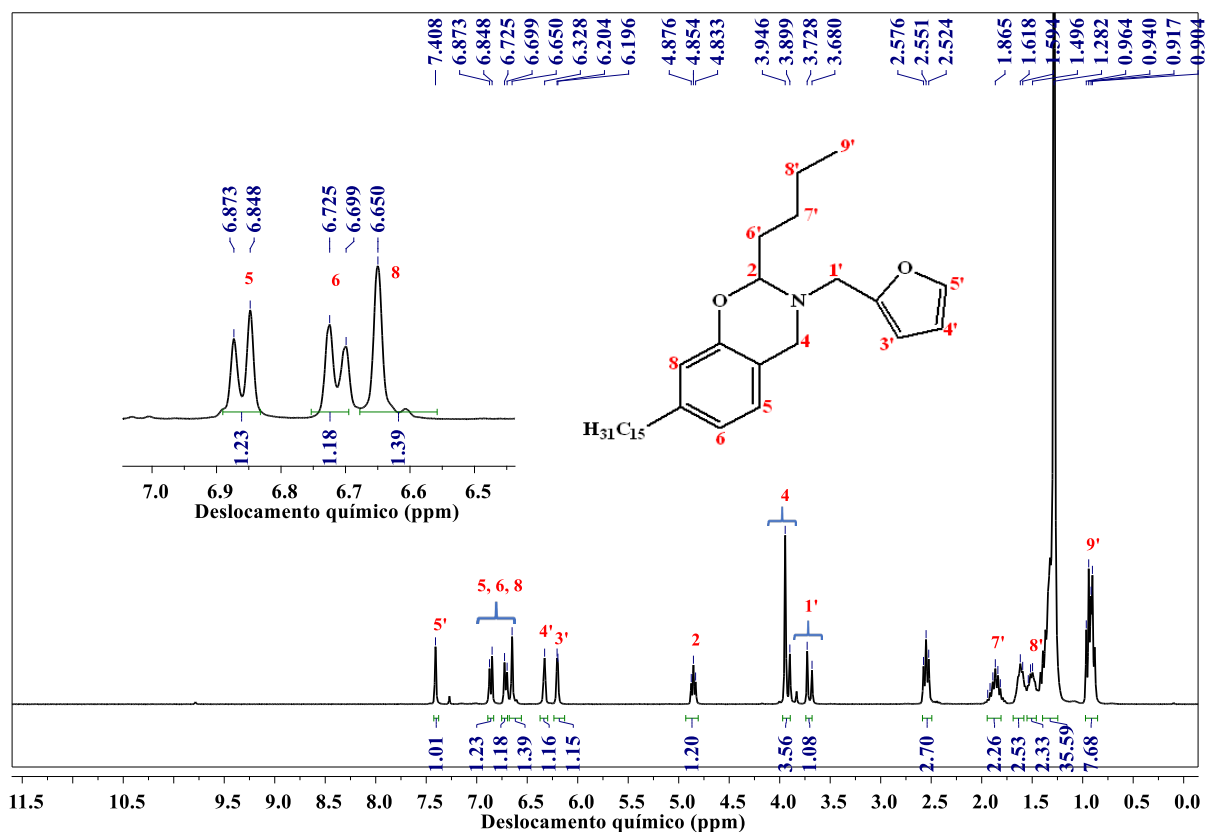
2-butil-3-furfuril-7-pentadecil-3,4-diidro-2H-1,3-benzoxazina (CDNF-fu-[2]val)

Na elucidação estrutural de benzoxazinas através de RMN de ^1H e ^{13}C , a formação do anel oxazínico pode ser comprovada, principalmente, pelos sinais característicos das ressonâncias dos prótons e carbonos dos grupos O-CH-N (C2) e Ar-CH₂-N (C4).

Através do espectro de RMN de ^1H do monômero **CDNF-fu-[2]val** (Figura 16) foi possível verificar os hidrogênios pertencentes ao cardanol e ao anel furânico, através dos deslocamentos encontrados em 7,408-6,196 ppm e 1,865-0,904 ppm, como já descritos nos espectros anteriores. A formação do anel oxazínico foi evidenciada pelos sinais de ressonância correspondentes ao tripleto em 4,854 ppm, atribuído ao hidrogênio metínico do grupo O-CH-N (C2) e ao dubleto em 3,946 ppm referente aos prótons metilênicos do grupo Ar-CH₂-N (C4). Os prótons característicos da cadeia hidrocarbônica do valeraldeído foram encontrados com deslocamentos químicos equivalentes aos dos prótons metílicos e

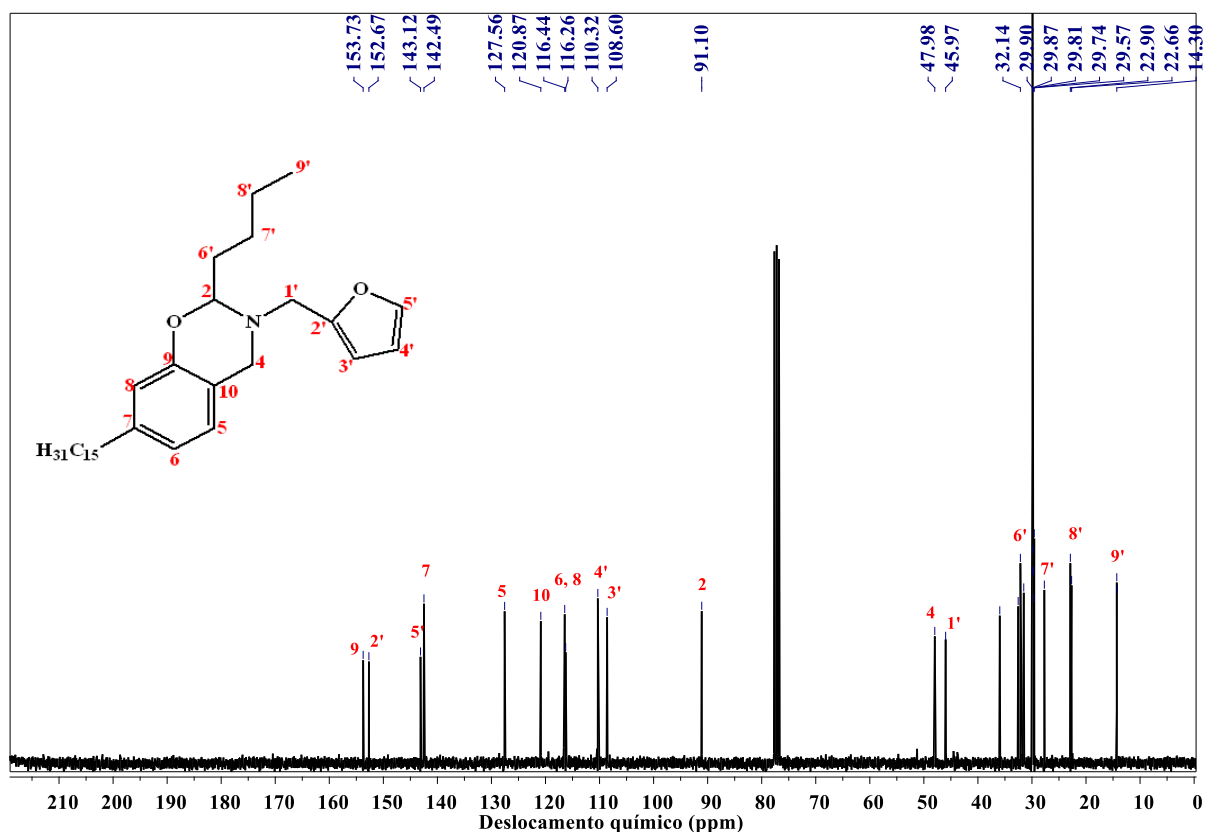
metilênicos da cadeia alifática do cardanol, como mostrados através dos valores de integração.

Figura 16 - Espectro de RMN de ^1H do CDNF-fu-[2]val.



Fonte: Próprio Autor.

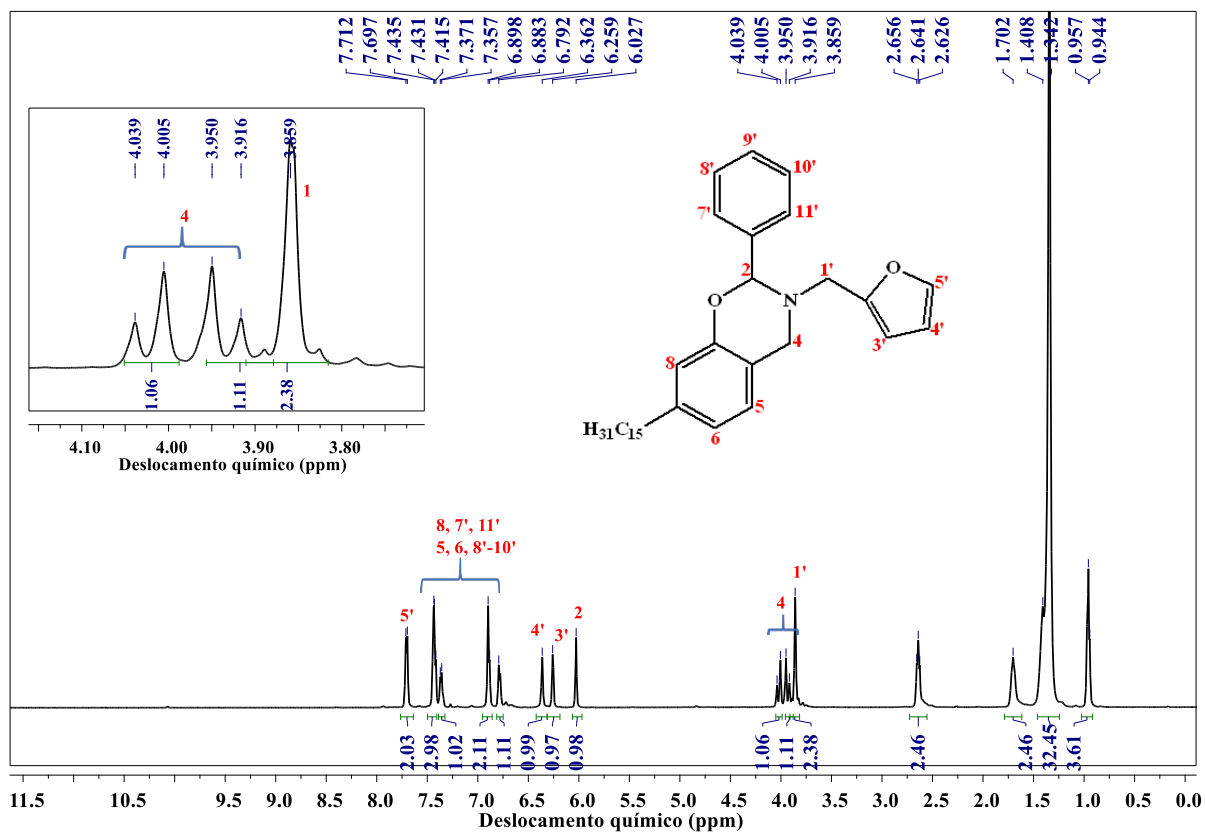
No espectro de RMN de ^{13}C , ilustrado na Figura 17, os carbonos dos grupos O-CH-N (C2) e Ar-CH₂-N (C4) foram encontrados em 91,10 e 47,98 ppm, respectivamente. Os sinais referentes aos carbonos do grupo butila ligado ao anel oxazínico foram observados em conjunto com os deslocamentos químicos dos grupos metilênicos da cadeia alifática do cardanol. Os sinais característicos dos carbonos aromáticos do anel benzênico e do anel furânico foram observados com deslocamentos químicos na faixa de 108,60-153,73 ppm.

Figura 17 - Espectro de RMN de ^{13}C do CDNF-fu-[2]val.

Fonte: Próprio Autor.

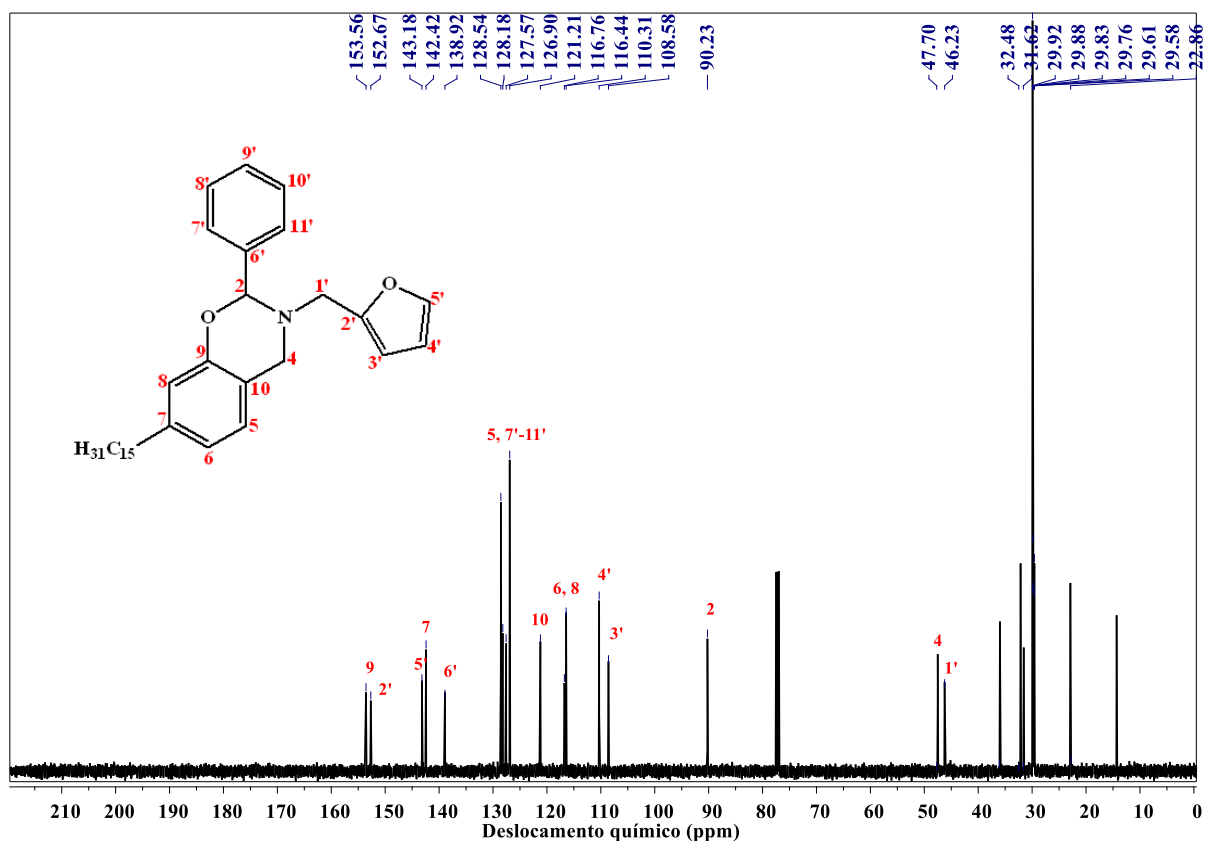
2-fenil-3-furfuril-7-pentadecil-3,4-diidro-2H-1,3-benzoxazina (CDNF-fu-[2]ba)

A Figura 18 apresenta o espectro de RMN de ^1H do CDNF-fu-[2]ba. O sinal característico do hidrogênio metínico do grupo O-CH-N (C2) foi observado como um singlete em 6,027 ppm. As absorções referentes aos prótons metilênicos do grupo Ar-CH₂-N (C4), foram observadas como um duplo-dublete em 4,039-3,916 ppm ao invés de um singlete, indicando que esses prótons se encontram em ambientes químicos não equivalentes. Esse fenômeno também foi observado nos trabalhos de obtenção de 1,3-benzoxazinas-2-substituídas (OHASHI *et al.*, 2016; TANG *et al.*, 2012).

Figura 18 - Espectro de RMN de ^1H do CDNF-fu-[2]ba.

Fonte: Próprio Autor.

Através do espectro de RMN de ^{13}C de **CDNF-fu-[2]ba** (Figura 19) pode-se comprovar a formação do anel oxazínico. As absorções dos carbonos C2 e C4 dos grupos O-CH-N e Ar-CH₂-N foram encontrados em 90,23 e 47,70 ppm. Em adição, verificou-se um conjunto de sinais com deslocamentos químicos em 138,92-126,90 ppm referentes aos carbonos aromáticos C6', C7', C8', C9', C10' e C11' do grupo fenila substituído no anel oxazínico, além dos sinais de absorções dos carbonos característicos do cardanol e do anel furânico.

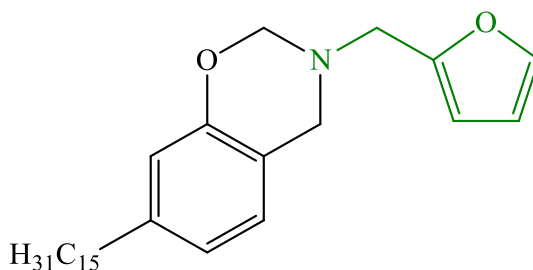
Figura 19 - Espectro de RMN de ^{13}C do CDNF-fu-[2]ba.

Fonte: Próprio Autor.

5.3 Caracterização Térmica das novas 1,3-benzoxazinas-2-substituídas baseadas em cardanol e furfurilamina

A fim de avaliar a influência do uso de aldeídos substituídos, ao invés de formaldeído, nas propriedades térmicas de benzoxazinas, os comportamento dos novos monômeros 2-substituídos **CDNF-fu-[2]val** e **CDNF-fu[2]ba** foram investigados e comparados com a respectiva benzoxazina obtida a partir do cardanol saturado, furfurilamina e formaldeído (**CA-fu**), cuja estrutura é mostrada na Figura 20.

Figura 20 - Estrutura do monômero CA-fu.



Fonte: Próprio Autor.

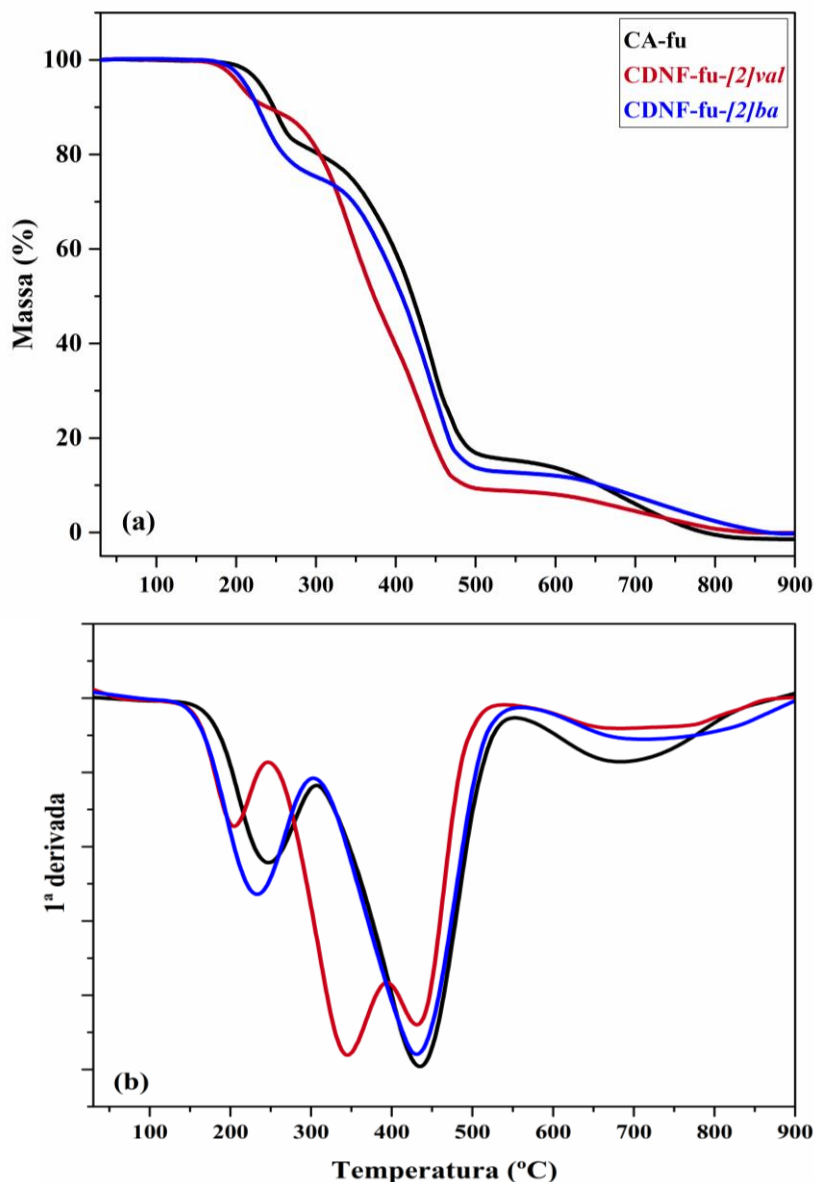
5.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica termoanalítica que possibilita o estudo da estabilidade térmica de uma determinada amostra, através do monitoramento da perda ou ganho de massa da mesma, em função da temperatura ou do tempo.

A estabilidade térmica das novas benzoxazinas foi investigada através da técnica de TGA, realizada sob atmosfera inerte (N_2), a fim de conhecer as temperaturas iniciais dos eventos de degradação e analisar a influência dos grupos substituintes (aromático e alifático) dos monômeros **CDNF-fu[2]val** e **CDNF-fu[2]ba**, em comparação com **CA-fu**.

A Figura 21 ilustra as curvas de TGA (a) e DTG (b) das benzoxazinas sintetizadas em comparação com o correspondente monômero não substituído. Notou-se que **CDNF-fu[2]val** e **CDNF-fu[2]ba** apresentaram menor estabilidade térmica dentre os três monômeros investigados, com perda de massa inicial na faixa de temperatura de 180°C e 200°C, respectivamente, enquanto **CA-fu** apresentou perda inicial de massa em torno de 217°C. Adicionalmente, através das curvas de DTG, foram observados dois eventos para **CDNF-fu[2]ba** e **CA-fu** e três eventos para **CDNF-fu[2]val**. Esses eventos podem ser associados à degradação da longa cadeia alquílica e o evento adicional observado para **CDNF-fu[2]val** pode ser atribuído à perda da cadeia hidrocarbônica do grupo butila.

Figura 21 - Curvas de TGA das benzoxazinas CA-fu, CDNF-fu-[2]val e CDNF-fu-[2]ba: (a) TGA e (b) DTG.

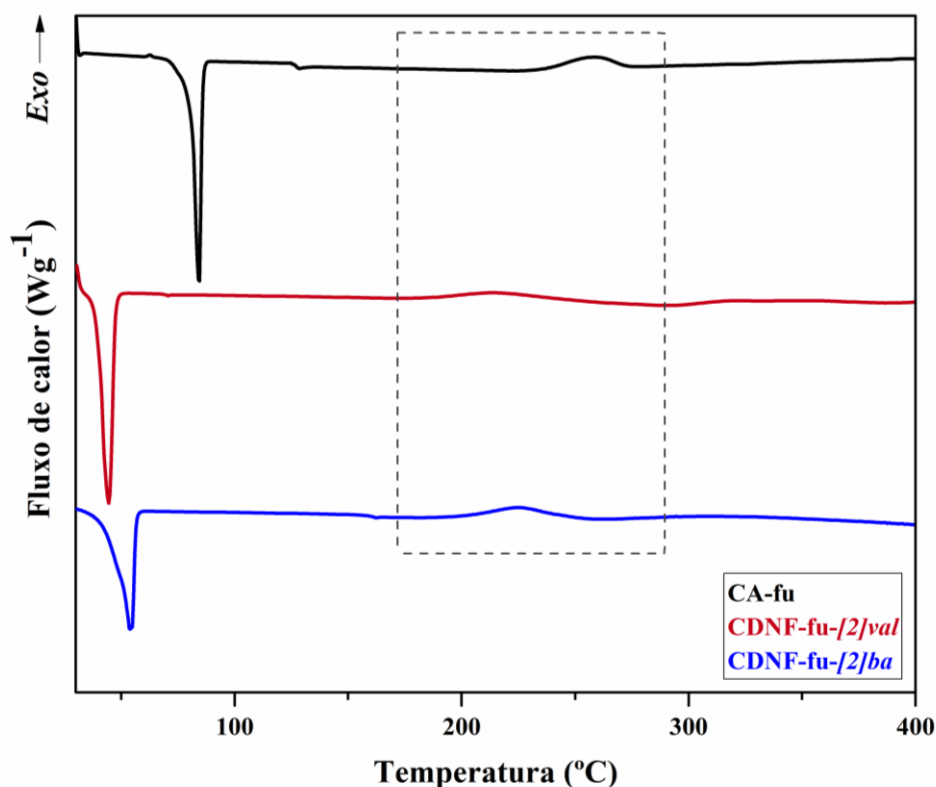


Fonte: Próprio Autor.

5.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O comportamento térmico das benzoxazinas é comumente estudado por meio da técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial, que avalia a mudança de entalpia envolvida nos eventos térmicos. Os comportamentos térmicos das benzoxazinas sintetizadas foram investigados por DSC e os termogramas (à taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) são ilustrados na Figura 22. Os dados obtidos das curvas não-isotérmicas foram resumidos na Tabela 1.

Figura 22 - Termogramas de DSC das benzoxazinas obtidas a partir do cardanol e furfurilamina.



Fonte: Próprio Autor.

Tabela 1- Valores obtidos dos termogramas de DSC, à taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, das benzoxazinas baseadas em cardanol e furfurilamina.

Monômero	$T_{\text{fusão}}\text{ (}^{\circ}\text{C)}$	$T_{\text{onset}}\text{ (}^{\circ}\text{C)}$	$T_{\text{pico}}\text{ (}^{\circ}\text{C)}$	$\Delta H_p\text{ (Jg}^{-1}\text{)}$
CA-fu	83	236	260	-40
CDNF-fu-[2]val	44	186	216	-26
CDNF-fu-[2]ba	53	200	225	-28

Fonte: Próprio Autor.

Em geral, as benzoxazinas apresentam dois eventos térmicos em um termograma de DSC: o primeiro consiste em um evento endotérmico que corresponde ao processo de fusão (caso se trate de um material sólido), e o segundo caracteriza-se como um evento exotérmico referente à abertura do anel oxazínico, dando início, assim, ao processo de polimerização.

Nos termogramas estudados, foram verificados dois eventos térmicos, característicos dos processos de fusão e polimerização. Notou-se que o **CDNF-fu-[2]val** apresentou menor temperatura de fusão (44°C) dentre os três compostos analisados. No segundo evento observou-se que as benzoxazinas 2-substituídas baseadas em cardanol e furfurilamina apresentaram temperaturas de início de polimerização (T_{onset}) consideravelmente inferiores ao do correspondente monômero não substituído, **CA-fu**.

Considerando os aspectos mecanísticos associados aos comportamentos térmicos envolvidos na abertura do anel oxazínico, a presença de um grupo substituinte doador de densidade eletrônica na posição 2 do anel oxazínico pode atuar na estabilização do carbocátion formado, através de efeitos eletrônicos característicos de cada grupo.

O produto **CDNF-fu-[2]val** apresentou T_{onset} em 186 °C com uma queda de temperatura de aproximadamente 50 °C em comparação a **CA-fu**. Para **CDNF-fu-[2]ba**, verificou-se T_{onset} em 200 °C, o que representa uma diminuição de temperatura de cerca de 36 °C em relação ao corresponde monômero não substituído. Na abertura do anel oxazínico do monômero sintetizado com benzaldeído, o substituinte fenila estabiliza o intermediário formado através do efeito de ressonância. No caso de **CDNF-fu-[2]val**, o grupo butila estabiliza o intermediário formado através dos efeitos indutivo doador de elétrons e hiperconjugação, justificando os decréscimos de T_{onset} observados em relação a **CA-fu**, cuja posição 2 não possui substituintes.

Outra evidência da influência dos grupos substituintes na abertura do anel oxazínico pode ser verificada pelos valores das entalpias de polimerização. Os calores liberados com a clivagem da ligação C-O dos monômeros **CDNF-fu-[2]val** (ΔH_p 26 Jg⁻¹) e **CDNF-fu-[2]ba** (ΔH_p 28 Jg⁻¹) foram menores do que para **CA-fu** (ΔH_p 40 Jg⁻¹). Considerando que os grupos substituintes diferentes de hidrogênio causam um aumento na tensão do anel oxazínico, a abertura deste libera menos energia em comparação com a clivagem da ligação C-O em um anel não substituído. Isso pode explicar os valores inferiores das entalpias de polimerização obtidos.

5.3.3 Cinética de polimerização das benzoxazinas obtidas a partir do cardanol e furfurilamina

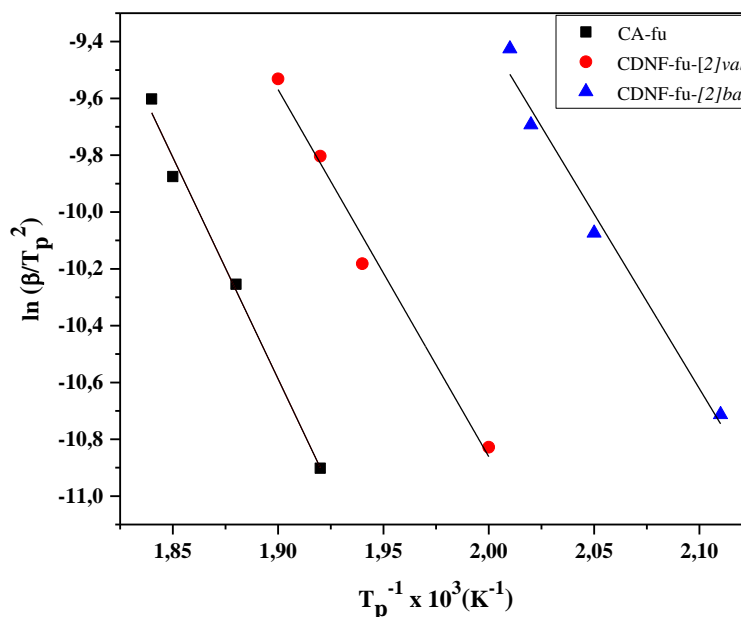
As 1,3-benzoxazinas polimerizam através de um mecanismo de abertura do anel oxazínico (*ROP*), quando submetidas a temperaturas em torno de 200-250 °C. Esse processo é definido como uma polimerização termicamente acelerada, na qual o próprio monômero atua como iniciador e catalisador catiônico, que com o aumento da temperatura, acelera a velocidade de polimerização (ISHIDA, AGAG, 2011).

A técnica de DSC é comumente utilizada para determinação de parâmetros cinéticos associados aos processos de cura de resinas. Visando avaliar a influência dos substituintes ligados à posição 2 na abertura do anel oxazínico, os comportamentos de polimerização das benzoxazinas 2-substituídas sintetizadas e do monômero de referência (**CA-fu**), foram investigados através de estudo cinético a partir de dados dos termogramas de DSC obtidos a diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C.min⁻¹) em uma faixa de temperatura de 30-400 °C, sob atmosfera inerte (N₂).

A polimerização é um processo exotérmico, cuja energia de ativação associada (*E_a*), bem como o fator pré-exponencial (*A*) e a ordem da reação (*n*) podem ser obtidos por meio de tratamentos matemáticos adaptados da equação de Arrhenius.

A Figura 23 apresenta os gráficos obtidos da aplicação do método de Kissinger para os processos de polimerização dos monômeros **CA-fu**, **CDNF-fu-[2]val** e **CDNF-fu-[2]ba**. Os valores de *E_a* e *A* foram determinados a partir do gráfico de $\ln(\beta/T_p^2)$ versus $1/T_p$, onde o termo $-E_a/R$ corresponde à inclinação da reta (coeficiente angular) e o termo $\ln(AR/E_a)$ a intersecção de $\ln(\beta/T_p^2)$ (coeficiente linear). As expressões das equações das retas e os respectivos valores dos coeficientes de determinação (*R*²) estão apresentados na Tabela 2.

Figura 23 - Gráficos para determinação de E_a e A pelo método de Kissinger para polimerização de CA-fu, CDNF-fu-[2]val e CDNF-fu-[2]ba.



Fonte: Próprio Autor

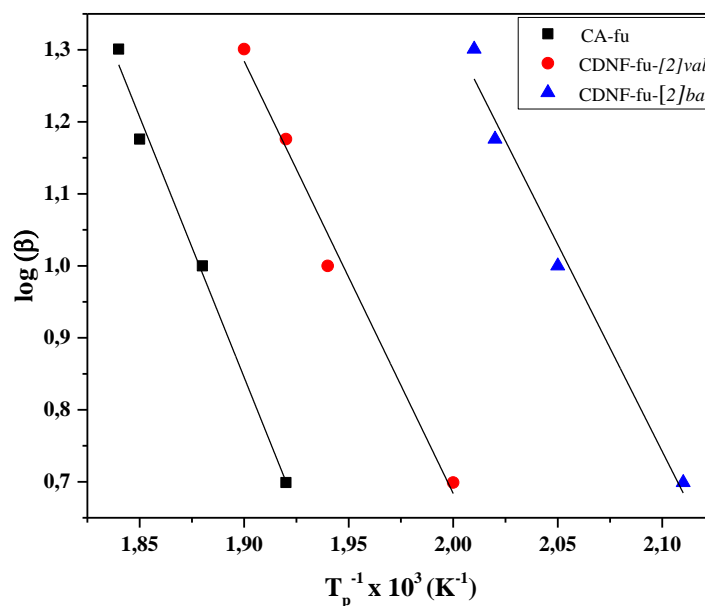
Tabela 2 - Expressões das equações das retas e valores de R^2 resultantes da aplicação do método de Kissinger.

Monômero	Método de Kissinger	
	Equação da reta	R^2
CA-fu	$y = -15.612x + 19$	0,9922
CDNF-fu-[2]val	$y = -12.920x + 15$	0,9870
CDNF-fu-[2]ba	$y = -12.302x + 15$	0,9823

Fonte: Próprio Autor.

A Figura 24 apresenta a aplicação do método de Flynn-Wall-Ozawa para as reações de polimerização dos monômeros obtidos do cardanol. As expressões das equações das retas e seus respectivos valores de R^2 foram agrupados na Tabela 3.

Figura 24 - Gráficos para determinação de E_a pelo método de Flynn-Wall-Ozawa para polimerização de CA-fu, CDNF-fu-[2]val e CDNF-fu-[2]ba.



Fonte: Próprio Autor.

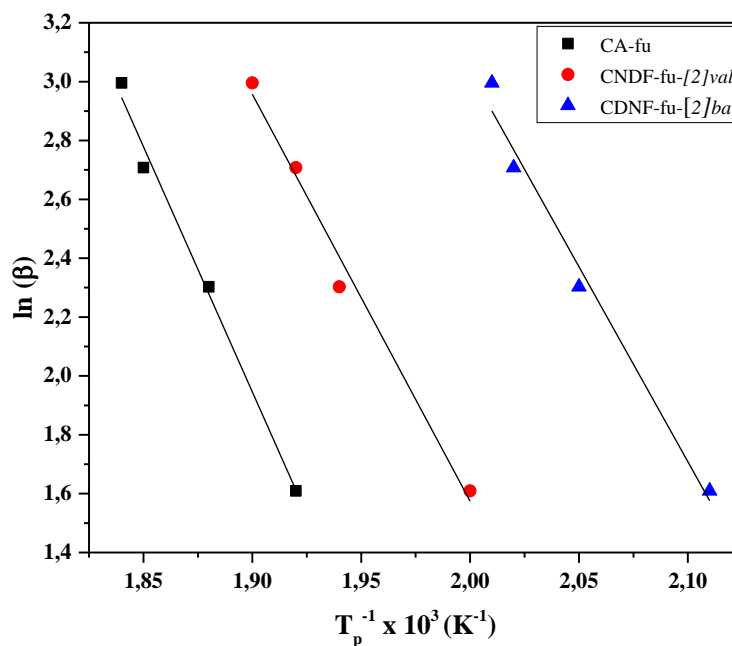
Tabela 3 - Expressões das equações das retas e valores de R^2 resultantes da aplicação do método de Flynn-Wall-Ozawa.

Monômero	Método de Flynn- Wall-Ozawa	
	Equação da reta	R^2
CA-fu	$y = -7237x + 15$	0,9925
CDNF-fu-[2]val	$y = -6004x + 13$	0,9873
CDNF-fu-[2]ba	$y = -5752x + 13$	0,9830

Fonte: Próprio Autor.

Os resultados da aplicação do método de Crane para determinação das ordens das reações de abertura do anel oxazínico de **CA-fu**, **CDNF-fu[2]val** e **CDNF-fu[2]ba** estão apresentados na Figura 25. A Tabela 4 apresenta as expressões das equações das retas e seus respectivos valores de R^2 .

Figura 25 - Gráficos para determinação da ordem de reação pelo método de Crane para polimerização de CA-fu, CDNF-fu-[2]val e CDNF-fu-[2]ba.



Fonte: Próprio Autor.

Tabela 4 - Expressões das equações das retas e valores de R^2 resultantes da aplicação do método de Crane.

Monômero	Método de Crane	
	Equação da reta	R^2
CA-fu	$y = -16.664x + 34$	0,9925
CDNF-fu-[2]val	$y = -13.826x + 29$	0,9873
CDNF-fu-[2]ba	$y = -13245x + 30$	0,9830

Fonte: Próprio Autor.

Os parâmetros de Arrhenius (E_a , A e n) determinados para o comportamento de polimerização dos monômeros estudados no presente trabalho, foram agrupados na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros de Arrhenius obtidos do estudo de cinética de DCS das benzoxazinas baseadas em cardanol e furfurilamina.

Monômero	Método de Kissinger		Método de Flynn-Wall-Ozawa	Método de Crane
	Ea (kJ.mol ⁻¹)	A (min ⁻¹)	Ea (kJ.mol ⁻¹)	n
CA-fu	130	3 x 10 ¹²	132	0,94
CDNF-fu-[2]val	107	4 x 10 ¹⁰	109	0,93
CDNF-fu-[2]ba	102	5 x 10 ⁷	105	0,92

Fonte: Próprio Autor.

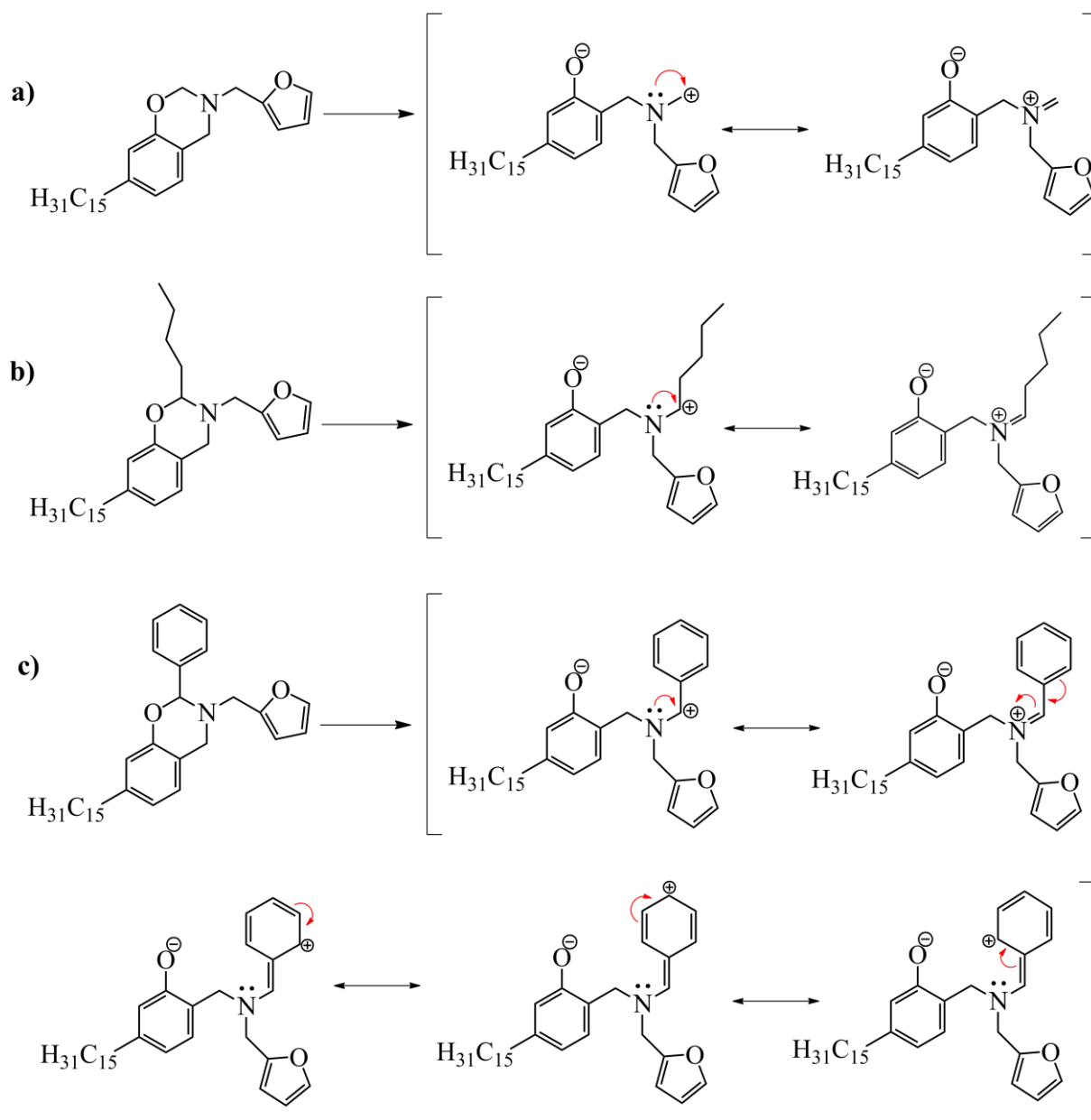
De acordo com o método de Kissinger, **Ca-fu** necessitou de maior energia de ativação (130 kJ.mol⁻¹) para a reação de abertura do anel oxazínico, seguido de **CDNF-fu-[2]val** (107 kJ.mol⁻¹) e **CDNF-fu-[2]ba** (102 kJ.mol⁻¹). Esses valores foram próximos aos encontrados através do método de Flynn-Wall-Ozawa (132 kJ.mol⁻¹, 109 kJ.mol⁻¹ e 105 kJ.mol⁻¹, respectivamente). Os valores de Ea calculados, através de ambos os métodos, para a reação de polimerização do monômero de referência estão de acordo com os encontrados na literatura (AMBROZIC; SEBENIK, KRAJNC, 2015).

A polimerização de monômeros de benzoxazinas ocorre via formação de um intermediário imínio catiônico. Considerando os aspectos mecanísticos, a presença de funcionalidades no anel oxazínico pode acarretar em uma reação de abertura do anel mais rápida, uma vez que grupos substituintes podem estabilizar o intermediário catiônico formado com a abertura do anel (SHUKLA *et al.*, 2015).

Tendo em vista os parâmetros cinéticos associados aos termogramas de DSC das benzoxazinas estudadas no presente trabalho, as diferenças nos valores de energia de ativação podem ser justificadas pela estabilidade de formação do cátion intermediário. Grupos doadores de densidade eletrônica estabilizam o íon imínio, favorecendo a abertura do anel oxazínico (Figura 26). Para formação de **poli(Ca-fu)**, o cátion imínio é menos estabilizado em comparação aos intermediários formados a partir dos monômeros 2-substituídos, requerendo, portanto, maior energia para atingir a barreira de ativação (Figura 26, a). Na polimerização de **CDNF-fu-[2]val**, o intermediário é estabilizado por efeito indutivo doador de elétrons e

hiperconjugação, que conferem uma maior estabilidade ao íon imínio formado, em comparação ao monômero sem a posição 2 substituída (Figura 26, b). A menor quantidade de Ea requerida para o processo de polimerização de **CDNF-fu-[2]ba** é justificada pela formação do intermediário catiônico, favorecida pela estabilidade maior através do efeito de ressonância com os elétrons π do grupo aromático proveniente do benzaldeído (Figura 26, c).

Figura 26 - Abertura do anel oxazínico: (a) Ca-fu, (b) CDFN-fu-[2]val e (c) CDFN-fu-[2]ba.



Fonte: Próprio Autor.

Ainda de acordo com o método de Kissinger, o valor do fator pré-exponencial encontrado para **Ca-fu** ($3 \times 10^{12} \text{ min}^{-1}$) foi maior do que os determinados para **CDNF-fu-[2]val** ($4 \times 10^{10} \text{ min}^{-1}$) e **CDNF-fu-[2]ba** ($5 \times 10^7 \text{ min}^{-1}$). Esses resultados são explicados pelo tamanho das moléculas. Para que ligações químicas sejam rompidas e outras sejam formadas, as moléculas devem colidir entre si com energia cinética suficiente e orientação apropriada. Moléculas mais volumosas terão maior dificuldade em apresentar orientação espacial adequada e conseqüentemente apresentarão menor frequência de colisões.

Os valores das ordens de reação, determinados pelo método de Crane, foram próximos entre si e de acordo com os encontrados na literatura para polimerização de benzoxazinas obtidas a partir do cardanol, indicando que apresentam comportamento de reações de primeira ordem (AMBROZIC; SEBENICK; KRAJNC, 2015).

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram sintetizadas duas novas benzoxazinas 2-substituídas a partir do cardanol, furfurilamina e dois aldeídos naturais (benzaldeído e valeraldeído) utilizando uma rota sintética desenvolvida em três etapas. Os novos produtos obtidos neste trabalho apresentaram bons rendimentos (55 e 70%) e tiveram suas estruturas químicas confirmadas por FT-IR e RMN de ^1H e ^{13}C .

As estabilidades térmicas dos monômeros foram avaliadas por TGA e a cinética de polimerização foi estudada por DSC. As benzoxazinas 2-substituídas apresentaram menores valores de energia de ativação em comparação com um anel oxazínico não substituído. Os termogramas de DSC também mostraram que a presença de funcionalidades na posição 2 facilita a abertura do anel oxazínico, resultando em polimerização à temperaturas inferiores, quando comparadas com a polimerização do monômero de referência.

A utilização de diferentes aldeídos tornou possível a obtenção de benzoxazinas com alto teor de biomassa e elevado potencial de polimerização, o que possibilita a adição de novas funções às polibenzoxazinas, de acordo com as perspectivas de aplicações.

REFERÊNCIAS

- AMARNATH, N.; APPAVOO, D.; LOCHAB, B. Eco-Friendly Halogen-Free Flame Retardant Cardanol Polyphosphazene Polybenzoxazine Networks. **ACS Sustainable Chemistry Engineering**, [S.l.], v. 6, n. 1, p. 389-402, 2018.
- AMBROZIC, R.; SEBENIK, U.; KRAJNC, M. Synthesis, curing kinetics, thermal and mechanical behavior of novel cardanol-based benzoxazine. **Polymer**, [S.l.], v. 76, [s.n.], p. 203-212, 2015.
- BUONO, P.; DUVAL, A.; AVÉROUS, LUC.; HABIBI, Y. Clicking Biobased Polyphenols: A Sustainable Platform for Aromatic Polymeric Materials. **ChemSusChem**, [S.l.], v. 11, n. 15, p. 2472-2491, 2018.
- BURKE, W. J.; BISHOP, J. L.; GLENNIE, E. L.; BAUER, W. N. A new aminoalkylation reaction. Condensation of phenols with dihydro-1,3-oxazines. **Journal of Organic Chemistry**, [S.l.], v. 30, n. 10, p. 3423-3427, 1965.
- BURKE, W. J.; MURDOCH, K. C.; EC, G. Condensation of hydroxyaromatic compounds with formaldehyde and primary aromatic amines, **Journal of the American Chemical Society**, [S.l.], v. 76, n. 6, p. 1677-1679, 1954.
- BURKE, W. J.; STEPHENS, C. W. Monomeric products from the condensation of phenol with formaldehyde and primary amines, **Journal of the American Chemical Society**, [S.l.], v. 74, n. 6, p. 1518-1520, 1952.
- BURKE, W. J.; WEATHERBEE, C. 3,4-Dihydro-1,3,2H-benzoxazines. Reaction of polyhydroxybenzenes with N-methylamines. **Journal of the American Chemical Society**, [S.l.], v. 72, n. 10, p. 4691-4694, 1950.
- CASIRAGHI, G.; CASNATI, G.; PUGLIA, G.; SARTORI, G.; TERENGHI, G. Selective Reactions between Phenols and Formaldehyde. A Novel Route to Salicylaldehydes. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions I**, [S.l.], [s.n.], p. 1862-1865, 1980.
- CASIRAGHI, G.; CASNATI, G.; SARTORI, G.; ZANAFREDI, G. T. Tin (IV) Ethoxide-catalysed Hydride Transfer from Alcohols to Carbonyl Compounds. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions II**, [S.l.], [s.n.], p. 407-411, 1980.
- CHEN, M.; LIU, S.; YANG, Z.; ZHANG, Y. The study on Curing kinetics of lignin-based epoxy resin system using non-isothermal DSC Method. **Advanced Research on Material Engineering, Chemistry and Environment**, [S.l.], v. 788, [s.n.], p. 223-227, 2013.
- CRANE, L. W.; DYNES, P.J.; KAELBLE, D.H. Analysis of curing kinetics in polymer composites, **Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters**, [S.l.], v. 11, n. 8, p. 533-540, 1973.
- DUMAS, L.; BONNAUD, L.; OLIVIER, M.; POORTEMAN, M.; DUBOIS, P. Eugenol based benzoxazine: from straight synthesis to taming of the network properties. **Journal of Materials Chemistry A**, [S.l.], v. 3, n.11, p. 6012-6018, 2015.

FAOSTAT. FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO). **Production quantities of Cashew nuts, with shell by country - Average 1994-2017**. Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC/visualize>. Acesso em: 10 jan. 2019.

FROIMOWICZ, P.; ARZA, C. R.; HAN, L.; ISHIDA, H. Smart, Sustainable, and Ecofriendly Chemical Design of Fully Bio-Based Thermally Stable Thermosets Based on Benzoxazine Chemistry. **ChemSusChem**, [S.l.], v. 9, n.15, p. 1921-1928, 2016.

HAN, L.; IGUCHI, D.; GIL, P.; HEYL, T. R.; SEDWICK, V. M.; ARZA, C. R.; OHASHI, S.; LACKS, D. J.; ISHIDA, H. Oxazine Ring-Related Vibrational Modes of Benzoxazine Monomers Using Fully Aromatically Substituted, Deuterated, ¹⁵N Isotope Exchanged, and Oxazine-Ring-Substituted Compounds and Theoretical Calculations. **The Journal of Physical Chemistry A**, [S.l.], v. 121, n. 33, p. 6269-6282, 2017.

HOLLY, F. W.; COPE, A. C. Condensation products of aldehydes and ketones with o-aminobenzyl alcohol and o-hydroxy benzylamine. **Journal of the American Chemical Society**, [S.l.], v. 66, n. 11, p. 1875-1879, 1944.

ISHIDA, H.; AGAG, T. **Handbook of benzoxazines Resins**. Elsevier, Amsterdam, 2011.

ISHIDA, H.; FROIMOWICZ, P. **Advanced and Emerging Polybenzoxazine Science and Technology**. Elsevier, Amsterdam, 2017.

JIANG, Y.; LOOS, K. Enzymatic Synthesis of Biobased Polyesters and Polyamides. **Polymers**, [S.l.], v. 8, n. 7, p. 243-295, 2016.

KISSINGER, H. E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis, **Analytical Chemistry**, [S.l.], v. 29, n. 11, p. 1702-1706, 1957.

KOTZEBUE, L. R.V.; OLIVEIRA, J. R.; SILVA, J. B.; MAZZETTO, S. E.; ISHIDA, H.; LOMONACO, D. Development of Fully Biobased High-Performance Bis-Benzoxazine under Environmentally Friendly Conditions. **ACS Sustainable Chemistry Engineering**, [S.l.], v. 6, n.4, p. 5485-5494, 2018.

KOTZEBUE, L. R. V.; RIBEIRO F. W. M.; SOMBRA V. G.; FEITOSA J. P. A.; MELE G.; MAZZETTO S. E.; LOMONACO, D. Spectral and thermal studies on the synthesis and catalyzed oligomerization of novel cardanol-based benzoxazines. **Polymer**, [S.l.], v. 92, [s.n.], p. 189-200, 2016.

LALITHA, K.; NAGARAJAN, S. Strongly fluorescent organogels and self-assembled nanostructures from pyrene coupled coumarin derivatives: application in cell imaging. **Journal of Materials Chemistry B**, [S.l.], v. 3, n. 28, p. 5690-5701, 2015.

LI, S.; YANG, C.; LI, C. YAN, S. Synthesis, characterization of new bisphenol-based benzoxazines and the thermal properties of their polymers. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [S.l.], v. 128, n. 3, p. 1711-1717, 2017.

LIU, C.; SHEN, D.; SEBASTIÁN, R. M.; MARQUET, J.; SCHONFELD, R. Mechanistic Studies on Ring-Opening Polymerization of Benzoxazines: A Mechanistically Based Catalyst Design. **Macromolecules**, [S.l.], v. 44, n. 12, p. 4616-4622, 2011.

LIU, Y. C.; KO, B. T.; HUANG, B. H.; LIN, C. C. Reduction of Aldehydes and Ketones Catalyzed by a Novel Aluminum Alkoxide: Mechanistic Studies of Meerwein-Ponndorf-Verley Reaction. **Organometallics**, [S.l.], v. 21, n. 10, p. 2066-2069, 2002.

LOMONACO, D.; MELE, G.; MAZZETTO, S. E. Cashew Nutshell Liquid (CNSL): From an Agro-industrial Waste to a Sustainable Alternative to Petrochemical Resources. In: **Cashew Nut Shell Liquid: A Goldfield for Functional Materials**, A. Springer International Publishing, 2017.

LOMONACO, D.; SANTIAGO, G. M. P.; FERREIRA, Y. S.; ARRIAGA, A. M. C.; MAZZETTO, S. E.; MELE, G.; VASAPOLLO, G. Study of technical CNSL and its main components as new green larvicides. **Green Chemistry**, [S.l.], v. 11, n. 1, p. 31-33, 2009.

MAIA, F. J. N.; CLEMENTE, C. D. S.; OLIVEIRA, T. M. B. F.; LOMONACO, D.; OLIVEIRA, T. I. S.; ALMEIDA, M. O.; DE LIMA-NETO, P.; CORREIA, A. N.; MAZZETTO, S. E. Electrochemical and computational studies of phenolic antioxidants from cashew nut shell liquid. **Electrochimica Acta**, [S.l.], v. 79, [s.n.], p. 67-73, 2012.

MARTOS, A.; SEBASTIÁN, R. M.; MARQUET, J. Studies on the ring-opening polymerization of benzoxazines: Understanding the effect of the substituents. **European Polymer Journal**, [S.l.], v. 108, [s.n.], p. 20-27, 2018.

MATTOS, A. L. A.; LOMONACO, D.; ROSA, M. F.; SOUZA FILHO, M. S. M.; ITO, E. N. Cashew tree wood flour activated with cashew nut shell liquid for the production of functionalized composites. **Composite Interfaces**, [S.l.], v. 25, n. 2, p. 93-107, 2017.

MAZZETTO, S. E.; LOMONACO, D.; MELE, G.; SALENTO, U.; ARNESANO, V. Óleo Da Castanha De Caju: Oportunidades E Desafios No Contexto Do Desenvolvimento E Sustentabilidade Industrial. **Química Nova**, [S.l.], v. 32, n. 3, p. 732-741, 2009.

OHASHI, S.; CASSIDY, F.; HUANG, S.; CHIOU, K.; ISHIDA, H. Synthesis and ring-opening polymerization of 2-substituted 1,3-benzoxazine: the first observation of the polymerization of oxazine ring-substituted benzoxazines. **Polymer Chemistry**, [S.l.], v. 7, n. 46, p. 7177-7184, 2016.

OLIVEIRA, J. R.; KOTZEBUE, L. R. V.; RIBEIRO, F. W. M.; MOTA, B. C.; ZAMPIERI, D.; MAZZETTO, S. E.; ISHIDA, H.; LOMONACO, D. Microwave-Assisted Solvent-Free Synthesis of Novel Benzoxazines: A Faster and Environmentally Friendly Route to the Development of Bio-Based Thermosetting Resins. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, [S.l.], v. 55, n. 21, p. 3534-3544, 2017.

OZALTIN, T. F.; CATAK, S.; KISKAN, B. YAGCI, Y.; AVIYENTE, V. Rationalizing the regioselectivity of cationic ring-opening polymerization of benzoxazines. **European Polymer Journal**, [S.l.], v. 105, [s.n.], p. 61-67, 2018.

OZAWA, T. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data, **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, [S.l.], v. 38, n. 11, p. 1881-1886, 1965.

PELCKMANS, M.; RENDERS, T.; VYVER, S. V.; SELS, B. F. Bio-based amines through sustainable heterogeneous catalysis. **Green Chemistry**, [S.l.], v. 19, n. 22, p. 5303-5331, 2017.

RIBEIRO, V. G. P.; MARCELO, A. M. P.; SILVA, K. T.; SILVA, F. L. F.; MOTA, J. P. F.; NASCIMENTO, J. P. C.; SOMBRA, A. S. B.; CLEMENTE, C. S.; MELE, G.; CARBONE, L.; MAZZETTO, S. E. New ZnO@Cardanol Porphyrin Composite Nanomaterials with Enhanced Photocatalytic Capability under Solar Light Irradiation. **Materials**, [S.l.], v. 10, n. 10, p. 1114-1129, 2017.

ROUDSARI, G. M.; MOHANTY, A. K.; MISRA, M. Study of the Curing Kinetics of Epoxy Resins with Biobased Hardener and Epoxidized Soybean Oil. **ACS Sustainable Chemistry Engineering**, [S.l.], v. 2, n. 9, p. 2111-2116, 2014.

SHEN, X.; DAI, J.; LIU, Y.; LIU, X.; ZHU, J.; Synthesis of high performance polybenzoxazine networks from bio-based furfurylamine: Furan vs benzene ring. **Polymer**, [S.l.], v. 122, [s.n.], p. 258-269, 2017.

SIDRA - Sistema IBGE de Recuperação Automática. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/tabela/1618#resultado>. Acesso em: 10 jan. 2019.

SINI, N. K.; BIJWE J.; VARMA, I. K. Renewable Benzoxazine Monomer From Vanillin: Synthesis, Characterization, and Studies on Curing Behavior. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, [S.l.], v. 52, n.1, p. 7-11, 2014.

SHUKLA, S.; GHOSH, A.; ROY, P. K.; MITRA, S.; LOCHAB, B. Cardanol benzoxazines-A sustainable linker for elemental Sulphur based copolymers via inverse vulcanization. **Polymer**, [S.l.], v. 99, [s.n.], p. 349-357, 2016.

SHUKLA, S.; MAHATA, A.; PATHAK, B.; LOCHAB, B. Cardanol benzoxazines – interplay of oxazine functionality (mono to tetra) and properties. **RSC Advances**, [S.l.], v. 5, n. 95, p. 78071-78080, 2015.

TANG, Z.; CHEN, W.; ZHU, Z.; LIU, H. Synthesis of 2,3-Diaryl-3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazines and Their Fungicidal Activities. **Journal of Heterocyclic Chemistry**, [S.l.], v. 48, n. 2, p. 255-260, 2011.

TANG, Z.; XIA, Z.; CHANG, S.; WANG, Z. Synthesis and fungicidal activity of novel 2-aryl-3-(1,3,4-thiadiazolyl)-6(8)-methyl-1,3-benzoxazines. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, [S.l.], v. 25, n. 16, p. 3378-3381, 2015.

TANG, Z.; ZHU, Z.; XIA, Z.; LIU, H.; CHEN, J.; XIAO, W.; OU, X. Synthesis and Fungicidal Activity of Novel 2,3-Disubstituted-1,3-benzoxazines. **Molecules**, [S.l.], v. 17, n. 7, p. 8174-8185, 2012.

VOIRIN, C.; CAILLOL, S.; SADAVARTE, N. V.; TAWADE, B. V.; BOUTEVIN, B.; WADGAONKAR, P. P. Functionalization of cardanol: towards biobased polymers and additives. **Polymer Chemistry**, [S.l.], v. 5, n. 9, p. 3142-3162, 2014.

WANG, C., SUN, J.; LIU, X.; SUDO, A.; ENDO, T. Synthesis and copolymerization of fully bio-based benzoxazines from guaiacol, furfurylamine and stearylamine. **Green Chemistry**, [S.l.], v. 14, n. 10, p. 2799-2806 2012.

WANG, Y. X.; ISHIDA, H. Synthesis and Properties of New Thermoplastic Polymers from Substituted 3,4-Dihydro-2H-1,3-benzoxazines. **Macromolecules**, [S.l.], v. 33, n. 8, p. 2839-2847, 2000.

XU, Y.; DAI, L.; RAN, Q.; GU, Y. Greatly improved thermal properties of polybenzoxazine via modification by acetylene/aldehyde groups. **Polymer**, [S.l.], v. 123, [s.n.], p. 232-239, 2017.

YAO, L.; CHEN, Q.; XU, W.; YE, Z.; SHEN, Z.; CHEN, M. Preparation of cardanol based epoxy plasticizer by click chemistry and its action on poly(vinyl chloride). **Journal of Applied Polymer Science**, [S.l.], v. 134, n. 23, p. 44890-44897, 2017.

ZHANG, L.; ZHU, Y.; LI, D.; WANG, M.; HAIBIN, C.; WU, L. Preparation and characterization of fully renewable polybenzoxazines from monomers containing multi-oxazine rings. **RSC Advances**, [S.l.], v. 5, n. 117, p. 96879-96887, 2015.