



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

DIEGO LEORNE SILVA

**SÍNTESE DE UM NOVO AGENTE DE CURA PARA RESINAS EPÓXI A PARTIR DA
VANILINA**

FORTALEZA

2019

DIEGO LEORNE SILVA

SÍNTESE DE UM NOVO AGENTE DE CURA PARA RESINAS EPÓXI A PARTIR DA
VANILINA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Química. Área de concentração: Química Orgânica.

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

FORTALEZA

2019

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

- S579s Silva, Diego Leorne.
Síntese de um novo agente de cura para resinas epóxi a partir da vanilina / Diego Leorne Silva. – 2019.
56 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2019.
Orientação: Prof. Dr. Diego Lomonaco de Vasconcelos Oliveira.
1. Epóxi. 2. DGEBA. 3. Diamina-vanilina. 4. Agentes de cura. I. Título.

CDD 540

DIEGO LEORNE SILVA

SÍNTESE DE UM NOVO AGENTE DE CURA PARA RESINAS EPÓXI A PARTIR DA
VANILINA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Química. Área de concentração: Química Orgânica.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Diego Lomonaco de Vasconcelos Oliveira (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Claudenilson da Silva Clemente
Universidade Federal do Ceará (UFC)

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

Dedicado à memória de meu pai.

A minha mãe e família.

AGRADECIMENTOS

À minha família, pelo amor incondicional, e suporte desde o início.

À Gislaine, minha companheira, que incentivou e acolheu em momentos de dificuldade.

Ao meu orientador, Diego Lomonaco Vasconcelos de Oliveira, pelo aprendizado, confiança e paciência.

Aos professores Claudenilson da Silva Clemente e Selma Elaine Mazzetto pelas contribuições dadas ao trabalho.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNCAP) pelo apoio financeiro e bolsas concedidas.

Ao CENAUREMN pelas análises de ressonância magnética nuclear (RMN), que enriqueceram este trabalho.

Aos amigos que me ajudaram durante o mestrado: Jéssica Ribeiro, Lloyd Ryan, Francisco Avelino, Lucas Renan e Fernando Luiz.

A todos os amigos e professores que fazem ou fizeram parte do Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos (LPT) e do curso de pós-graduação em Química da UFC, pelo apoio e companheirismo.

“The scientist is not a person who gives the right answers; he's one who asks the right questions.”

Claude Levi-Strauss

RESUMO

As resinas epóxi pertencem a segunda maior classe de termofixos mais usada do mundo, ficando atrás apenas dos poliésteres. Os polímeros epóxi encontram utilidade nas indústrias aeroespacial e automotivas, além de aplicações em componentes eletrônicos, adesivos, revestimento, laminados eletrônicos, revestimentos e em aparelhos elétricos. Entretanto, para que essas resinas possam ser aplicadas na indústria supracitadas elas precisam passar por uma polimerização. Para isso se faz necessário o uso de endurecedores, também chamados de agentes de cura. Esses endurecedores possuem caráter eletrofílico ou nucleofílico e reagem por abertura de anel com os anéis epóxido presentes nas resinas, os quais possuem reatividade elevada. Diversas espécies químicas podem agir como agentes de cura, tais como: aminas, amidas, hidroxilas, ácidos carboxílicos, anidridos ácidos, fenóis e ácidos de Lewis. Dentre elas as aminas são as mais extensivamente utilizadas, e também são as que mais carecem de opções derivadas de fontes renováveis. Nesse contexto, o objetivo do presente trabalho é o desenvolvimento de uma diamina proveniente da vanilina, um composto aromático fenólico podendo ser obtido da lignina, o segundo mais abundante biopolímero do planeta. Para isso a vanilina foi nitrada com o uso de nitrato de cálcio em ácido acético glacial e obtendo a nitro-vanilina com 51% de rendimento. Numa segunda etapa, a nitro-vanilina reagiu com hidroxilamina em meio ácido de modo a obter a nitro-oxima-vanilina com 53,3% de rendimento. Finalmente, os grupos nitro e oxima foram reduzidos por hidrogenação catalítica com Pd/C em meio ácido, seguido por basificação resultando na diamino-vanilina com 65% de rendimento. Os compostos sintetizados foram caracterizados por RMN ^1H e ^{13}C , FT-IR e CG/EM. Diamino-vanilina foi polimerizada com a resina epóxi DGEBA e analisada termicamente por DSC e TGA, e comparada com polímeros de DGEBA com as diaminas alifáticas e aromáticas IPDA e PPD. A diamina sintetizada apresentou estabilidade térmica mais elevada que o polímero com diamina alifática IPDA e comparável com o polímero de diamina aromática PPD. O desenvolvimento da Diamino-vanilina se mostra relevante no cenário de preocupação com o meio ambiente, visto que é derivada da biomassa, além de, no melhor de nosso entendimento, ser a primeira diamina derivada da vanilina.

Palavras-chave: epóxi; DGEBA; diamino-vanilina; Agentes de cura.

ABSTRACT

Epoxy resins belong to the world's second most used thermosetting class, falling behind to polyesters only. The epoxy polymers are used in aerospace and automobile industries. It is also employed in electronic components, adhesives, coatings, electronic laminates, and electronic devices. Although, in order to make use of these resins in all those industries they need to be polymerized. The polymerization process can be achieved with hardeners or, also called, curing agent. Hardeners possess electrophilic or nucleophilic character, and react with the epoxy rings by ring-opening reactions, which are highly reactive. Many chemical species may react with hardeners, such as amines, amides, hydroxyls, carboxylic acids, anhydrides acids, phenols, and Lewis acids. Among them, amines are the most exploited and the scarcest when it comes to renewable feedstock. In this state of affairs, the objective of this work is to develop a diamine derived from vanillin, an aromatic phenolic compound that can be obtained from lignin, the second most abundant biopolymer on the planet. To that, the vanillin was nitrated with calcium nitrate and glacial acetic acid to obtain the nitro-vanillin with 51% of yield. Secondly, nitro-vanillin was reacted with hydroxylamine in acid medium to obtain nitro-oxime-vanillin with 53.3% yield. Finally, the nitro and oxime groups were reduced with by catalytic hydrogenation with Pd/C in acid medium, followed by basification to obtain vanillin-diamine with 65% yield. The synthesized molecules were characterized by ^1H NMR, ^{13}C NMR, FT-IR, and GC/MS. Vanillin-diamine was polymerized with the epoxy resin DGEBA and thermally analyzed by DSC and TGA, and compared with polymers of DGEBA and aliphatic and aromatic amines IPDA and PPD. The synthesized diamine showed higher thermal stability than the aliphatic diamine IPDA polymer and comparable with the aromatic diamine PPD polymer. The development of vanillin-diamine exhibits relevant importance in the environmental concerning theater that our society finds itself, hence it is biomass derived, and to the best of our knowledge, is the first diamine obtained from vanillin.

Keywords: epoxy; DGEBA; vanillin-diamine; curing agent.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Mecanismo de síntese do DGEBA.....	16
Figura 2 – Exemplos genéricos de polimerização em etapas e por cadeia.....	17
Figura 3 – Mecanismo de abertura de anel epóxico por um ácido de Lewis.....	18
Figura 4 – Mecanismo de reação de polimerização de um epóxi genérico com DETA...	19
Figura 5 – Sumário das reações de polimerização das aminas.....	22
Figura 6 – Estrutura química da vanilina.....	22
Figura 7 – Estrutura química da monoamina de vanilina.....	23
Figura 8 – Estrutura química da Diamino-vanilina (DV).....	23
Figura 9 – Esquema geral das reações para obtenção da Diamino-vanilina (DV).....	28
Figura 10 – Esquema geral da síntese da nitro-vanilina.....	29
Figura 11 – Formação do ácido nítrico.....	29
Figura 12 – Equilíbrio do ácido nítrico.....	30
Figura 13 – Substituição eletrofilica.....	30
Figura 14 – Espectro de infravermelho da nitro-vanilina.....	31
Figura 15 – Espectro de ressonância magnética de hidrogênio (RMN ¹ H) da nitro-vanilina.....	32
Figura 16 – Espectro de ressonância magnética do carbono (RMN ¹³ C) da nitro-vanilina.....	33
Figura 17 – Espectro de massas da nitro-vanilina.....	34
Figura 18 – Esquema geral da síntese da Nitro-oxima-vanilina.....	34
Figura 19 – Mecanismo da formação da oxima.....	35
Figura 20 – Espectro de infravermelho da nitro-oxima-vanilina.....	37
Figura 21 – Espectro de RMN ¹ H da nitro-oxima-vanilina.....	38
Figura 22 – Espectro de RMN ¹³ C da nitro-oxima-vanilina.....	39

Figura 23 – Espectro de massas da nitro-oxima-vanilina.....	40
Figura 24 – Esquema geral da síntese da Diamino-vanilina (DV).....	41
Figura 25 – Espectro de infravermelho da diamino-vanilina (DV).....	42
Figura 26 – Espectro de RMN ¹ H da diamino-vanilina (DV).....	44
Figura 27 – Espectro de RMN ¹³ C da diamino-vanilina (DV).....	45
Figura 28 – Espectro de massas da diamino-vanilina (DV).....	46
Figura 29 – Gráficos de TGA das aminas e DGEBA (esquerda) perda de massa e temperatura, (direita) primeira derivada e temperatura.....	49
Figura 30 – A estrutura proposta do polímero DGEBA+DV.....	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resultados de DSC.....	46
Tabela 2 – Resultados da TGA.....	47

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CG/EM	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas
DETA	Dietilenotrietanolamina
DGEBA	Diglicidil éter de bisfenol A
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DV	Diamino-vanilina
FT-IR	Espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier
IPDA	Isoforonodiamina
MDA	Metilenediamina
PPD	<i>p</i> -fenilenediamina
RMN ¹³ C	Ressonância magnética de carbono
RMN ¹ H	Ressonância magnética de hidrogênio
S _N 2	Substituição nucleofílica de segunda ordem
S _N i	Substituição nucleofílica interna
TETA	Trietilenodiamina

LISTA DE SÍMBOLOS

- % Porcentagem
- δ Deslocamento químico
- $^{\circ}\text{C}$ Graus Célsius

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Resinas epóxi	15
1.2	Endurecedores ou agentes de cura	18
1.3	Produtos naturais para a produção de agentes de cura	20
2	OBJETIVOS	24
2.1	Geral	24
2.2	Específicos	24
3	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	25
3.1	Materiais	25
3.2	Métodos de Análise	25
3.2.1	<i>Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e Carbono (RMN - ¹H e RMN - ¹³C)</i>	25
3.2.2	<i>Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)</i>	25
3.2.3	<i>Cromatografia gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG/EM)</i>	25
3.3	Síntese dos Produtos	25
3.3.1	<i>Síntese da Nitro-Vanilina (4-hidroxi-3-metóxi-5-nitrobenzaldeído)</i>	25
3.3.2	<i>Síntese da Nitro-Oxima-Vanilina (Oxima do 4-hidroxi-3-metoxi-5-nitrobenzaldeído)</i>	26
3.3.3	<i>Síntese da Diamino-Vanilina (DV) - [2-amino-4-(aminometil)-6-metoxifenol]</i>	26
3.3.4	<i>Polimerização da Diamino-vanilina (DV) com DGEBA</i>	27
3.3.5	<i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i>	27
3.3.6	<i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	27
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
4.1	Síntese e caracterização dos produtos	28
4.1.1	<i>Síntese da Nitro-Vanilina (4-hidroxi-3-metóxi-5-nitrobenzaldeído)</i>	28
4.1.2	<i>Caracterização da Nitro-Vanilina (4-hidroxi-3-metóxi-5-nitrobenzaldeído)</i>	30
4.1.2.1	<i>Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier</i>	30

4.1.2.2	<i>Ressonância Magnética de Hidrogênio e Carbono (RMN ¹H e ¹³C).....</i>	31
4.1.2.3	<i>Espectrometria de massas da nitro-vanilina.....</i>	33
4.1.3	<i>Síntese da Nitro-Oxima-Vanilina (Oxima do 4-hidroxi-3-metoxi-5-nitrobenzaldeído).....</i>	34
4.1.4	<i>Caracterização da Nitro-Oxima-Vanilina Oxima do 4-hidroxi-3-metoxi-5-nitrobenzaldeído).....</i>	36
4.1.4.1	<i>Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier.....</i>	36
4.1.4.2	<i>Ressonância Magnética de Hidrogênio e Carbono (RMN ¹H e ¹³C).....</i>	37
4.1.4.3	<i>Espectrometria de massas da nitro-oxima-vanilina.....</i>	39
4.1.5	<i>Síntese da Diamino-Vanilina (DV) [2-amino-4-(aminometil)-6-metoxifenol].</i>	40
4.1.6	<i>Caracterização da Diamino-vanilina (DV) [2-amino-4-(aminometil)-6-metoxifenol].....</i>	42
4.1.6.1	<i>Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier.....</i>	42
4.1.6.2	<i>Ressonância Magnética de Hidrogênio e Carbono (RMN ¹H e ¹³C).....</i>	43
4.1.6.3	<i>Espectrometria de massas da nitro-vanilina.....</i>	45
4.1.7	<i>Caracterização Térmica da Associação Diamino-Vanilina/DGEBA (DV+DGEBA).....</i>	46
4.1.7.1	<i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....</i>	46
4.1.7.2	<i>Análise Termogravimétrica (TGA).....</i>	47
5	CONCLUSÃO.....	51
	REFERÊNCIAS.....	52

1 INTRODUÇÃO

1.1 Resinas epóxi.

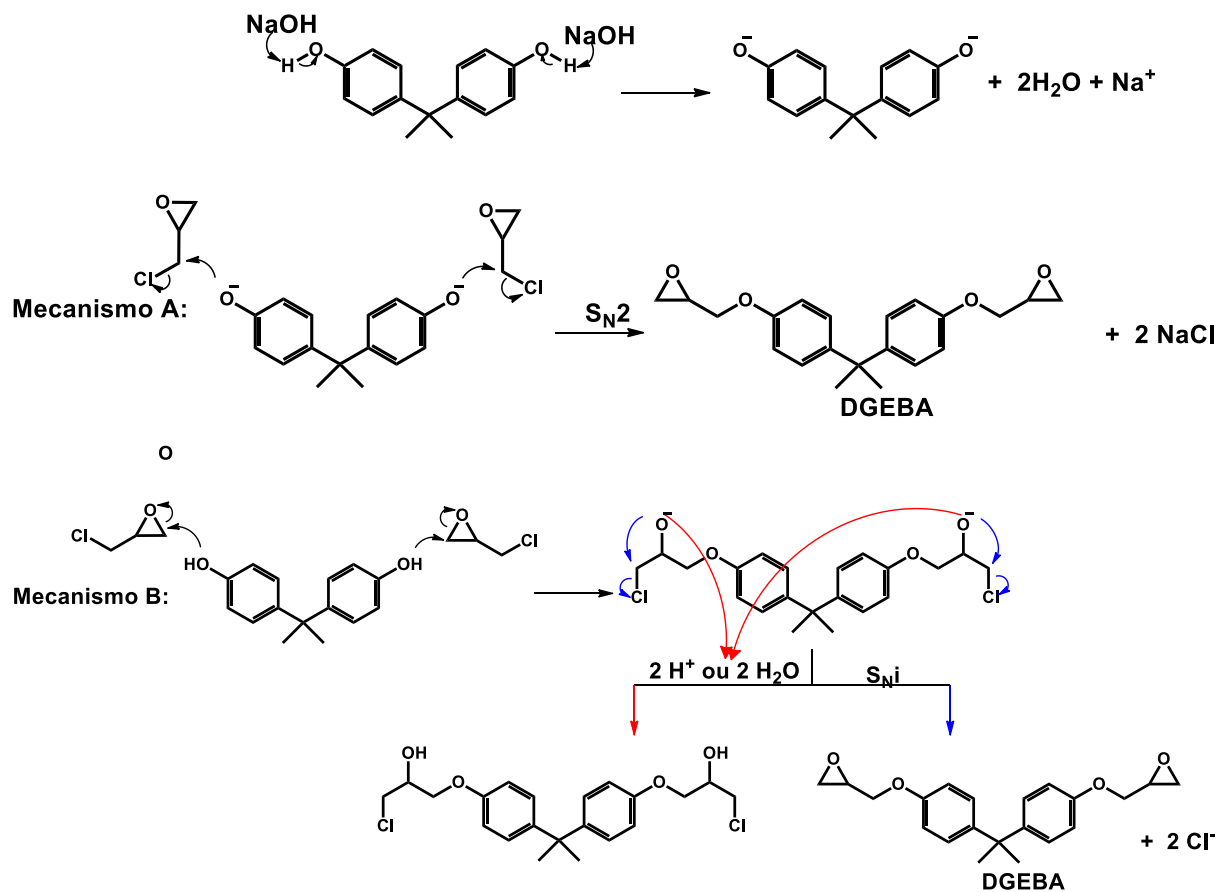
Resinas epóxi são a segunda maior classe de termofixos mais usadas no mundo, ficando atrás somente dos poliésteres, e são amplamente utilizadas na indústria aeroespacial, automotiva, na fabricação de componentes eletrônicos, laminados eletrônicos, adesivos, revestimentos e aparelhos elétricos. Essas resinas apresentam alta rigidez, resistência a fluidez, resistência química, resistência térmica e resistência a corrosão (KAM et al., 2019), (WAN et al., 2012).

O diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), corresponde a aproximadamente 75% da produção mundial de epóxios, sendo a resina epóxi mais utilizada, pode ser sintetizada de acordo com o mecanismo da figura 1, onde há dois mecanismos em competição: S_N2 e S_{Ni} (substituição nucleofílica interna) (AUVERGNE et al., 2014), (NG et al., 2017).

Para atender a demanda de diferentes mercados e, naturalmente diferentes aplicações, as resinas epóxi devem possuir diferentes estruturas químicas, que resultarão em diferentes atributos a serem explorados pelos fabricantes. A primeira etapa para o desenvolvimento de resinas relevantes se dá na própria síntese dos compostos epóxi, ou seja, no método de adicionar o anel oxirano, responsável por ser o portador de algumas das propriedades das resinas epóxi, a polímeros ou moléculas.

As sínteses dos monômeros epóxi podem ser realizadas por meio de reação com epícloridrina, por oxidação de ligações duplas e por polimerização radicalar do glicidil metacrilato. Com essas sínteses é possível a confecção de monômeros epóxi, como os apresentados na figura 1, onde a formação do DGEBA se dá através da reação do bisfenol A com a epícloridrina em meio básico. (AUVERGNE et al., 2014).

Figura 1 – Mecanismo de síntese do DGEBA.



Fonte: o autor

A quantidade de anéis oxiranos presentes nas extremidades da molécula pode variar de polímero para polímero influenciando as suas propriedades, já que esses servirão como ponto de ancoragem do agente de cura, ou seja, da molécula empregada no processo de cura. Esse processo gera grupos hidroxila (-OH) os quais garantem propriedades à resina curada, como características adesivas. Há também contribuições derivadas de outras partes da molécula, onde não há anéis oxiranos. (STRONG, 2008), (KUMAR et al., 2017).

Os anéis epóxis/oxiranos dessas resinas podem reagir tanto com espécies nucleofílicas como eletrofílicas, as quais promovem a abertura do anel. Essas reações acarretam na polimerização da resina epóxi e podem ser efetuadas por polimerização em etapas ou por polimerização em cadeia, ou até mesmo pela combinação dos dois mecanismos.

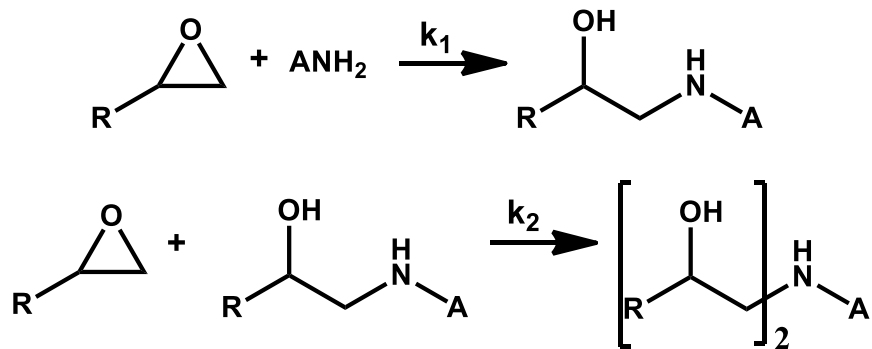
A polimerização em etapas (step growth polymerization) se dá por sucessivas etapas de reações simples entre os sítios reacionais. Cada reação isolada resulta no desaparecimento

de dois sítios reacionais e cria uma ligação covalente entre os dois grupos funcionais.

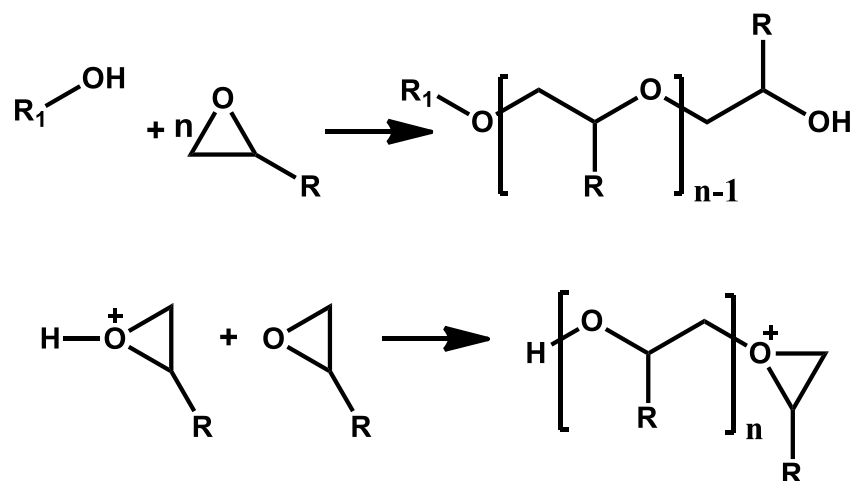
A polimerização por cadeia (chain growth polymerization) tem como característica a presença de etapas de iniciação, propagação, transferência de cadeia e terminação. Nos epóxidos a iniciação gera um íon, seja cátion ou ânion, o qual é chamado de centro ativo da polimerização. Os centros ativos produzem as primeiras cadeias através da adição de monômeros no processo de propagação. O processo de propagação continua até ser interrompido pela etapa de terminação (PASCAULT; WILLIAMS, 2010), (AUVERGNE et al., 2014). Esses dois tipos de polimerização estão apresentados na figura 2.

Figura 2 – Exemplos genéricos de polimerização em etapas e por cadeia.

a) Polimerização em etapas



b) Polimerização por cadeia



Fonte: o autor

1.2 Endurecedores ou agentes de cura.

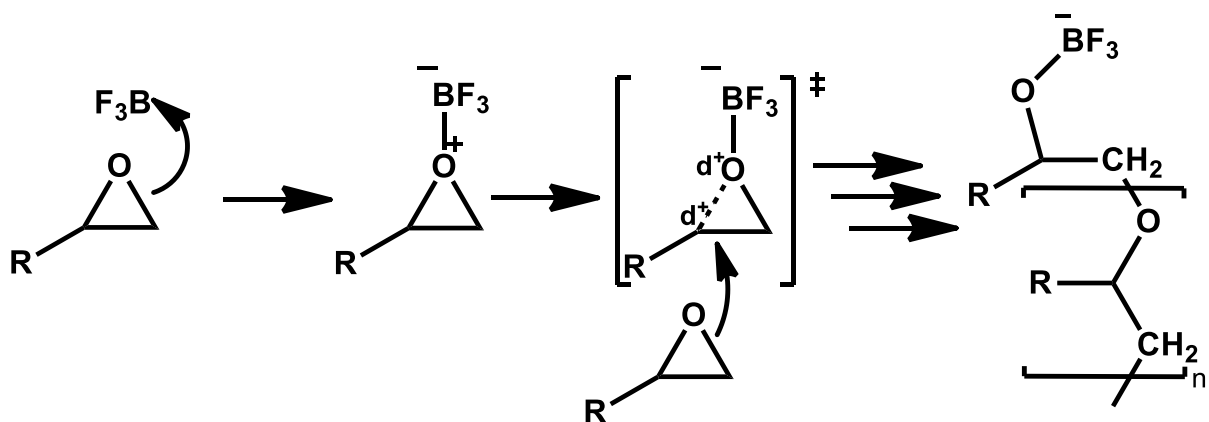
Para que as resinas epóxi possam ser empregadas nas suas diversas funções, uma reação de cura é necessário. Através deste processo, essas resinas são transformadas de monômeros ou oligômeros para uma macromolécula que é permanentemente ligada umas às outras por meio de ligações cruzadas. Entretanto, para que o fenômeno de cura ocorra se faz necessário o uso de agentes de cura que irão reagir com os anéis oxiranos através de um mecanismo de abertura de anel (WAN et al., 2012).

Devido a natureza reativa dos anéis oxiranos, várias espécies químicas podem ser empregadas como agentes de cura. Existem agentes de cura com hidrogênios ativos e seus derivados, como as aminas, amidas, hidroxilas, ácidos carboxílicos e anidridos ácidos.

Também há iniciadores catiônicos e aniônicos, como aminas secundárias e terciárias, alcóxidos metálicos, haletos e fluoroboratos de estanho, zinco e ferro. Além de ácidos de Lewis, melaminas, fenóis e resinas ureia-formaldeído (BARONCINI et al., 2016), (MA et al., 2016), (DING; MATHARU, 2014).

Com a abundante variedade de endurecedores viáveis para serem empregados nas resinas epóxi, naturalmente há uma variedade de mecanismos de ação. Tomamos como exemplo a reação de abertura do anel epóxido por um ácido de Lewis, como exposto na Figura 3. Onde o anel oxirano age como uma base, atacando o boro do ácido de Lewis. Um segundo grupo epóxido ataca o *zwitterion* recém formado no átomo de carbono mais substituído, devido a esse aceitar melhor a carga parcial positiva, gerando um intermediário mais estável. Essa última etapa se repete n vezes gerando o polímero resultante.

Figura 3 – Mecanismo de abertura de anel epóxido por um ácido de Lewis.

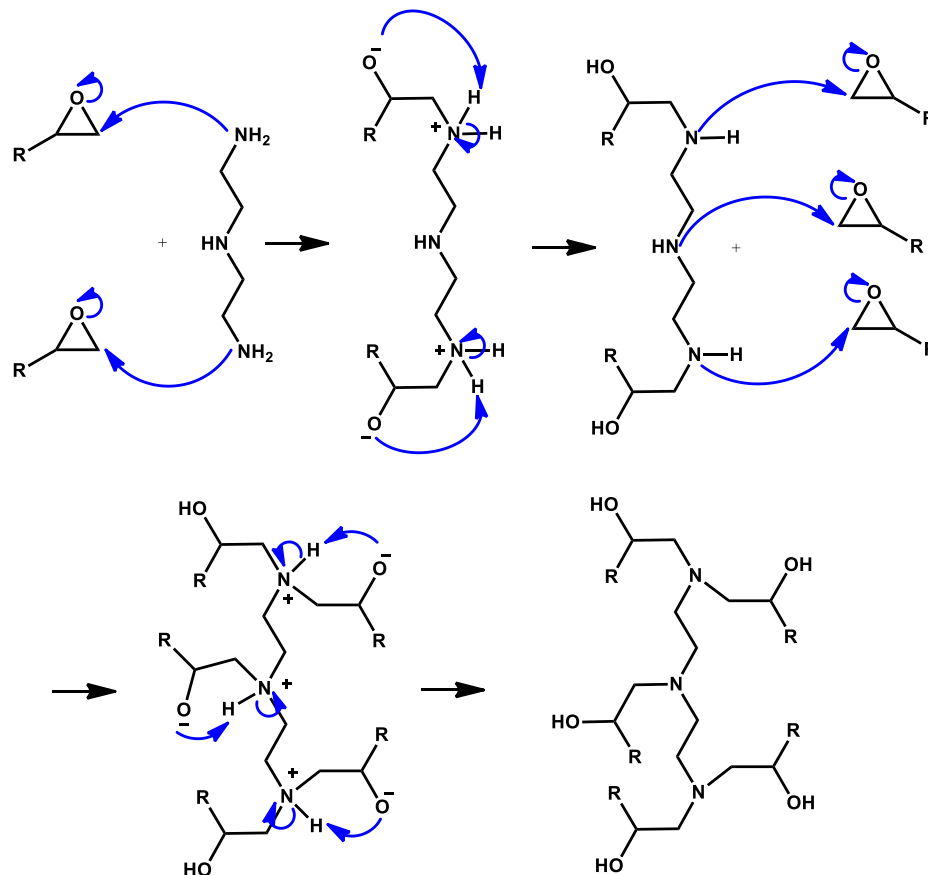


Fonte: o autor

As amins estão entre os agentes de cura mais empregados em resinas epóxi. A sua característica nucleófica garante às amins a habilidade de serem reativas a temperatura ambiente, com o caráter nucleofílico crescendo na seguinte ordem: amins aromáticas, amins cicloalifáticas e amins alifáticas. Para as alifáticas e cicloalifáticas, ambas as amins primárias e secundárias apresentam reatividades semelhantes. Porém as amins secundárias aromáticas exibem reatividades de duas a cinco vezes menores que as amins aromáticas primárias (AUVERGNE et al., 2014), (BARONCINI et al., 2016), (STEMMELEN et al., 2011).

A dietilenotriamina, também conhecida pelo acrônimo DETA, é uma diamina derivado do petróleo bastante usada na indústria química devido a sua estabilidade térmica quando polimerizada com resinas epóxi, o que a confere emprego como compósito, adesivos e revestimento e na indústria de eletrônicos (FERDOSIAN et al., 2015). O mecanismo de polimerização tendo amins como agentes cura e resinas epóxi se dá como representado na figura 4.

Figura 4 – Mecanismo de reação de polimerização de um epóxi genérico com DETA.



Fonte: o autor

Primeiramente, na Figura 4, tem-se o ataque nucleofílico das aminas primárias mais reativas ao carbono menos impedidos do anel oxirano, sendo necessário dois equivalentes de epóxido para esse primeiro momento da reação. Logo em seguida ocorre a abstração dos hidrogênios ligados aos nitrogênios positivamente carregados pelos oxigênios alcóxidos. Nesse momento, todos os grupos amino do DETA são aminas secundárias e possuem aproximadamente a mesma reatividade. As aminas secundárias fazem um ataque nucleofílico ao carbono menos espacialmente impedido do anel oxirano, sendo necessário desta vez três equivalentes de epóxi, totalizando cinco equivalentes de anéis epóxi para cada molécula de DETA, com seus cinco hidrogênios ativos. Finalmente, segue-se com a abstração dos hidrogênios ligados aos átomos de nitrogênio portadores de carga positiva pelos átomos de oxigênio alcóxidos (FROIDEVAUX et al., 2016).

Segundo o Comitê Europeu de Resinas Epóxi, as aminas derivadas de petróleo que são tradicionalmente utilizadas como agentes de cura em resinas epóxi, como as alifáticas isoforonodiamina (IPDA), dietilenodiamina (DETA) e trietilenodiamina (TETA) e aromática como a metilenodiamina (MDA) apresentam atividade toxicológicas aos organismos vivos. Elas apresentam efeitos tóxicos por ingestão, inalação e irritação cutânea e ocular. DETA e TETA, por exemplo pode afetar a qualidade do leite materno, embora não tenham efeitos mutagênicos e carcinogênicos *in vivo*, o que não pode ser dito da MDA, a qual exibe características mutagênicas e carcinogênicas, e quando ingerida pode causar danos a órgãos internos como o fígado e rins (COMITÊ EUROPEU DE RESINAS EPÓXI, 2017).

Diante da importância que os agentes de cura têm para a indústria de polímeros e os riscos que muitos delas trazem a saúde e ao meio ambiente, se tem intensificado a pesquisa por endurecedores de origem natural e/ou que apresentem menos riscos.

1.3 Produtos naturais para a produção de agentes de cura.

Pesquisadores estão incessantemente vasculhando novas maneiras de sintetizar agentes de cura que possuam origem em produtos de produção natural. Recursos científicos têm sido mobilizados na pesquisa de agentes de cura usando derivados da biomassa como óleos vegetais, ácidos e anidridos biobaseados, aminas e seus derivados, fenóis provenientes da biomassa, ácidos de Rosin (breu), terpenos e lignina (DING; MATHARU, 2014).

Cada um desses agentes de cura tem sua relevância na adaptação da química tradicional a necessidade de um futuro mais amigável à saúde e ao meio ambiente. Porém, dentre eles, as aminas têm um peso maior na produção mundial, visto que são empregadas em várias áreas, dentre elas: agroquímicos, medicamentos, detergentes, lubrificantes, aditivos em

alimentos e polímeros. Na indústria de polímeros é usada na síntese de poliamidas e poliuréias, poliepóxidos, os quais desenvolvem funções nas indústrias automotiva, aeroespacial, de construção e em aplicações na medicina.

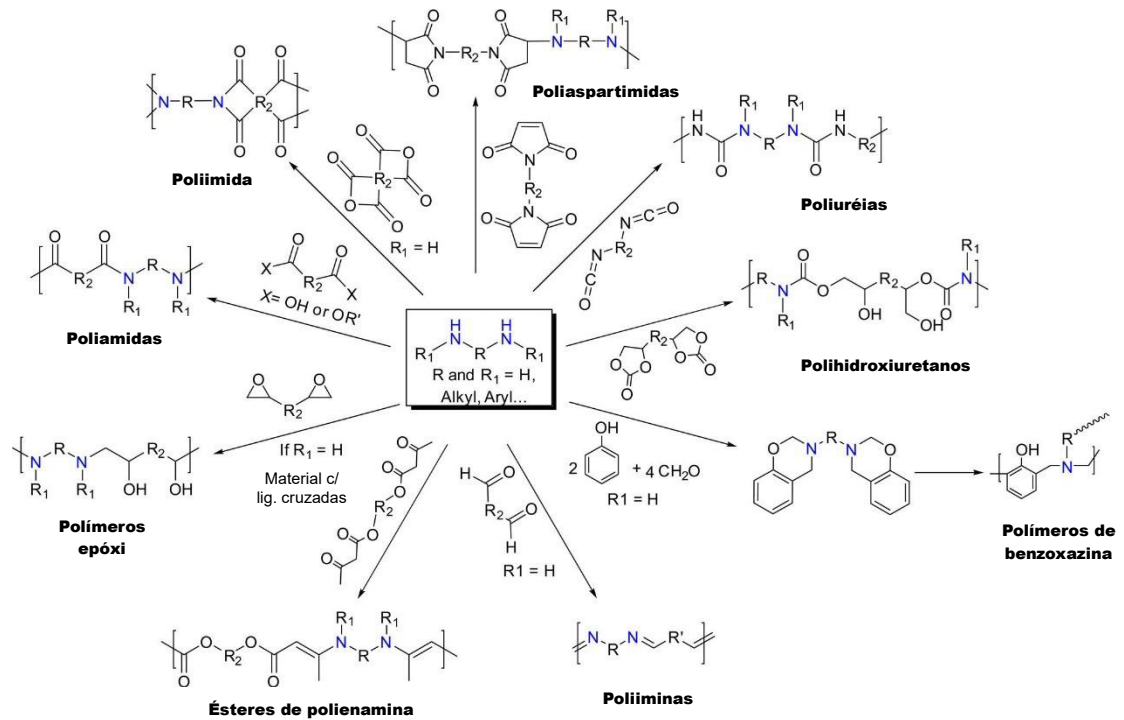
As aminas são tradicionalmente sintetizadas por meio de reação entre amônia um haleto de alquila (como na síntese do DETA) ou redução de grupos nitro ou nitrila. Porém nos últimos anos vem-se investigando a modificação de moléculas verdes para a produção de aminas biobaseadas (ROOSE et al., 2015).

Alternativamente, aminas podem sintetizadas usando matérias primas naturais as quais já possuam funções orgânicas com nitrogênio em sua estrutura ou pode ser sintetizada por meio de modificações na estrutura química de compostos biobaseados.

Dentre essas, pode-se citar aminas provenientes de quitosana (a qual contém um grupo NH_2 em sua estrutura, porém devido sua pobre solubilidade modificações estruturais se fazem necessárias para melhor usabilidade), de aminoácidos (os quais podem ser usados sem necessidade de modificações estruturais, como a lisina, ou os quais necessitam de modificação, como o ácido glutâmico, para produção de mono ou diaminas), de óleos vegetais e derivados (os quais possuem grupos ácidos carboxílicos, ésteres e ligações duplas em suas estruturas onde podem ser adicionados grupamentos amina), de derivados de carboidratos (como o ácido succínico, o ácido adípico e o ácido azelaico, os quais podem ser quimicamente transformados em diaminas) de polióis biobaseados (onde uma aminação catalítica com rutênio ou irídio em altas temperaturas gera aminas primárias), de terpenos (onde produz-se aminas primárias, secundárias e terciárias através de aminação catalisada por acetilacetato de paládio ou fosfito de tributila e são geralmente aplicadas na medicina, especificamente na neurologia), do cardanol (que pode ser convertido em aminas aromáticas se reagido com formaldeído ou fazendo uma nitração seguida de redução, essa última gerando mono, di e triaminas), de derivados de lignina (onde aminas podem ser sintetizadas através de reação de Mannich com monômeros ou oligômeros de lignina). (MOURYA; INAMDAR; CHOUDHARI, 2011), (PUKIN et al., 2010), (BIERMANN, U.; FURMEIER, S.; METZGER, J. O, 2001), (BASF A. G., 1999), (PINGEN; DIEBOLT; VOGT, 2013), (GAJCY et al., 2010), (LOCHYNSKI, S. et al., 2000), (THIYAGARAJAN, S. et al., 2011), (LÜ et al., 2012), (FROIDEVAUX, V et al., 2016).

Na figura 5 abaixo, ilustrando bem o escopo de importância para as aminas na indústria de polímeros, estão resumidas as reações de polimerização em que as aminas participam.

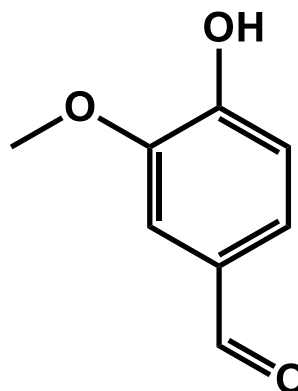
Figura 5 – Sumário das reações de polimerização das aminas.



Fonte: Froidevaux, V *et al.*, 2016

Aminas provenientes de fontes renováveis são escarças, com a maioria das aminas de uso comercial encontrando suas origens no petróleo. A vanilina (estrutura química na figura 6) é obtida através da despolimerização da lignina e é o único fenol derivado da biomassa que é produzido em escala industrial (FACHE; BOUTEVIN; CAILLOL, 2015). Em adição a vanilina não apresenta riscos, motivo que desperta interesse para o uso desse composto na síntese de polímeros renováveis (FACHE *et al.*, 2015).

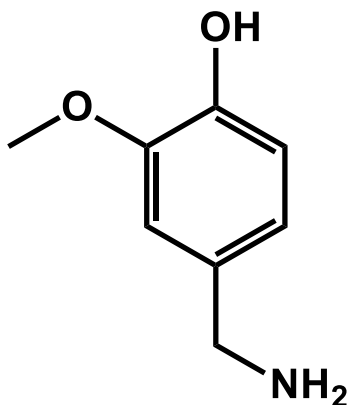
Figura 6 – Estrutura química da vanilina.



Fonte: o autor

Por meio de modificações estruturais na molécula de vanilina, Fache e colaboradores desenvolveram uma monoamina (Figura 7), a qual foi polimerizada com DGEBA, obtendo um polímero com teor de cinzas melhor que os polímeros amina-epóxi tradicionais, mas com baixa densidade de ligações cruzadas (FACHE et al., 2015).

Figura 7 – Estrutura química da monoamina de vanilina.

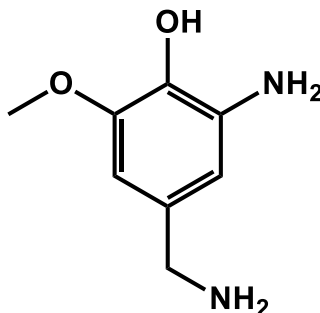


Fonte: o autor

Uma maior densidade de ligações cruzadas pode ser potencialmente alcançada com a incorporação de mais um grupo NH₂ a molécula de vanilina, de modo a formar uma diamina.

Uma pesquisa por estruturas químicas no site de busca de periódicos científicos Scifinder não apresentou resultados para diaminas sintetizadas a partir da vanilina conforme apresentado na Figura 8. Portanto, baseado nessa busca, esse trabalho visa a síntese e o estudo térmico da Diamino-vanilina (DV) pela primeira vez no meio científico.

Figura 8 – Estrutura química da Diamino-vanilina (DV).



Fonte: o autor

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Síntese de um agente de cura proveniente de matéria-prima natural para resinas epóxi.

2.2 Específicos

- Sintetizar uma diamina partindo da vanilina;
- Polimerizar a diamina biobaseada sintetizada e diaminas comerciais (IPDA e PPD) com uma resina epóxi (DGEBA);
- Realizar estudos térmicos (DSC e TGA) dos polímeros resultantes.

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 Materiais

Vanilina ($\geq 97\%$) foi usada como recebida pela Sigma-Aldrich, cloridrato de hidroxilamina P. A. ACS ISO ($\geq 99\%$) e zinco granulado (3 a 8 mm) foram usados como recebidos pela Vetec Química fina, Paládio em carbono (10%) foi usado como recebido pela MERCK e ácido clorídrico (36,5-38,0%) foi usado como recebido pela Synth. Os solventes orgânicos foram utilizados como recebidos pela Synth. Isoforona ($\geq 99\%$) foi usada como recebida da Aldrich e p-fenileno diamina ($\geq 99\%$) foi usada como recebida da Sigma.

3.2 Métodos de Análise

3.2.1 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e Carbono (RMN - ^1H e RMN - ^{13}C).

Os espectros de RMN - ^1H e RMN - ^{13}C foram obtidos em espectrômetro BRUKER, modelo Avance DPX 300, pertencente ao CENAUREMN (Centro Nordestino de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética Nuclear), operando nas frequências do ^1H a 300 MHz e do ^{13}C a 75 MHz. Para dissolução das amostras utilizou-se, metanol deuterado (MeOD) e DMSO deuterado.

3.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).

Os espectros de FT-IR foram obtidos em espectrômetro Perkin Elmer, modelo FT-IR/NIR FRONTIER, do Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos (LPT), através de plataforma ATR (ZnSe), usando a média aritmética de quatro varreduras, na faixa de números de ondas de 4000 - 600 cm^{-1} .

3.2.3 Cromatografia gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG/EM).

A análise CG/EM foi realizada em um cromatógrafo GC-MS-QP 2010 (Shimadzu), equipado com uma coluna DB-5. O volume injetado de amostra foi de 1,0 μL e hélio foi utilizado como gás de arraste. A pressão total e o fluxo total foram de 58 KPa, 87,4 mL/min, respectivamente. As temperaturas da fonte de íons e da interface foram de 230 e 300 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. A razão de detecção de massa foi de 30-200 uma.

3.3 Síntese dos Produtos.

3.3.1 Síntese da Nitro-Vanilina (4-hidroxi-3-metóxi-5-nitrobenzaldeído).

Vanilina (4 g, 23,9 mmol) foi pesados em balão de fundo redondo, onde

posteriormente 30 mL de ácido acético glacial foram adicionados e agitados até a completa solubilização. Em seguida 6,209 g (23.9 mmol) de nitrato de cálcio tetra hidratado foram adicionados ao sistema, onde foi mantido em agitação constante a temperatura ambiente durante 3 horas. Ao fim da reação o balão com a mistura reacional foi resfriado e filtrado a vácuo, sendo lavado com pequenas quantidades de água gelada. Finalmente, o material foi purificado com clorofórmio aquecido e filtrado a vácuo, ficando retido no filtro um material amarelo. O produto foi caracterizado por FT-IR, RMN-¹H e RMN-¹³C. Rendimento: 51%.

RMN – ¹H (300 MHz, DMSO-d₆) δ = 9,86 (s, 1H), 8,09 (d, J = 3 Hz, 1H), 7,61 (d, J = 3 Hz, 1H), 3,96 (s, 3H). **RMN – ¹³C** (75 MHz, DMSO-d₆) δ = 190,8, 150,5, 148,2, 137,5, 127,3, 121,3, 113,0, 57,2. **FT-IR (cm⁻¹)** 3195, 1679, 1545. **m/z [M+H]⁺ (amu)** 197.

3.3.2 Síntese da Nitro-Oxima-Vanilina (Oxima do 4-hidroxi-3-metoxi-5-nitrobenzaldeído).

2g (10,15 mmol) de Nitro – Vanilina foram solubilizados em 125 mL de metanol. Após a solubilização, 850,1 mg (12,24 mmol) de cloridrato de hidroxilamina foram adicionados ao sistema. Uma solução saturada de carbonato de cálcio (2,540 mL, 3,30x10⁻⁷ mmol) foram acrescentados à reação, a qual foi realizada a temperatura ambiente durante uma hora. A reação foi concentrada sob atmosfera reduzida, resfriada e, então, filtrada a vácuo com metanol gelado. O material foi recristalizado em acetado de etila. A caracterização foi obtida por meio de FT-IR, RMN-¹H e RMN-¹³C. Rendimento: 53,3 %.

RMN – ¹H (300 MHz, DMSO-d₆) δ = 11,26 (s, 1H), 10,76 (s, 1H), 8,12 (d, J=3 Hz, 1H), 7,66 (s, 1H), 7,47 (s, 1H), 3,90 (s, 3H). **RMN – ¹³C** (75 MHz, DMSO-d₆) δ = 149,7, 146,6, 143,5, 137,0, 123,9, 114,9, 112,1, 56,5. **FT-IR (cm⁻¹)** 3189, 1615, 1380, 1247, 1058, 970. **m/z [M+H]⁺ (amu)** 212.

3.3.3 Síntese da Diamino-Vanilina (DV) - [2-amino-4-(aminometil)-6-metoxifenol].

Nitro-Oxima-Vanilina (1g, 4,70 mmol) foram pesados e solubilizados em 100 mL de metanol. Na sequência foram adicionados 2,73 mL (33 mmol) de ácido clorídrico concentrado e 120 mg de Pd/C 10%. Gás hidrogênio foi borbulhado na reação a temperatura ambiente durante quatro horas. O material foi filtrado a vácuo em Celite usando etanol. Posteriormente o filtrado foi basificado com NaOH 2 mol.L⁻¹ a pH 8, concentrado em atmosfera reduzida e duplamente filtrado com um funil de vidro sinterizado. Caracterização se deu por

meio de FT-IR, RMN-¹H e RMN-¹³C. Rendimento 65 %.

RMN – ¹H (300 MHz, DMSO-d₆) δ = 6,47 (d, J = 3 Hz, 2H), 3,89 (s, 2H), 3,81 (s, 3H). **RMN – ¹³C** (75 MHz, DMSO-d₆) δ = 147,6, 135,3, 134,0, 123,5, 109,6, 102,4, 55,0, 43,1. **FT-IR (cm⁻¹)** 3351, 3220, 2939, 1603, 1578, 1518, 1380, 1220, 1163, 1072, 831. **m/z [M+H]⁺ (amu)** 167

3.3.4 Polimerização da Diamino-vanilina (DV) com DGEBA.

A polimerização da diamino-vanilina e diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) ocorreu em uma mufla. As aminas isoforonadiamina (IPDA) e p-fenilenodiamina (PPD) foram utilizadas como referências comerciais. A quantidade de cada reagente foi calculada estequiometricamente: 5 mols de DGEBA para 1 mol diamino-vanilina e 4 mols de DGEBA para 1 mol para IPDA e PPD.

Amostras de cada formulação foram inseridas de cadinhos de DSC e aquecidas a uma taxa de 10 °C/min a fim de determinar as temperaturas de início de polimerização (T_{onset}) das formulações.

As amostras foram misturadas em um molde de alumínio e inseridas na mufla, a qual seguiu um programa de aquecimento de 60 °C durante 30 minutos, 80 °C durante 30 minutos, 100 °C durante 60 minutos, 120 °C durante 60 minutos, 140 °C durante 60 minutos, 160 °C durante 60 minutos, 180 °C durante 60 minutos e 260 °C durante 120 minutos. A massa das amostras utilizadas foi de aproximadamente 100 mg.

3.3.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

As análises de DSC foram realizados em um equipamento da MettlerToledo DSC 823e, pertencente ao Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos (DQOI/UFC), usando 10 mg de amostras em cadinhos de alumínio. Foram conduzidas com taxa de aquecimento de 10 °C/min, em uma temperatura de 30 a 400 °C, sob atmosfera de inerte (N₂), com fluxo de 50 mL/min.

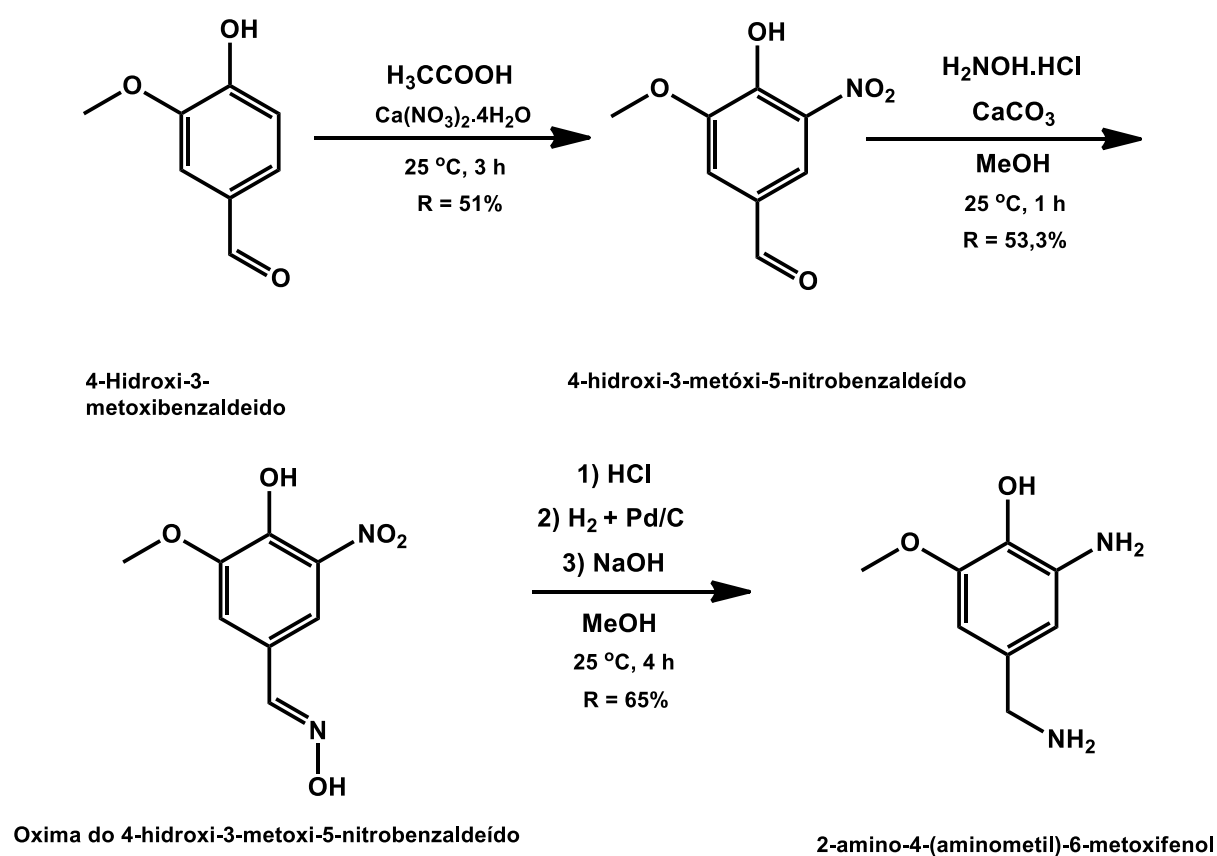
3.3.6 Análise Termogravimétrica (TGA).

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento da Mettler-Toledo TGA/SDTA 851e, pertencente ao Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos (DQOI/UFC), usando 10 mg de amostra em cadinhos de alumina. Foram conduzidas sob atmosfera inerte (N₂), com fluxo de 50 mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min em uma faixa de temperatura de 30 a 800 °C.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.

Para se alcançar o objetivo da síntese do agente de cura, foi necessário a realização de uma series de modificações estruturais na molécula de vanilina, a fim de obter uma diamina derivada da biomassa. Essas modificações podem ser resumidas no esquema reacional presente na Figura 9.

Figura 9 – Esquema geral das reações para obtenção da Diamino-vanilina (DV).



Fonte: o autor

4.1 Síntese e caracterização dos produtos.

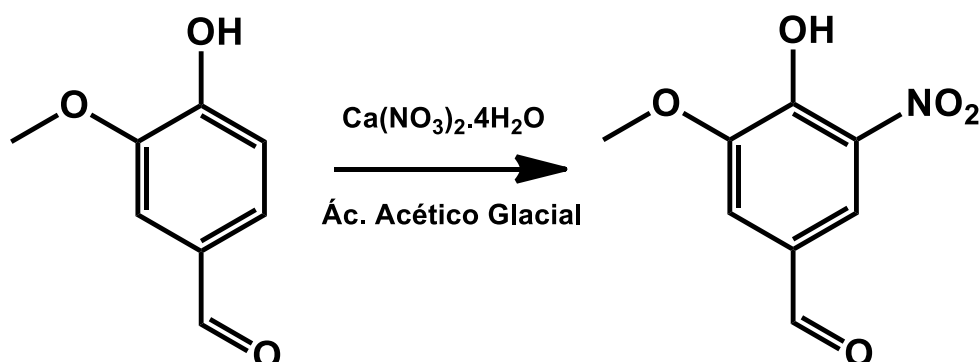
4.1.1 Síntese da Nitro-Vanilina (4-hidroxi-3-metóxi-5-nitrobenzaldeído).

A síntese da nitro-vanilina se deu por meio de substituição aromática eletrofílica da vanilina. O método mais comum para este tipo reação se dá por meio da produção de íons nitrônio gerados pela protonação no ácido nítrico pelo ácido sulfúrico (Klein, 2012). Todavia, há métodos de nitração de compostos aromáticos usando condições mais brandas. Sais de nitrato são alguns dos agentes nitrantes mais usados, uma vez que não apresentam perigo e

necessitam de condições reacionais mais simples. Dos sais nitrantes, alguns deles são: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ /[bmim][PF₆], $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, NaNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (Reynolds, 2007; Bose, 2006; Jacoway, 2012; Chen, 2014; Zolfigol, 2001; Hosseini, 2010), os quais foram empregados como fonte de íons nitrônio.

Considerando o exposto no parágrafo acima, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e ácido acético glacial foram empregados visando a nitração da vanilina, como apresentado no esquema geral da Figura 10.

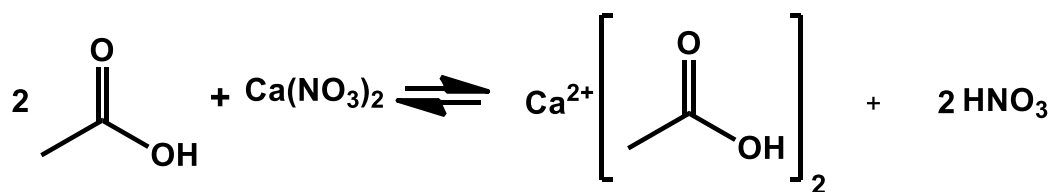
Figura 10 – Esquema geral da síntese da nitro-vanilina.



Fonte: o autor

Propõe-se que inicialmente haja a ionização parcial do ácido acético e dissociação do nitrato de cálcio e a formação de acetato de cálcio e ácido nítrico. (Figura 11)

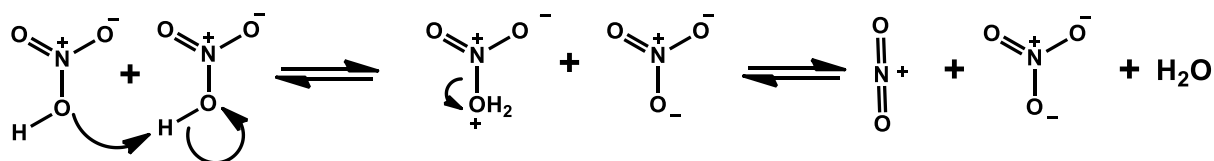
Figura 11 – Formação do ácido nítrico.



Fonte: o autor

Com o posterior equilíbrio do ácido nítrico produzido, gerando os íons nitrônio e nitrato, e água (Carey, 2008). Vide Figura 12 abaixo.

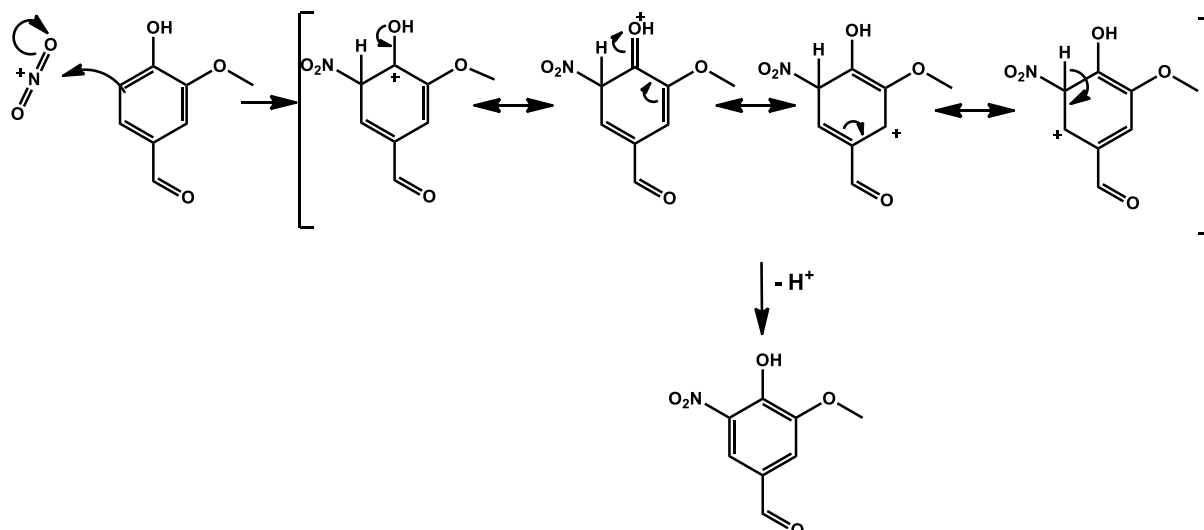
Figura 12 – Equilíbrio do ácido nítrico.



Fonte: o autor

Com a produção do eletrófilo em solução, ocorreu um ataque nucleofílico por parte da vanilina, tendo como produto a nitro-vanilina (4-hidroxi-3-metóxi-5-nitrobenzaldeído).

Figura 13 – Substituição eletrofílica.



Fonte: o autor

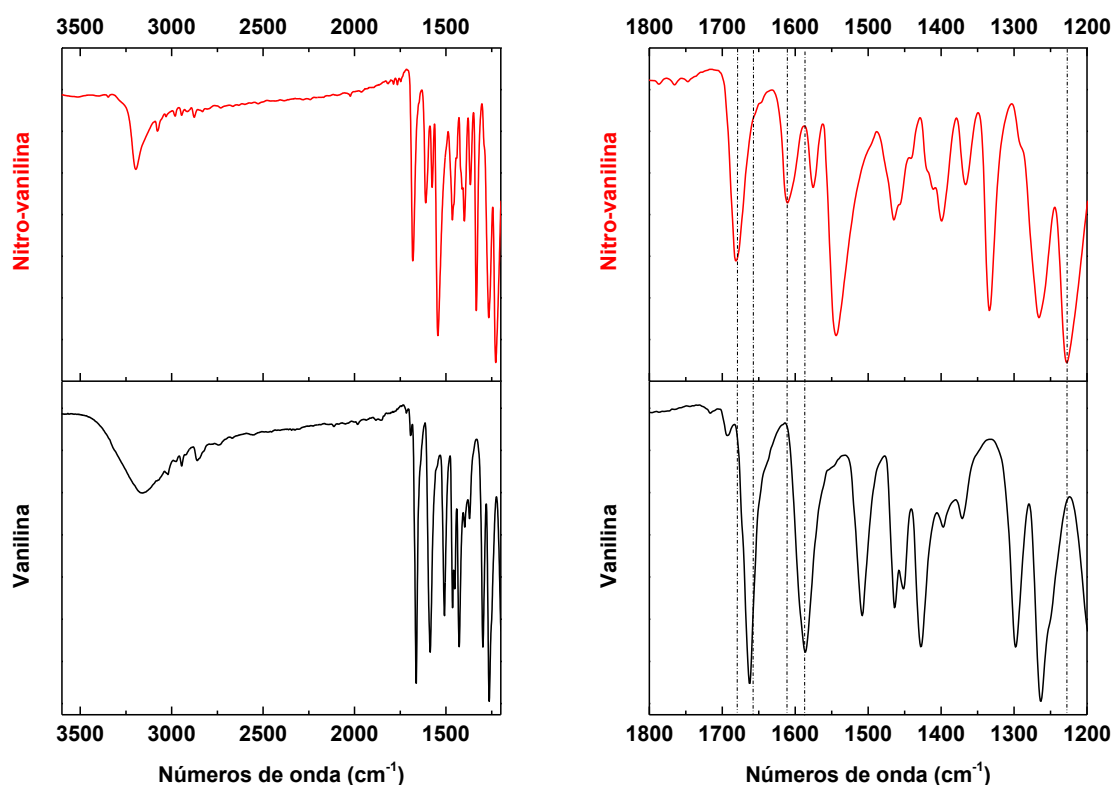
4.1.2 Caracterização da Nitro-Vanilina (4-hidroxi-3-metóxi-5-nitrobenzaldeído).

4.1.2.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier.

Na Figura 14 está a representação do espectro na região do infravermelho da nitro-vanilina sintetizada e do material de partida, a vanilina. Através da comparação de ambos os espectros e das estruturas desses compostos é possível extrair algumas informações relevantes ao sucesso da síntese. A banda larga em 3163 cm^{-1} referente ao $-\text{OH}$ do fenol da vanilina é deslocada e se torna aguda em 3193 cm^{-1} da forma nitrada. O perfil agudo da banda é indicação que uma ligação de hidrogênio entre a hidroxila o grupo nitro em posição pode estar ocorrendo. Uma banda aguda em 1660 cm^{-1} e 1679 cm^{-1} da vanilina e da nitro-vanilina, respectivamente, é decorrente do estiramento $\text{C}=\text{O}$. As bandas resultantes das vibrações do grupo nitro, e, portanto, apenas encontradas no espectro na nitro-vanilina são: 1573 cm^{-1} , 1542 cm^{-1} referentes

a estiramentos assimétricos e 1227 cm^{-1} derivado de estiramento simétrico do NO_2 (KANTCHEVA, 2003).

Figura 14 – Espectro de infravermelho da nitro-vanilina.



Fonte: o autor

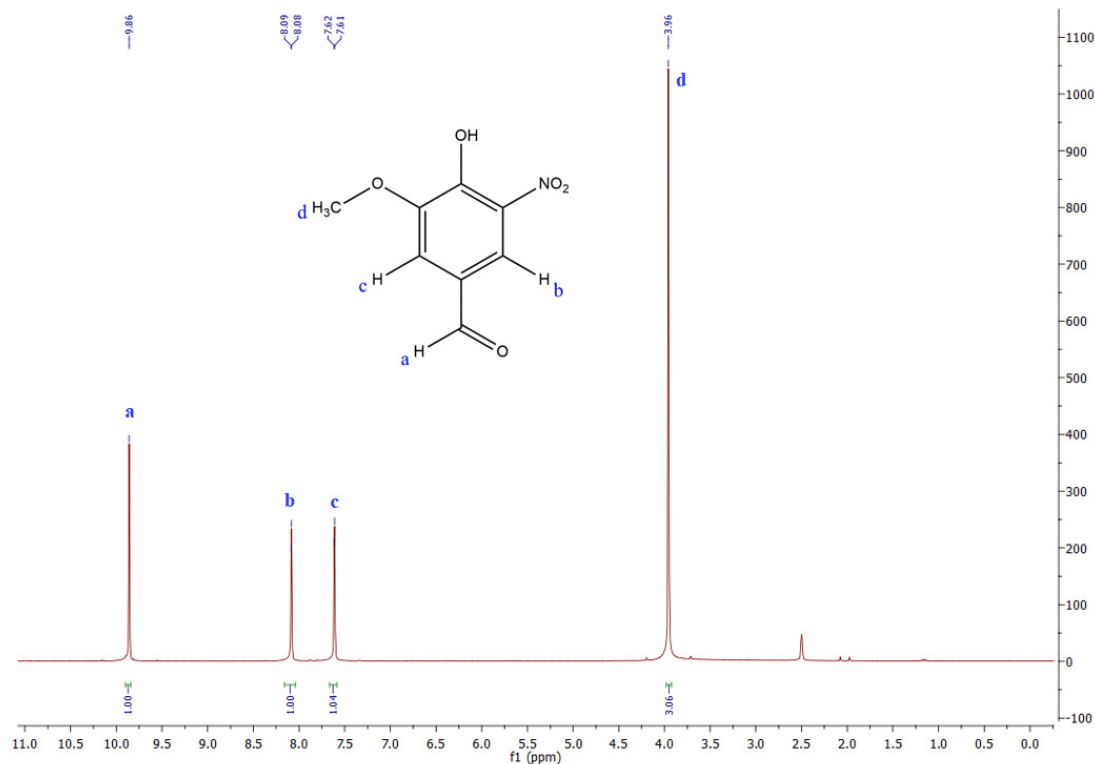
4.1.2.2 Ressonância Magnética de Hidrogênio e Carbono (RMN^1H e ^{13}C).

No espectro de ressonância magnética do hidrogênio (RMN^1H) apresentado na Figura 15, tem-se um singlete em δ 9,8 ppm com integração equivalente a um hidrogênio, correspondendo ao hidrogênio *c*. Em seguida os hidrogênios aromáticos *b* e *c* em δ 8,0 e 7,6 ppm, respectivamente. Ambos com integração equivalente a um hidrogênio. Os hidrogênios *d* encontram-se menos deslocados, em δ 3,9 ppm com área de integração correspondente a três hidrogênios (TEXIER-BONNIOT, et al., 2018).

O hidrogênio *a* é bastante deslocado, devido ao efeito de anisotropia magnética gerado pelos elétrons π da ligação $\text{C}=\text{O}$ interagindo com o campo magnético aplicado. Os hidrogênios aromáticos (*b* e *c*) também são deslocados anisotropicamente, devido a interação dos elétrons π do anel aromático. Devido aos efeitos retiradores de elétrons grupamento nitro

que está em posição *orto* em relação ao hidrogênio **b**, faz com que este fique um pouco mais desprotegido que o **c**. Por fim, os hidrogênios metoxílicos **d**, que se encontram pouco deslocados, sendo apenas influenciados pela eletronegatividade do átomo de oxigênio da metoxila.

Figura 15 – Espectro de ressonância magnética de hidrogênio (RMN ^1H) da nitro-vanilina.



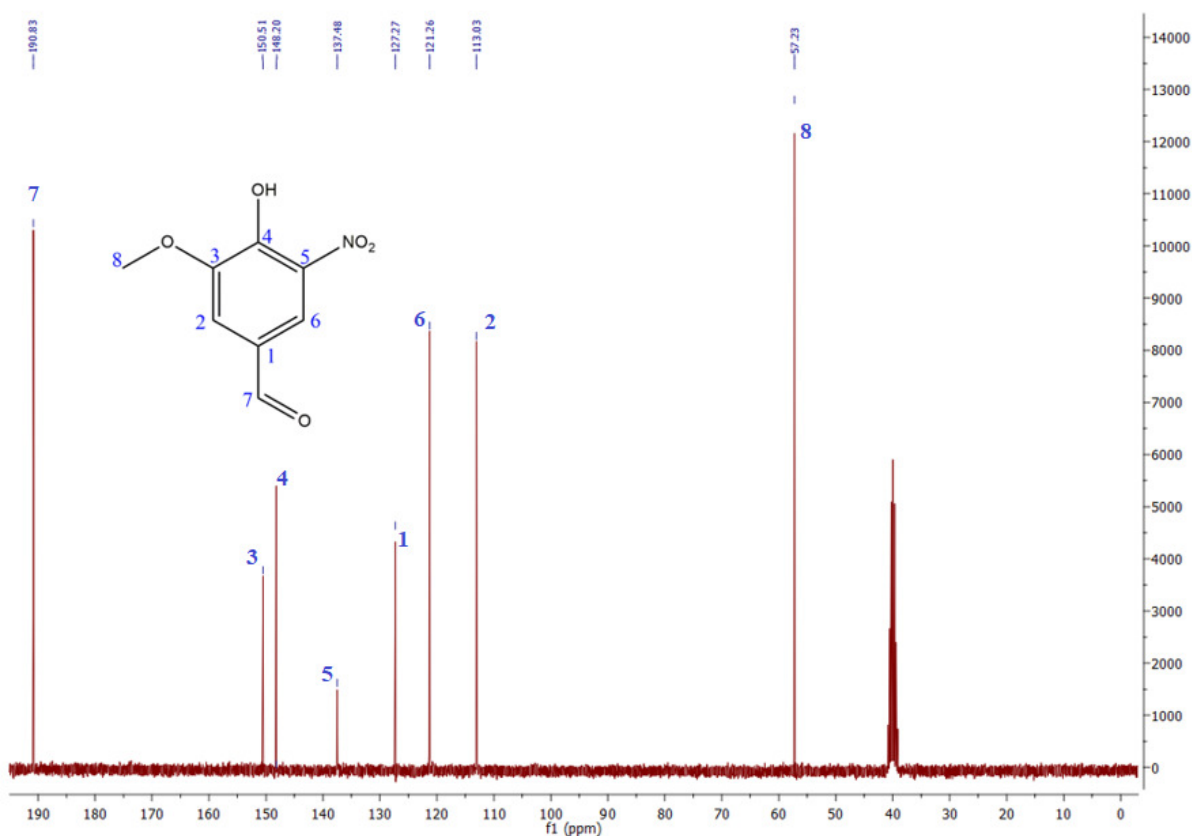
Fonte: o autor

No espectro de ressonância magnética do carbono (RMN- ^{13}C) apresentado na Figura 16, observa-se um pico em δ 190,8 ppm referente à carbonila (C_7). Em seguida tem-se os carbonos aromáticos: C_3 em 150,5 ppm, C_4 em 148,2 ppm, C_5 em 137,5 ppm, C_1 em 127,3 ppm, C_6 em 121,3 ppm, C_2 em 113,0 ppm. Finalmente, na porção referente a carbonos alifáticos do espectro, tem-se o sinal do carbono proveniente da metoxila, C_8 (SDBS, 2019)

Os motivos os quais os sinais possuem os deslocamentos apresentados se devem a efeitos que reduzem, em diferentes magnitudes, a nuvem eletrônica vizinha os átomos de carbono, ou que agem de forma a acentuar o campo magnético aplicado. Dessa forma tornando-os mais influenciáveis frente ao campo magnético aplicado. O carbono carbonílico, por exemplo, é o mais influenciável por esse campo, originando no sinal mais deslocado deste espectro. Seu alto deslocamento químico é devido ao efeito anisotrópico dos elétrons π da

ligação C=O. Em seguida apresentam-se os carbonos pertencentes ao anel benzênico, sofrem um efeito de desproteção gerado por efeito anisotrópico de anel, que é resultado da movimentação de elétrons π do anel, gerando um campo magnético que reforça o aplicado. Na outra extremidade do espectro, encontra-se o pico do carbono metoxílico, cujo é influenciado pela eletronegatividade do átomo de oxigênio diretamente ligado a ele.

Figura 16 - Espectro de ressonância magnética do carbono (RMN ^{13}C) da nitro-vanilina.

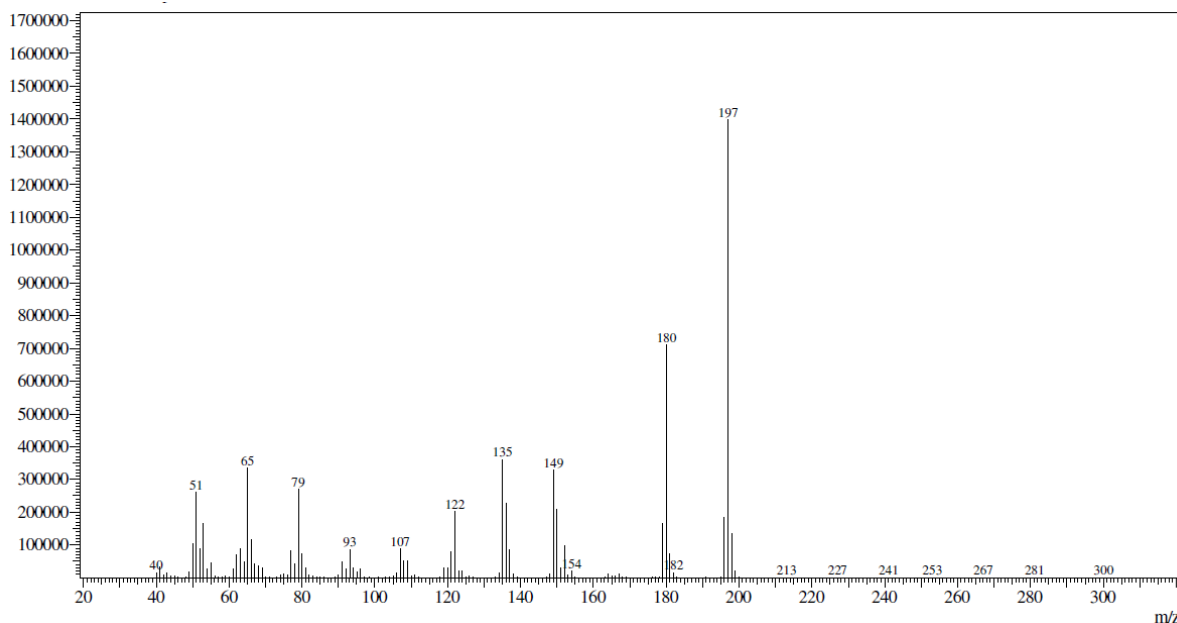


Fonte: o autor

4.1.2.3 Espectrometria de massas da nitro-vanilina.

No espectro de massas da nitro-vanilina (Figura 17) observa-se o sinal do pico íon molecular corresponde a massa molecular da vanilina nitrada, de $197 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Os sinais adicionais m/z 180, 149, 135, 122, 79, 65 e 51 são sinais característicos dessa molécula (LIU, 2017).

Figura 17 – Espectro de massas da nitro-vanilina.

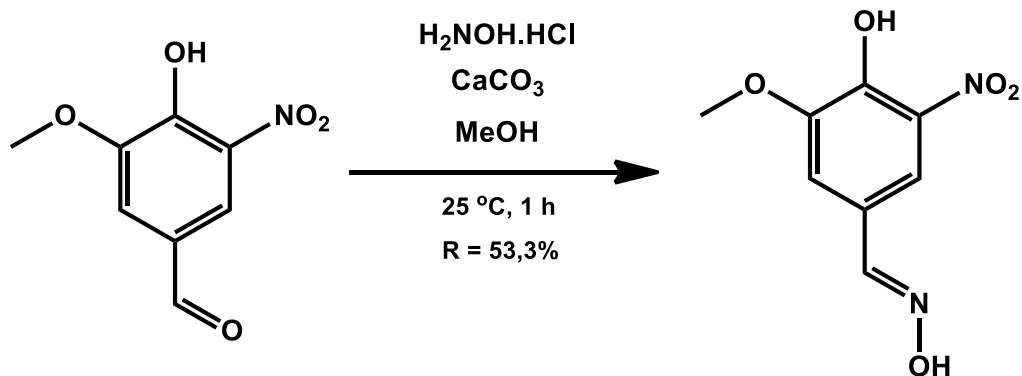


Fonte: o autor

4.1.3 Síntese da Nitro-Oxima-Vanilina (Oxima do 4-hidroxi-3-metoxi-5-nitrobenzaléido).

Na Figura 18 encontra-se o esquema geral da síntese da nitro-oxima-vanilina.

Figura 18 – Esquema geral da síntese da Nitro-oxima-vanilina.



Fonte: o autor

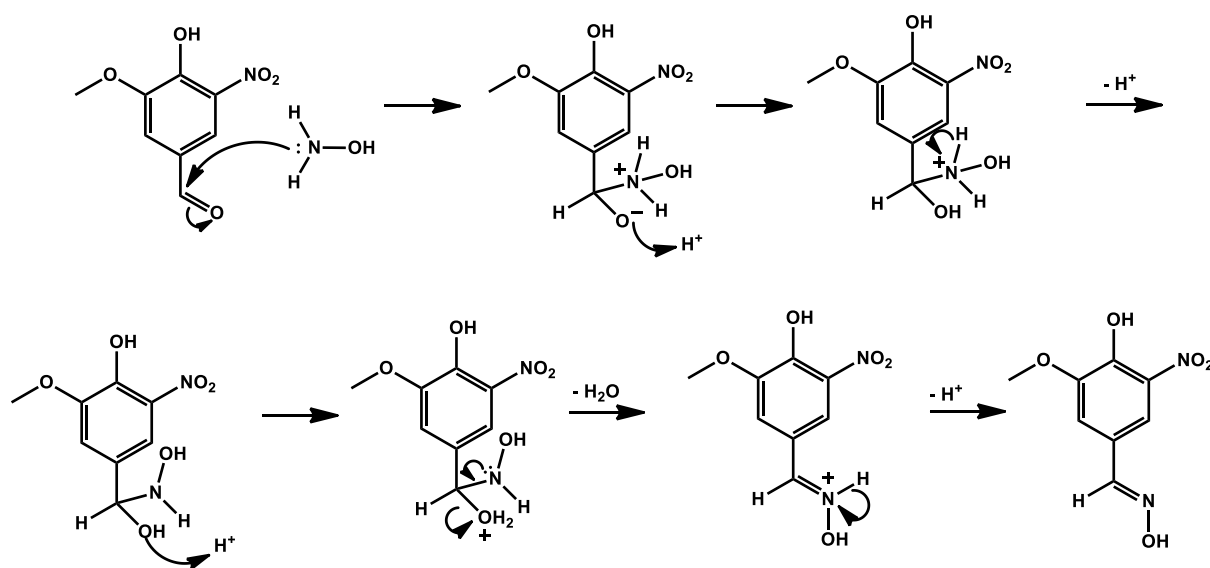
Mecanicamente, a síntese da nitro-oxima-vanilina partindo da nitro-vanilina inicia-se com uma adição nucleofílica à carbonila, gerando um *zwitterion*. No passo seguinte o oxigênio zwitteriônico é protonado, resultando em uma carbinolamina como um intermediário tetraédrico. Na próxima etapa ocorre a desprotonação de um átomo de hidrogênio ligado ao nitrogênio por íons carbonato e protonação da hidroxila ligada ao carbono alifático. A última etapa tem como característica a desidratação e desprotonação, resultando na nitro-oxima-

vanilina (CAREY; SUNDBERG, 2007).

A desprotonação dos hidrogênios ligados ao nitrogênio é realizada por espécies que apresentam caráter básico presentes no meio reacional. Entre elas tem-se íons cloreto, os quais são bases fracas e, portanto, não apresentam basicidade suficiente para remover o próton. A segunda opção seriam moléculas de hidroxilamina em excesso, pois essas possuem uma basicidade considerável, apresentando capacidade de remover o hidrogênio.

A forma de cloridrato da hidroxilamina foi empregada, pois a etapa de desidratação da formação de oximas é catalisada por ácidos, portanto a velocidade de reação é maior em pH baixo. Entretanto esse efeito contrabalanceado quando moléculas de hidroxilamina (NH_2OH) são protonadas ($^+\text{NH}_3\text{OH}$), tornando-se não reativas. De acordo com estudos, um pH em torno de 4 se encontra na zona ótima para velocidade da reação, levando ao uso da solução de carbonato. Resultados de RMN também mostram que há a existência de *zwitterions* como intermediários de reação (FORGAN, 2008; KÖLMEL e KOOL, 2017).

Figura 19 – Mecanismo da formação da oxima.



Fonte: o autor

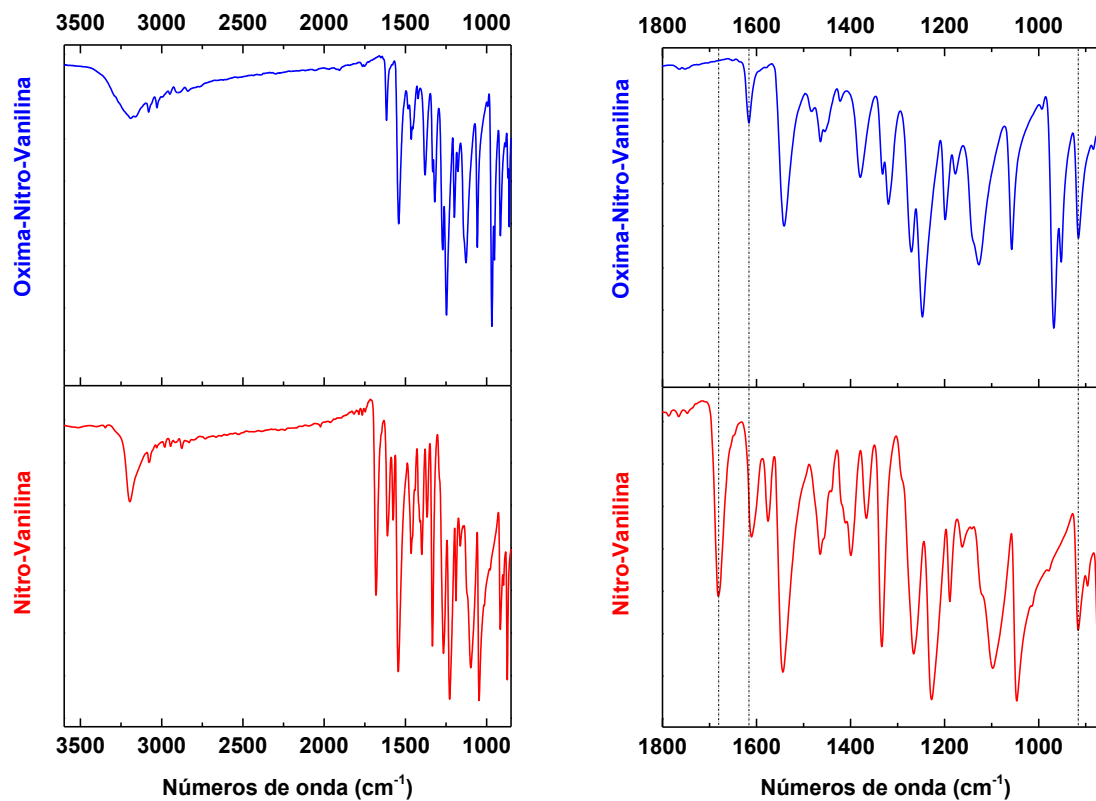
Para caracterizar o composto obtido e verificar o sucesso da síntese, gera-se a necessidade de investigar o material sintetizado. Com esse fim, foram empregadas algumas técnicas de caracterização como: espectrometria na região o infravermelho com transformada de Fourier (FT-IT) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono (RMN ^1H e ^{13}C).

4.1.4 Caracterização da Nitro-Oxima-Vanilina Oxima do 4-hidroxi-3-metoxi-5-nitrobenzaldeído).

4.1.4.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier.

Na Figura 20, encontra-se a representação comparativa dos espectros na região de infravermelho da Nitro-vanilina (inferior) e da Nitro-oxima-vanilina (superior). Contrapondo ambos os espectros, pode-se extrair algumas informações relevantes sobre a síntese, visto que com a transformação de grupos na molécula acarreta a extinção de bandas e consequente surgimento de absorções outrora ausentes. Com a ausência de carbonila de aldeído da Nitro-vanilina, a banda em 1680 cm^{-1} presente no espectro inferior não está presente no superior. De modo semelhante, a absorção em 1616 cm^{-1} gerada pelo estiramento da ligação C=N da oxima e N-O em 916 cm^{-1} está presente no espectro da Nitro-oxima-vanilina. Ambas se encontram levemente deslocadas para números de onda menores dos citados na literatura, que se pode ser explicado pelo fato desta ser conjugada, aumentando o caráter s das ligações e, por consequência, vibrando em frequências menores. (JIAO, et al., 2017), (NILCHI, et al., 2008), (ZOHURIAAN-MEHR; POURJAVADI; SALEHI-RAD, 2004). Outras bandas, como as entre 3283 e 3122 cm^{-1} pertencentes as vibrações de -OH proveniente da região fenólica da Nitro-vanilina e, no espectro superior, das regiões fenólica e de oxima. Pode-se notar que a banda mais larga da Nitro-oxima-vanilina é devido a sobreposição das vibrações resultantes dos dois grupos onde o -OH está presente (GILBERT, 2009).

Figura 20 - Espectro de infravermelho da nitro-oxima-vanilina.



Fonte: o autor

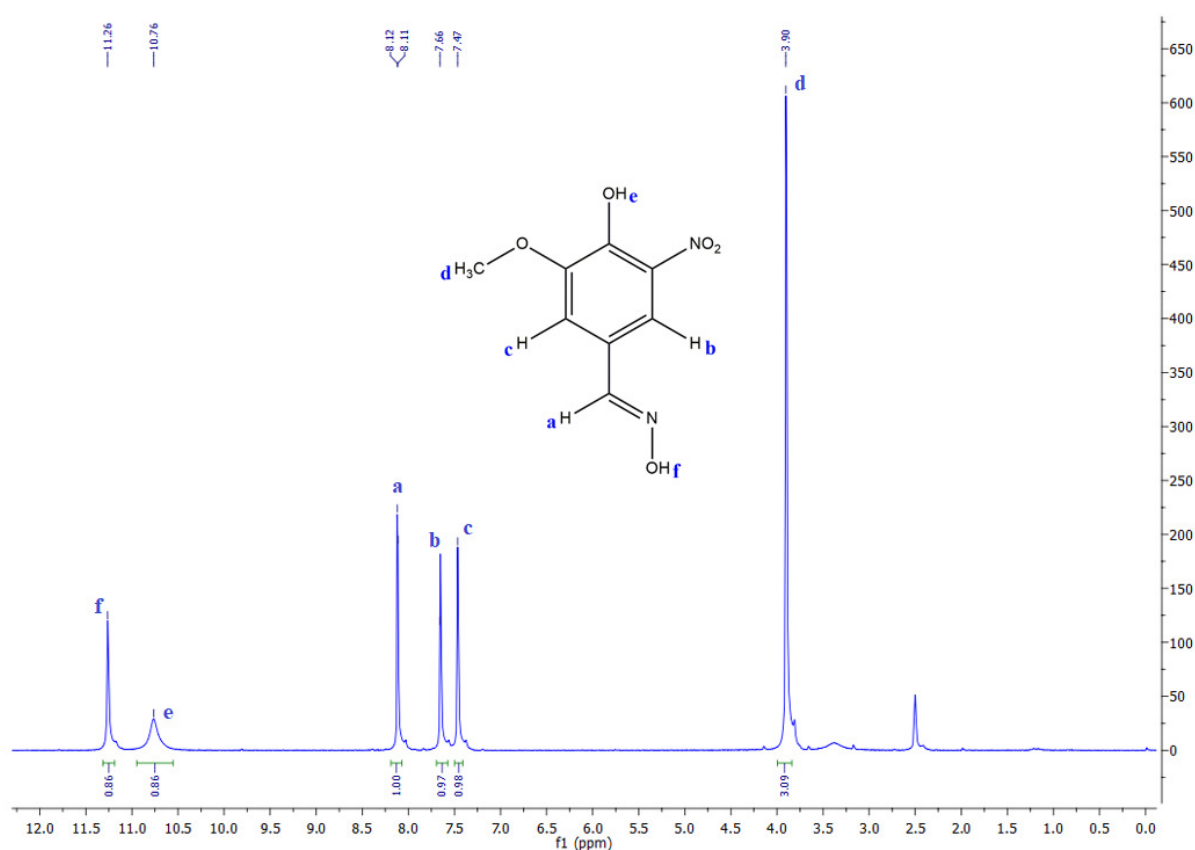
4.1.4.2 Ressonância Magnética de Hidrogênio e Carbono (RMN ^1H e ^{13}C).

As Figuras 21 e 22 a seguir trazem mais detalhes sobre a estrutura química da Nitro-oxima-vanilina fazendo uso das técnicas de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono (RMN – ^1H e ^{13}C), respectivamente.

Primeiramente, no espectro de hidrogênio da molécula da classe das oximas, o pico mais intenso do espectro, em 3,90 ppm, identificado como H_a , pertence aos hidrogênios da metoxila e tem área equivalente a três hidrogênios. Assim como na Nitro-vanilina esses hidrogênios apenas são influenciados pela eletronegatividade do átomo de oxigênio ao qual eles estão ligados. Em seguida vêm os H_b e H_c em 7,66 e 7,47 ppm, respectivamente, ambos pertencentes ao anel benzênico da molécula. Esses núcleos estão mais expostos as flutuações do campo magnético do aparelho, devido ao efeito anisotrópico de anel. Um pouco mais deslocado está o dubleto da absorção provinda do H_a , da aldoxima, em 8,12 ppm cujo J é 3 ppm, ou seja, esse hidrogênio acopla a uma distância de quatro ligações, como os hidrogênios aromáticos. Na extremidade mais deslocado do espectro, em 10,26 e 11,26 ppm, apresentam-

se os picos dos hidrogênios hidroxílicos, ambos da hidroxila fenólica quando da oximínica (CHAUHAN, 2014). Os sinais referentes aos H_e e H_f se apresentam na região do espectro. A razão para esse fenômeno encontra-se na dependência que estes hidrogênios têm da concentração e da temperatura, visto que podem ocorrer trocas com o solvente e haver formação de pontes de hidrogênio inter e intramoleculares. Devido a esse comportamento ele pode ser encontrado em uma ampla faixa de deslocamentos químicos (WEST-NIELSEN et al., 2006), (HANSEN; KOCH; KLEINPETER, 2018).

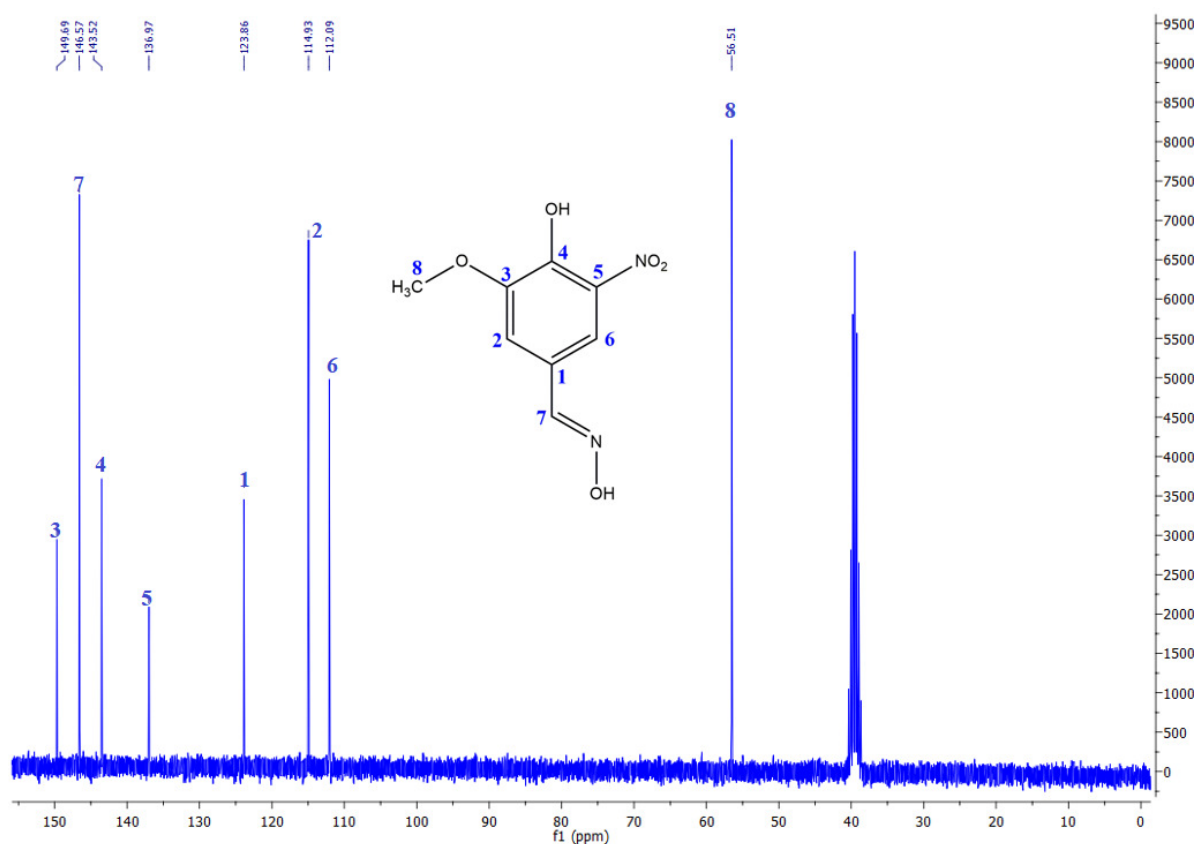
Figura 21 - Espectro de RMN ¹H da nitro-oxima-vanilina.



A análise do espectro de RMN ¹³C (Figura 22) pode ser vista na figura abaixo. Na região mais protegida do espectro, em 56,51 ppm tem-se o pico referente ao C8, que é influenciado apenas pela eletronegatividade do átomo de oxigênio. Em seguida nos deslocamentos químicos 112,09 ppm e 114,93 ppm, tem-se as absorções dos C6 e C2 respectivamente, os quais são principalmente influenciados pelo efeito anisotrópico do anel benzênico. Em 123,86 ppm está o C1, o qual está na zona de influência da anisotropia do anel aromático e está ligado a um carbono sp², conferindo-lhe uma característica levemente mais

desprotegida em relação aos picos dos C6 e C2. Em 136,97 ppm está o C5, carbono aromático ligado ao grupo nitro que além de anisotropia, está sob efeito retirador de elétrons do NO₂ (YILDIRIM; YILDIRIM; KASTAS, 2017). Em 143,52 ppm tem-se o C4, sob influência anisotrópica do anel aromático, da eletronegatividade do oxigênio diretamente ligado a ele e do efeito doador de elétrons do grupo OH. O carbono oxímico, C7, possui deslocamento químico 146,57 ppm (SEIDL; DIAS, 2010) e em 149,69 ppm o C3.

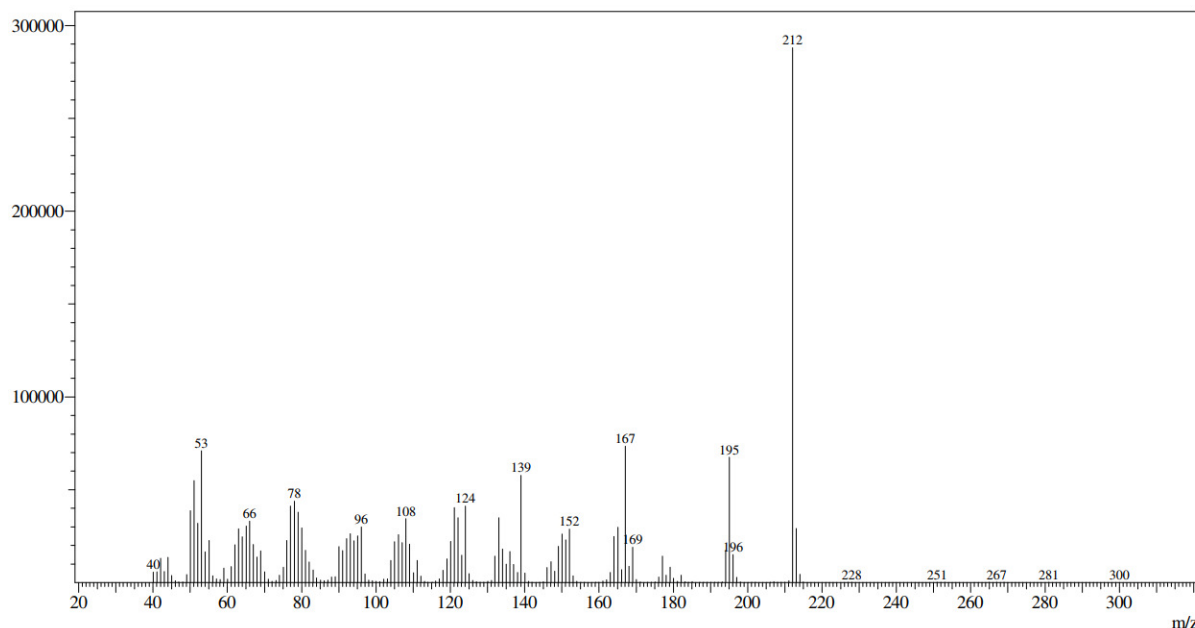
Figura 22 - Espectro de RMN ¹³C da nitro-oxima-vanilina.



4.1.4.3 Espectrometria de massas da nitro-oxima-vanilina.

A espectrometria de massas da Nitro-oxima-vanilina foi realizada a fim de obter o pico do íon molecular $[M+H]^+$ comprovando a estrutura química sintetizada. Ao analisar a Figura 23 é possível notar o pico base como sendo o pico do íon molecular em 212 m/z, confirmando a síntese na Oxima-nitro-vanilina (GIORGI, 2010).

Figura 23 - Espectro de massas da nitro-oxima-vanilina.



Fonte: o autor

4.1.5 Síntese da Diamino-Vanilina (DV) [2-amino-4-(aminometil)-6-metoxifenol].

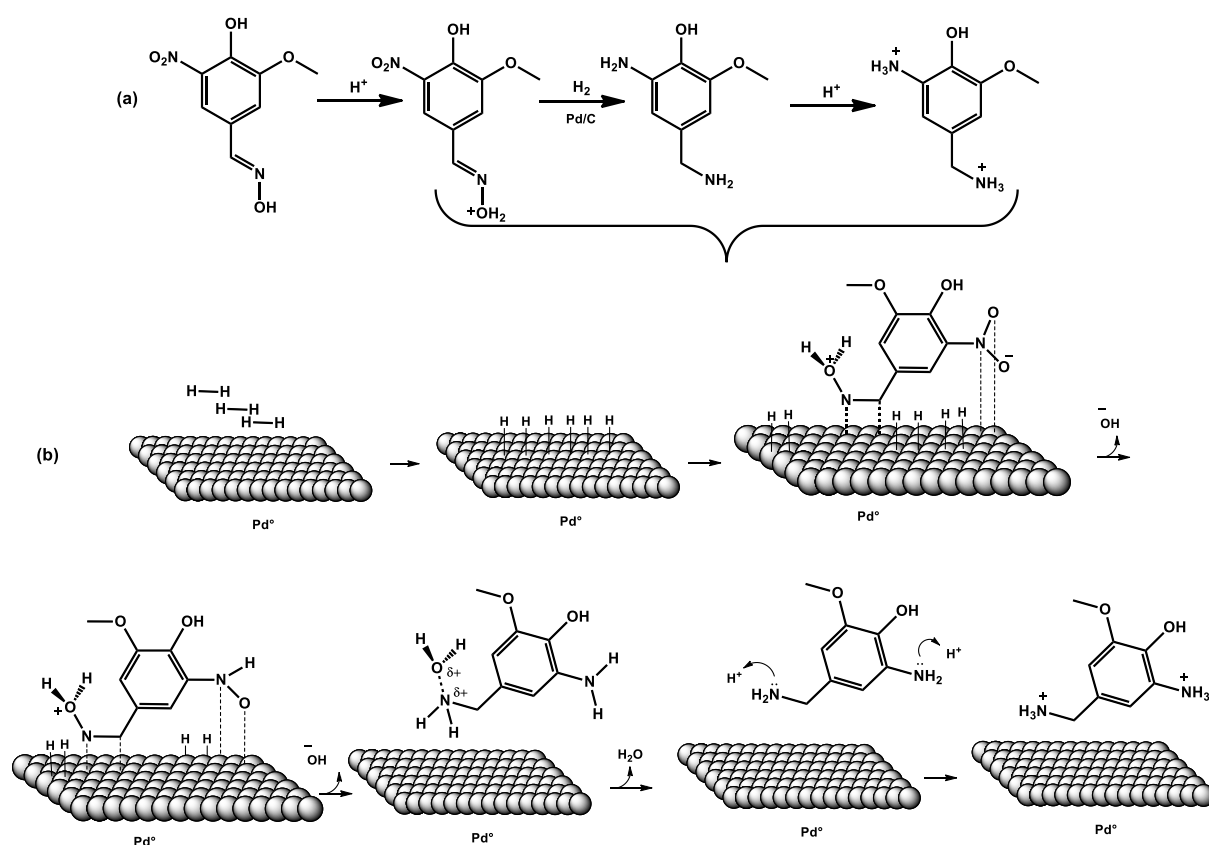
A reação de redução dos grupos oxima e nitro foi realizada a temperatura ambiente em meio ácido e com auxílio de Pd/C como catalisador (SIERON et al., 2018), (LI; ZHAO; LUO, 2019), (TAKASAKI et al., 2008). Sabe-se que o paládio na presença de aminas sofre envenenamento, levando a uma reação ineficiente, uma vez que os sítios ativos do catalisador, os quais são responsáveis pela ação catalítica, estariam saturados com aminas sintetizadas, desta forma comprometendo o rendimento reacional. Felizmente essa situação pode ser facilmente contornada ao realizar o processo em meio ácido, já que aminas não seriam o produto final, e sim, o sal de amônio correspondente (RYLANDER, P., 1979). Com a posterior remoção do catalisador através de filtração, a mistura reacional foi basificada de modo a ter a Diamino-vanilina.

A Figura 24a mostra o esquema geral da síntese da Diamino-vanilina, a sequência reacional, desde o material inicial até o produto final. A região destacada em parêntese encontra-se ilustrada na seção b, onde é representado da esquerda para direita e de cima para baixo, aproximação das moléculas de hidrogênio da superfície do catalisador de paládio, seguido de sua adsorção à superfície metálica. Nesse momento a Nitro-oxima-vanilina aproxima-se da superfície do catalisador, também sofrendo o processo de adsorção. Os hidrogênios adsorvidos no metal migram para os locais de hidrogenação da molécula, a oxima e o grupamento nitro, e se ligam onde haviam ligações π , no carbono e nitrogênio da oxima e nitrogênio e oxigênio do

grupo nitro, consequentemente liberando o substrato na superfície metálica, onde há a liberação de água e dois equivalentes de OH^- resultantes da hidrogenação da oxima e NO_2 , respectivamente, da molécula. Contudo, visto que o ambiente reacional está ácido, os nitrogênios são protonados, dando origem, assim, ao cloridrato de diamino-vanilina e evitando o envenenamento do catalisador de paládio.

Após filtração para remoção do paládio, a mistura reacional é basificada para pH 8, objetivando a transformação do cloridrato para a forma de diamina, onde o sal resultado de basificação é removido por diversas filtrações.

Figura 24 - Esquema geral da síntese da Diamino-vanilina (DV).



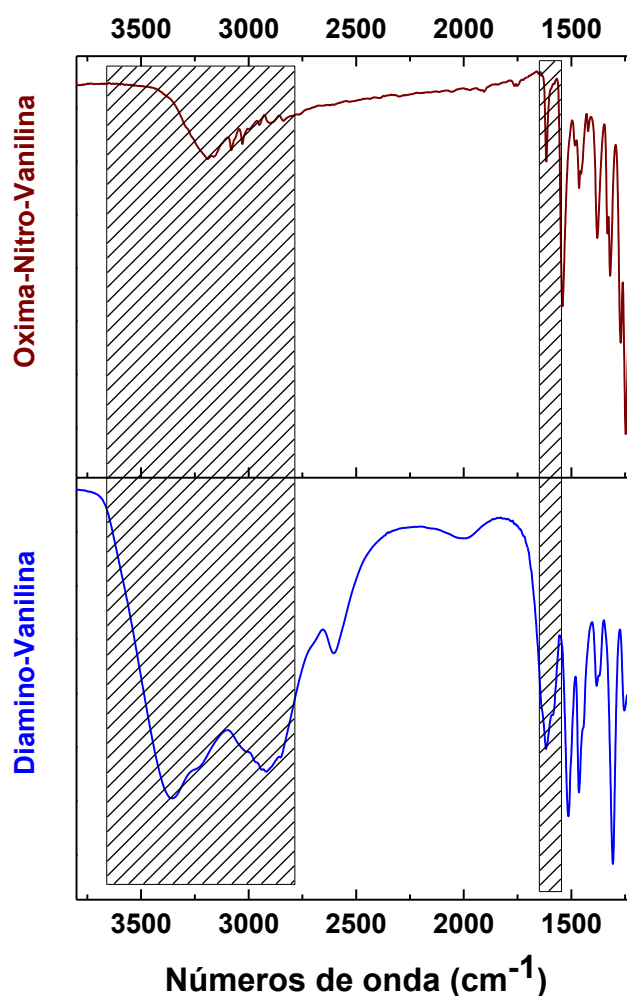
Fonte: o autor

4.1.6 Caracterização da Diamino-vanilina (DV) [2-amino-4-(aminometil)-6-metoxifenol].

4.1.6.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier.

Na Figura 25 é apresentado o espectro na região do infravermelho da Diamino-vanilina em comparação com o do material de partida, ou seja, a Nitro-oxima-vanilina. A região que mais chama atenção nesse espectro é a região entre 3337 cm^{-1} e 2934 cm^{-1} . É nesse intervalo de comprimento de onda que as bandas referentes ao estiramento -OH proveniente do fenol e dos estiramentos dos -NH_2 dos grupos amins alifáticos e aromáticos se sobrepõe, resultando na larga banda no espectro da Diamino-vanilina e impossibilitando o discernimento individual das bandas (SIVASANKAR et al., 2012), (KAYACI et al., 2018). As absorções em $1600\text{-}1578\text{ cm}^{-1}$ são referentes ao dobramento de N-H (YAMANOUCHI et al., 2015).

Figura 25 – Espectro de infravermelho da diamino-vanilina (DV).

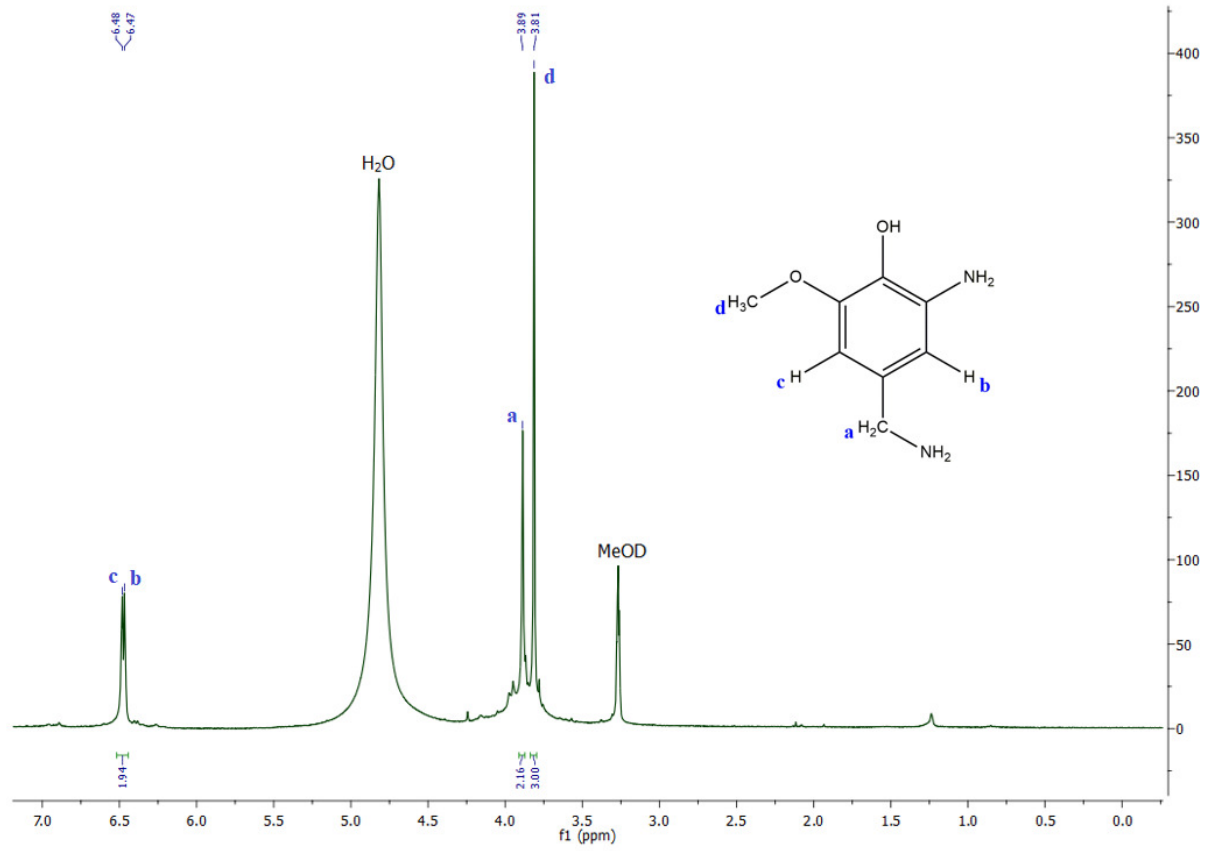


Fonte: o autor

4.1.6.2 Ressonância Magnética de Hidrogênio e Carbono (RMN ^1H e ^{13}C).

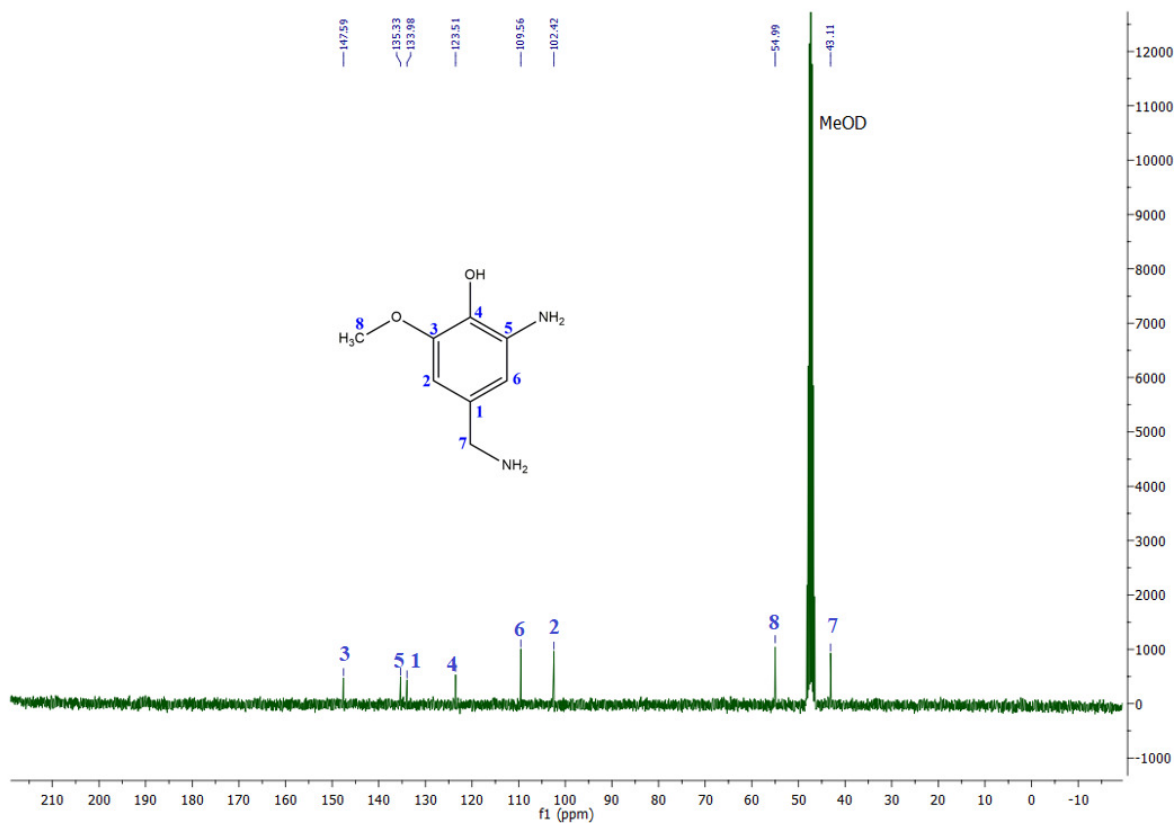
As Figuras 26 e 27 trazem os espectros de RMN ^1H e ^{13}C , respectivamente, para a Diamino-vanilina. No espectro de RMN- ^1H , o pico mais intenso em 3,81 ppm, com área equivalente a três hidrogênios, é referente aos H_d da metoxila. Ligeiramente mais deslocado, estão os H_a em 3,89 ppm. Por fim, tem-se os hidrogênios aromáticos H_b e H_c em 6,47 ppm e 6,48 ppm, respectivamente, os quais apresentam deslocamento químico ligeiramente menor, visto que estão mais protegidos do campo magnético aplicado pelos efeitos doadores de densidade eletrônica dos grupos metoxila e amina, que se encontram em posição orto (SIVASANKAR et al., 2012), (SU et al., 2016), (REZAEI et al., 2017). Devido as trocas realizadas pelos hidrogênios da hidroxila e das aminas, seus picos se tornam alargados e por essa razão não são visíveis no espectro.

Já no espectro de RMN- ^{13}C tem-se oito picos de absorção que se correlacionam com os oito átomos de carbono da diamina. O pico do C8, carbono da metoxila, tem deslocamento químico de 54,99 ppm e o C7, carbono metilênico, em 43,11 ppm. Os deslocamentos dos carbonos aromáticos são em 133,98 ppm para o C1, 102,42 para o C2, 147,59 ppm para o C3, 123,51 ppm para o C4, 135,33 ppm para o C5 e 109,56 ppm para o C6. As absorções com valores de deslocamento químico menores para a Diamino-vanilina do que exibido por fenolaminas semelhantes, se deve a diferentes grupos doadores de densidade eletrônica para o anel benzênico, que por sua vez deixam os carbonos aromáticos menos susceptíveis a influência do campo magnético aplicado, resultando em um deslocamento químico menor (BALDESSARI; GROS, 1987), (SDBS, 2019).

Figura 26 - Espectro de RMN ^1H da diamino-vanilina (DV).

Fonte: o autor

Figura 27 - Espectro de RMN ^{13}C da diamino-vanilina (DV).

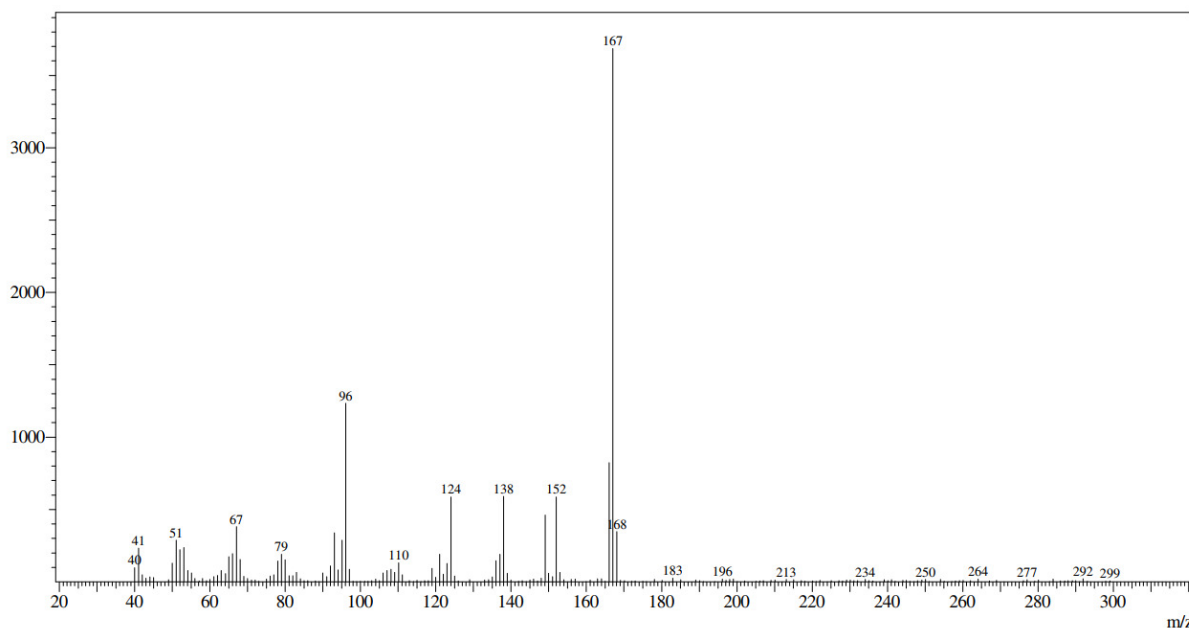


Fonte: o autor

4.1.6.3 Espectrometria de massas da nitro-vanilina.

A espectrometria de massas da Diamino-vanilina teve como objetivo a obtenção do pico do íon molecular $[\text{M}+\text{H}]^+$ comprovando que a estrutura química proposta fora sintetizada. Na figura abaixo pode-se notar que o pico base também corresponde ao pico do íon molecular, cuja a razão massa-carga é 167. A mesma massa molecular da Diamino-vanilina.

Figura 28 - Espectro de massas da diamino-vanilina (DV).



Fonte: o autor

4.1.7 Caracterização Térmica da Associação Diamino-Vanilina/DGEBA (DV+DGEBA).

4.1.7.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

O comportamento de polimerização das aminas e DGEBA foi analisado por calorimetria exploratória diferencial não-isotérmica (DSC) e os dados dessa análise estão compilados na Tabela 1.

Tabela 1 – Resultados de DSC.

Mistura	T _{onset} (°C)	T _{peak} (°C)
DGEBA+IPDA	70	111
DGEBA+PPD	100	129
DGEBA+DV	88	142
DGEBA	350	378

Fonte: o autor

Nota-se a temperatura onde ocorre a reação é menor quando a resina epóxi está associada com as aminas testadas do que quando há somente resina epóxi, sugerindo que há atividade catalítica das aminas na reação de abertura dos anéis epóxidos.

Da tabela também é possível notar que as menores temperaturas são pertencentes a

mistura com amina alifática (DGEBA+IPDA), seguida da associação com amina aromática (DGEBA+PPD). A basicidade da IPDA é maior que da PPD, com pKa da forma protonada de 10,54 e 6,04, respectivamente. Isso sugere uma maior disponibilidade dos elétrons da amina alifática quando comparado a aromática, resultando numa maior nucleofilicidade da IPDA frente a PPD, necessitando de uma temperatura maior para reação de abertura do anel epóxi (MUZ et al., 2017), (DONG et al., 2009). Para a associação DGEBA+DV, onde a temperatura de início de reação foi 88 °C, a explicação não reside somente na reatividade, mas também no impedimento estérico. Enquanto o grupamento amina alifático da Diamino-vanilina se encontra pouco impedido, o mesmo não ocorre para o -NH₂ aromático, o qual se encontra em posição orto a um grupo hidroxila. Esse impedimento especial pode dificultar o ataque nucleofílico da DV (PRAMANIK; FOWLER; RAWLINS, 2014).

4.1.7.2 Análise Termogravimétrica (TGA).

Os comportamentos térmicos dos três sistemas amina-epóxi curados foram analisados por termogravimetria (TGA) sob atmosfera de nitrogênio. Na Tabela 2, pode-se encontrar a tabela com os resultados da análise.

Tabela 2- Resultados da TGA.

Sistemas	T_{onset} (°C)	T₅ (°C)	T₁₀ (°C)	T₅₀ (°C)	T_{máx} (°C)	Teor de Cinzas (%)
IPDA+DGEBA	345	338	351	382	367	7,3
PPD+DGEBA	318	319	329	406	334	17,6
DV+DGEBA	326	308	331	404	397	13,5

Fonte: o autor

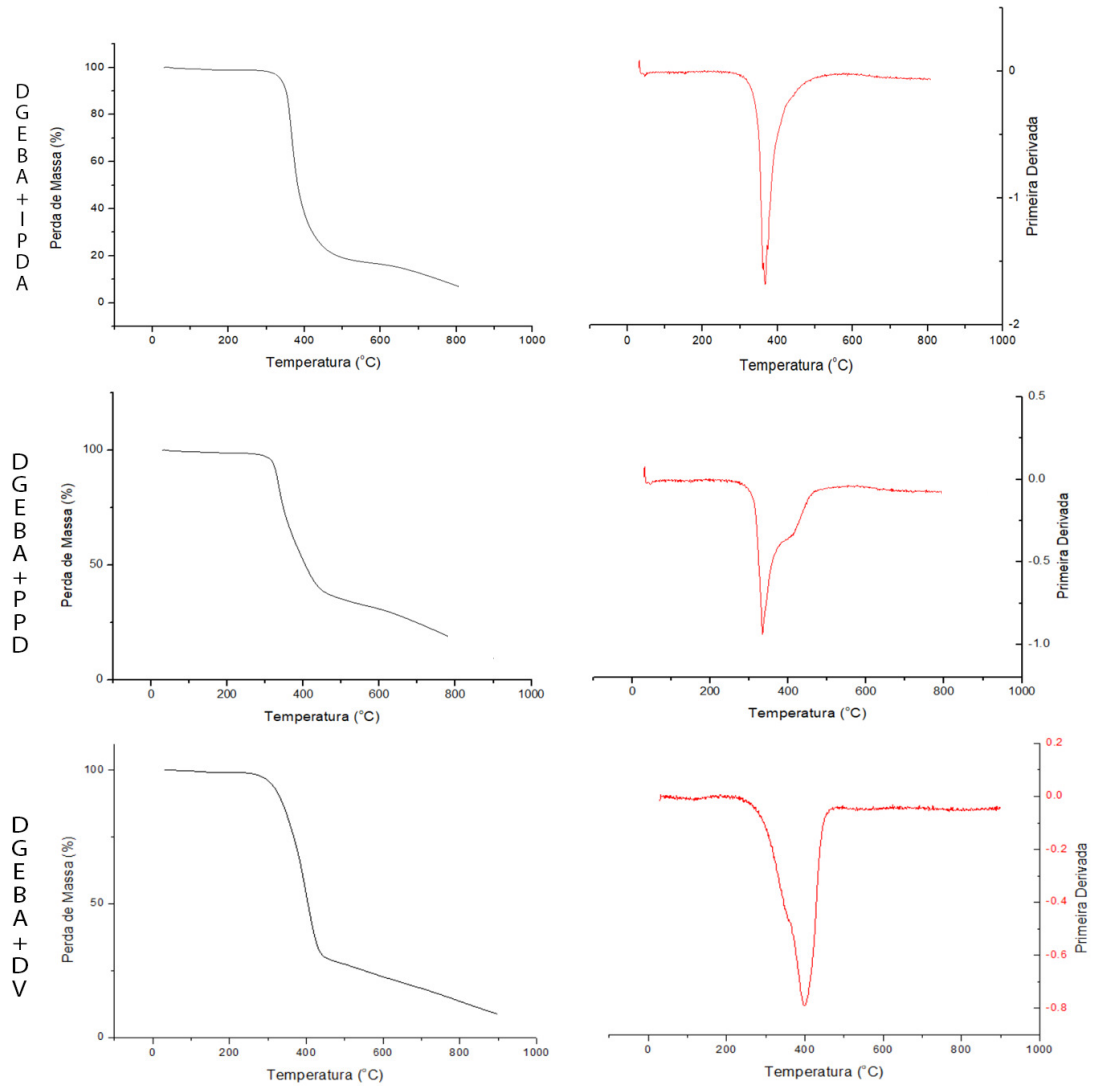
Os três sistemas amina-epóxi possuem características diferentes. Na figura 29 esquerda, pode-se perceber que o sistema IPDA+DGEBA possui uma degradação mais rápida, com a temperatura máxima de perda de massa (T_{máx}) em 367 °C. Em seguida tem-se a PPD+DGEBA com a T_{máx} em 334 °C. O sistema com a taxa de degradação mais lenta é o DV+DGEBA, que possui a T_{máx} 397 °C.

A diminuição da T_{onset} e teor de cinzas está principalmente associado com a diferença de densidade de ligações cruzadas e maior número de unidades aromáticas resistentes ao calor (XIONG et al., 2018). Em geral as resinas epóxi aromáticas possuem uma maior

estabilidade térmica quando comparadas as alifáticas, ainda que a densidade de ligações cruzadas possa ser menor (LEVCHIK; WEIL, 2004). Levando isso em consideração a temperatura de degradação de perda de massa de 50% (T_{50}) menor pertence a IPDA+DGEBA, aumentando para DV+DGEBA e PPD+DGEBA, onde são virtualmente iguais, como pode ser visto na tabela acima. O que sugere que a densidade de ligações cruzadas nos sistemas de amina aromática-epóxi é maior.

Ainda da tabela acima, o teor de cinzas para os polímeros de aminas aromáticas-epóxi é maior do que para a associação amina alifática-epóxi, tendo seu ápice com PPD+DGEBA. O teor maior de cinzas é devido a uma maior densidade de ligações cruzadas promovidas pelo anel benzênico, que possui as posições orto aos grupamentos amina ativadas eletronicamente facilitando a reações de substituição eletrofílica (FROIMOWICZ et al., 2016).

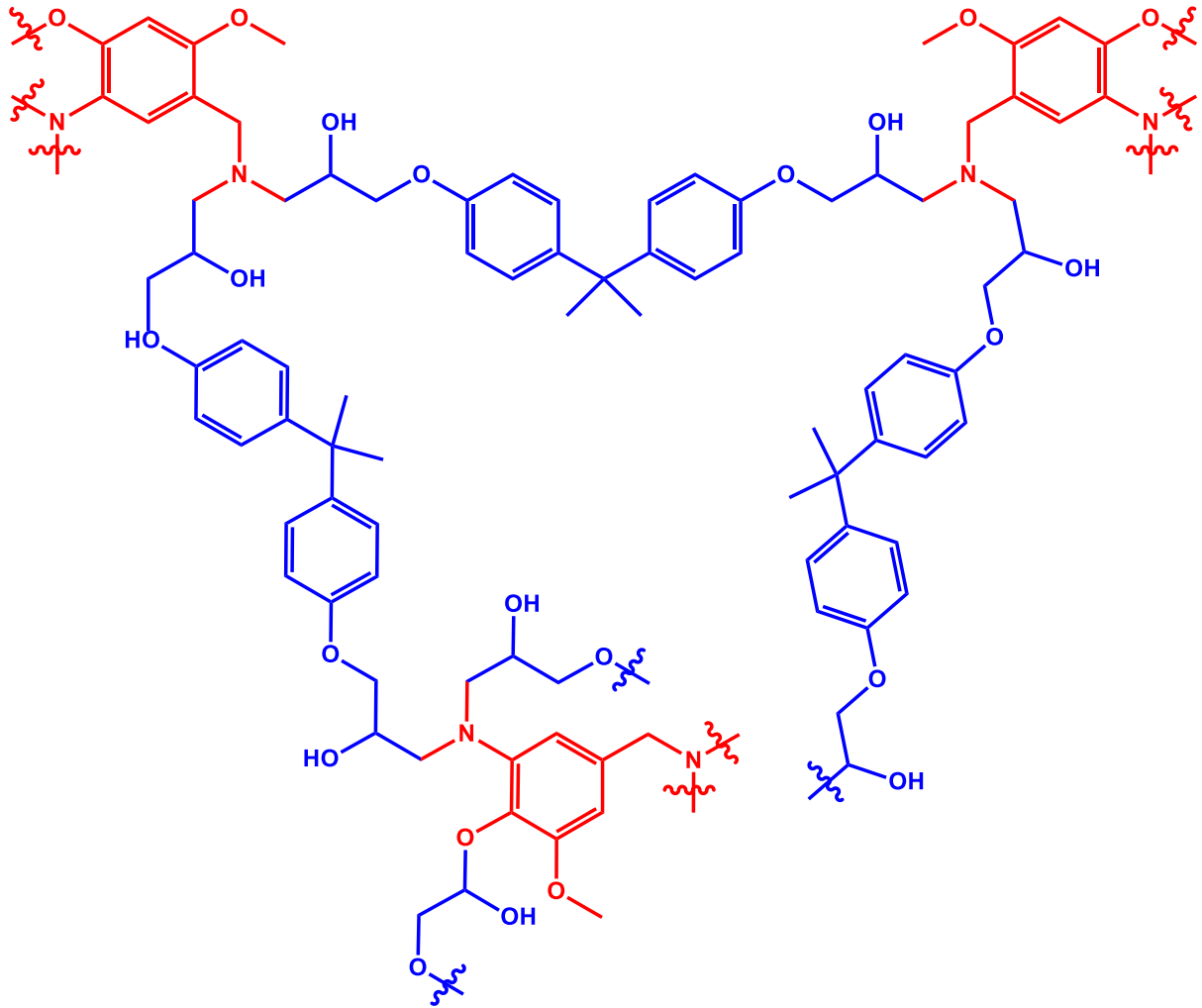
Figura 29 – Gráficos de TGA das aminas e DGEBA (esquerda) perda de massa e temperatura, (direita) primeira derivada e temperatura.



Fonte: o autor

A estrutura proposta do polímero resultante da reação de polimerização do epóxido DGEBA e da diamina biobaseada Diamino-vanilina (DV) é apresentada na Figura 30.

Figura 30 – A estrutura proposta do polímero DGEBA+DV.



Fonte: o autor

5. CONCLUSÃO.

Este trabalho relatou uma série de sínteses orgânicas objetivando mudanças estruturais na vanilina, um fenol proveniente da lignina, um polímero natural bastante abundante. As metodologias descritas neste documento procuram ser as mais ecologicamente corretas possível, sempre fazendo uso de solventes orgânicos verdes, substituindo reagentes agressivos por outros mais brandos e não fazendo uso de aquecimento. Os rendimentos dos produtos aqui relatados variaram de 51% a 65%, resultando em um rendimento médio de 56,4% e foram quimicamente caracterizados por RMN ^1H e ^{13}C , FT-IR e CG/EM, confirmando que a Diamino-vanilina (DV) pode ser sintetizada usando a vanilina como partida. As análises térmicas (DSC e TGA) da DV mostraram comportamento intermediário, exibindo uma resistência térmica menor que a diamina aromática PPD e maior que a diamina alifática IPDA. Essa modificação química da vanilina, transformando-a em uma diamina biobaseada é uma contribuição significativa à biblioteca química, visto que há pouquíssimas aminas provindas de fontes renováveis, sendo essa, no melhor do nosso conhecimento, a única diamina proveniente da vanilina.

REFERÊNCIAS

- AUVERGNE, R et al. Biobased Thermosetting Epoxy: Present and Future. **Chemical reviews**, França, n. 114, p. 1082-1115, 2014.
- BALDESSARI, A; GROS, E G. ¹³C NMR spectral data of some N-Vanillyl-, N-piperonyl-, and N-Veratryl-Alkylaminoalkylamides. **Magnetic Ressonance in Chemistry**, Argentina, n. 25, p. 1012-1022, 3 nov. 1987.
- BARONCINI, E A et al. Recent advances in bio-based epoxy resins and bio-based epoxy curing agents. **Journal of Applied Polymer Science**, Estados Unidos, Edição especial, 2016.
- BASF A.-G. VOIT, G.; FISCHER, R.; BASSLER, P.; ANSMANN, A.; LUYKEN, H.; MERGER, M.; OHLBACH, F.; REHFINGER, A., **Hydrogenation process and catalysts for producing aliphatic α,ω -diamines from the corresponding dinitriles**. WO9944983A1, 1999.
- BIERMANN, U.; FURMEIER, S.; METZGER, J. O. Oleochemical Manufacture and Applications. **New chemistry of oils and fats**, n. 9, p. 266–299, 2001.
- BOSE, A K et al. Microwave promoted rapid nitration of phenolic compounds with calcium nitrate. **Tetrahedron Letters**, Estados Unidos, n. 47, p. 1885-1888, 2006.
- CAREY, F. A.; SUNDBERG, R. J. **Advanced organic chemistry. Part A: Structure and mechanisms**. 5^a ed. New York: Springer 2007.
- CHAUHAN, N P S. Preparation and characterization of bio-based terpolymer derived from vanillin oxime, formaldehyde, and p-hydroxyacetophenone. **Designed Monomers and Polymers**, India, n. 2, p. 176-185, 2014.
- CHEN, L-Y et al. A practical approach for regioselective mono-nitration of phenols under mild conditions. **ARKIVOC**, China, p. 64-71, 2014.
- COMITÊ EUROPEU DE RESINAS EPÓXI. **Epoxy resins and curing agents: toxicology, health, safety and environmental aspects**. Belgica, 2017. Disponível em: https://epoxy-europe.eu/wp-content/uploads/2018/10/EPOXY_RESINS_AND_CURING_AGENTS-3.pdf. Acesso em: 21 fev. 2019.
- DILLMAN, B; JESSOP, J L P. Chain Transfer Agents in Cationic Photopolymerization of a Bis-cycloaliphatic Epoxide Monomer: Kinetic and Physical Property Effects. **Journal of polymer science**, Estados Unidos, n. 51, p. 2058-2067, 2013.
- DING, C; MATHARU, A S. Recent Developments on Biobased Curing Agents: A Review of Their Preparation and Use. **Sustainable Chemistry & Engineering**, Reino Unido, n. 2, p. 2217-2236, 2014.
- DONG, S et al. Simultaneous determination of dihydroxybenzene and phenylenediamine positional isomers using capillary zone electrophoresis coupled with amperometric detection. **Journal of Separation Science**, China, n. 32, p. 3232-3238, 2009.

FACHE, M; BOUTEVIN, B; CAILLOL, S. Vanillin, a key-intermediate of biobased polymers. **European Polymer Journal**, França, n. 68, p. 488-502, 2015.

FACHE, M et al. Amine hardeners and epoxy cross-linker from aromatic renewable resources. **European Polymer Journal**, França, n. 73, p. 344-362, 2015.

FERDOSIAN, F et al. Sustainable lignin-based epoxy resins cured with aromatic and aliphatic amine curing agents: Curing kinetics and thermal properties. **Thermochimica Acta**, Canada, n. 618, p. 48-55, 2015.

FORGAN, R S et al. Transport of metal salts by zwitterionic ligands; simple but highly efficient salicylaldehyde extractants. **ChemComm**, Reino Unido, p. 4049-4051, 2008

FROIDEVAUX, V et al. Biobased Amines: From Synthesis to Polymers; Present and Future. **Chemical reviews**, França, n. 116, p. 14181-14224, 2016.

FROIMOWICZ, P et al. Smart, Sustainable, and Ecofriendly Chemical Design of Fully Bio-Based Thermally Stable Thermosets Based on Benzoxazine Chemistry. **ChemSusChem**, Argentina, n. 9, p. 1921-1928, 2016.

GAJCY, K et al. Stereochemistry of terpene derivatives. Part 7: Novel rigidified amino acids from (+)-3-carene designed as chiral GABA analogues. **Tetrahedron: Asymmetry**, Polônia, n. 21, p. 2015-2020, 2010.

GILBERT, A S. IR Spectral Group Frequencies of Organic Compounds. **Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry**, [S. l.], n. [S. l.], p. 1035-1048, 2009.

GIORGI, G. Mass spectrometry of hydroxylamines, oximes and hydroxamic acids. **PATAI's Chemistry of Functional Groups**, Itália, 2010.

HANSEN, Poul Erik; KOCH, Andreas; KLEINPETER, Erich. Ring current and anisotropy effects on OH chemical shifts in resonance-assisted intramolecular H-bonds. **Tetrahedron Letters**, Alemanha, n. 59, p. 2288-2292, 3 maio 2018.

HOSSEINI-SARVARI, M.; TAVAKOLIAN, M.; ASHENAGAR, S. Nitration of aromatic compounds using alumina sulfuric acid (ASA) as a novel heterogeneous system and $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ as nitrating agent in water. **Iranian Journal of Science and Technology**. Iran, n. 34, p. 215-225, 2010.

JIAO, Chenlu et al. Synthesis of a poly(amidoxime-hydroxamic acid) cellulose derivative and its application in heavy metal ion removal. **Royal Society of Chemistry Advances**, China, v. 7, p. 27787-27795, 2017.

J ZOHURIAAN-MEHR, M.; POURJAVADI, A.; SALEHI-RAD, M. Modified CMC. 2. Novel carboxymethylcellulose-based poly(amidoxime) chelating resin with high metal sorption capacity. **Reactive & Functional Polymers**, Iran, v. 61, p. 23-31, 2004.

JACOWAY, J et al. Aromatic nitration with bismuth nitrate in ionic liquids and in molecular solvents: a comparative study of $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O/[bmim][PF_6]$ and $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O/1,2-DCE$ systems. **Tetrahedron Letters**, Estados Unidos, n. 53, p. 6782-6785,

2012.

KAM, K W et al. Characterization of different forms of vulcanized natural rubbers as elastomer spacer and toughening agent in two-matrix filled epoxy/ natural rubber/graphene nano-platelets system. **Journal of Applied Polymer Science**, Malasia, n. S.I., p. S.I., 2019.

KANTCHEVA, Margarita. FT-IR spectroscopic investigation of the reactivity of NO_x species adsorbed on Cu²⁺/ZrO₂ and CuSO₄/ZrO₂ catalysts toward decane. **Applied catalysis**, Turkey, v. 42, p. 89-109, 2003.

KAYACI, N et al. One-pot stepwise reductive amination reaction by N-coordinate sulfonamido-functionalized Ru(II) complexes in water. **Applied Organometallic Chemistry**, Turquia, n. 32, p. S.N., 20 jul. 2018.

KÖMEL, D K; KOOL, E T. Oximes and Hydrazones in Bioconjugation: Mechanism and Catalysis. **Chemical reviews**, Estados Unidos, 2017, v. 117, p. 10358-10376, 2017

STEWART FORGAN, Ross et al. **Modification of Phenolic Oximes for Copper Extraction**. 2008. 261 p. Tese de doutorado (Doutorado em química)- University of Edinburgh, Escócia, 2008.

KUMAR, S *et al.* Recent Development of Bio-based Epoxy Resins: A Review. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, India, n. 57, p. 133-155, 2017.

LEVCHIK, S V; WEIL, E D. Thermal decomposition, combustion and flame-retardancy of epoxy resins—a review of the recent literature. **Polymer International**, Estados Unidos, n. 53, p. 1901-1929, 2004.

LI, Z; ZHAO, D; LUO, J. Nanoporous palladium catalyst for the reduction of aromatic nitro compounds with silane/alcohol system as the hydrogen source. **Inorganic Chemistry Communications**, China, n. 100, p. 1-5, 2019.

LIU, Changgeng et al. Heterogeneous kinetics, products, and mechanisms of ferulic acid particles in the reaction with NO₃ radicals. **Atmospheric Environment**, China, v. 152, p. 172-179, 2017.

LOCHYNSKI, S. et al. Stereochemistry of terpene derivatives. Part 2: synthesis of new chiral amino acids with potential neuroactivity. **Tetrahedron: Asymmetry**, n. 11, p. 1295-1302 2000.

LÜ, Q F et al. Preparation and heavy metal ions biosorption of graft copolymers from enzymatic hydrolysis lignin and amino acids. **Bioresource Technology**, China, n. 104, p. 111-118, 2012.

MA, S et al. Research progress on bio-based thermosetting resins. **Polymer International**, China, n. 65, p. 164-173, 2016.

MOURYA, V K ; INAMDAR, N N; CHOUDHARI, Y M. Chitooligosaccharides: Synthesis, Characterization and Applications. **Polymer Science A**, India, n. 53, p. 583-612, 2011.

NG, F et al. Bio-Based Aromatic Epoxy Monomers for Thermoset Materials. **Molecules**, França, n. 22, p. 149, 2017.

NILCHI, A. et al. Adsorption properties of amidoxime resins for separation of metal ions from aqueous systems. **Reactive & Functional Polymers**, Iran, v. 68, p. 1665-1670, 2008.

MUZ, M et al. Nontargeted detection and identification of (aromatic) amines in environmental samples based on diagnostic derivatization and LC-high resolution mass spectrometry. **Chemosphere**, Alemanha, n. 166, p. 300-310, 2017.

OWSIANIK, K et al. Three-step synthesis of chiral and sterically hindered amino alcohols based on cyclic enol phosphates. **Tetrahedron**, Polônia, n. 74, p. 7343-7350, 29 out. 2018.

PASCAULT, J P; WILLIAMS, R J J. **Epoxy polymers: new materials and innovations**. Weinheim: Wiley-vch, 2010. 389 p.

PINGEN, D; DIEBOLT, O; VOGT, D. Direct Amination of Bio-Alcohols Using Ammonia. **ChemCatChem**, Escócia, n. 5, p. 2905-2912, 2013.

PRAMANIK, M; FOWLER, E W; RAWLINS, J W. Cure kinetics of several epoxy-amine systems at ambient and high temperatures. **Journal of Coatings Technology and Research**, Estados Unidos, n. 11, p. 143-157, 2014.

PUKIN, A V et al. An efficient enzymatic synthesis of 5-aminovaleric acid. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, Holanda, n. 65, p. 58-62, 2010.

REZAEI, S J T et al. Chemoselective Reduction of Nitro and Nitrile Compounds with Magnetic Carbon Nanotubes-Supported Pt(II) Catalyst under Mild Conditions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Iran, n. 56, p. 12256-12266, 2017.

ROOSE, P et al. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Weinheim: Wiley-vch, 2015, 55 p.

SEIDL, P R; DIAS, J F. NMR spectra of hydroxylamines, oximes and hydroxamic acids. **PATAI's Chemistry of Functional Groups**, Brasil, 2010.

SIVASANKAR, T *et al.* Encapsulation of vanillylamine by native and modified cyclodextrins: Spectral and computational studies. **Journal of Molecular Structure**, India, n. 1028, p. 57-67, 2012.

Spectral Database for Organic Compounds (SDBS); ¹³C-NMR Spectrum; SDBS No.: 13572; <https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/landingpage?sdbno=13572> (Acesso em 12 jan., 2019).

Spectral Database for Organic Compounds (SDBS); ¹³C-NMR Spectrum; SDBS No.: 1516; <https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/landingpage?sdbno=1516> (Acesso em 16 fev., 2019).

STEMMELEN, M et al. A Fully Biobased Epoxy Resin from Vegetable Oils: From the Synthesis of the Precursors by Thiol-ene Reaction to the Study of the Final Material. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, França, n. 49, p. 2434-2444, 2011.

STRONG, A. B. **Fundamentals of composites manufacturing materials, methods and applications**. 2. ed. Michigan: SME, 2008. 683 p.

SUPRIYA, N; CATHERINE, K B; RAJEEV, R. DSC-TG studies on kinetics of curing and thermal decomposition of epoxy–ether amine systems. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Hungria, n. 112, p. 201-208, 2012.

SU, Y et al. Gold nanoparticles supported by imidazolium-based porous organic polymers for nitroarene reduction. **Dalton Transactions**, China, n. 45, p. 16896-16903, 2016.

TAKASAKI, M et al. Chemoselective Hydrogenation of Nitroarenes with Carbon Nanofiber-Supported Platinum and Palladium Nanoparticles. **Organic Letters**, Japão, n. 8, p. 1601-1604, 29 out. 2008.

TEXIER-BONNIOT, Tristan et al. Analytical contribution of deuterium 2D-NMR in oriented media to 2 H/ 1 H isotopic characterization: the case of vanillin. **Flavour and Fragrance Journal**, France, v. 33, p. 217-229, 2018.

THIYAGARAJAN, S. et al. Chiral building blocks from biomass: 2,5- Diamino-2,5-dideoxy-1,4–3,6-dianhydroiditol. **Tetrahedron**, n. 67, p. 383-389, 2011.

WAN, J et al. A comparative study of epoxy resin cured with a linear diamine and a branched polyamine. **Chemical Engineering Journal**, China, n. 188, p. 160-172, 2012.

WEST-NIELSEN, Mikkel et al. Strong intramolecular hydrogen bonding involving nitro- and acetyl groups. Deuterium isotope effects on chemical shifts. **Journal of Molecular Structure**, Dinamarca, n. 789, p. 81-91, 23 fev. 2006.

XIONG, X *et al.* The thermal decomposition behavior and kinetics of epoxy resins cured with a novel phthalide-containing aromatic diamine. **Polymer Testing**, China, n. 68, p. 46-52, 2018.

YAMANOUCHI, K et al. **Ultrafast Phenomena XIX: Proceedings of the 19th International Conference, Okinawa Convention Center, Okinawa, Japan, July 7–11, 2014**. Suíça: Springer, 2015, 892 p.

YILDIRIM, Arzu Ozek; YILDIRIM, M H; KASTAS , Ç A. Keto-enol tautomerism of (E)-2-[(3,4-dimethylphenylimino)methyl]-4-nitrophenol: Synthesis, X-ray, FT-IR, UV-Vis, NMR and quantum chemical characterizations. **Journal of Molecular Structure**, Turquia, n. 1127, p. 275-282, 2017.

ZOLFIGOL, M A; GHAEMI, E; MADRAKIAN, E. Nitration Of Phenols Under Mild And Heterogeneous Conditions. **Molecules**, Iran, n. 6, p. 614-620, 2001.