

Preparo de monômeros utilizados na síntese de polímeros a partir da reação de epoxidação em óleos vegetais

João Gabriel P. Rodrigues; Ricardo P. Weber

Instituto Militar de Engenharia

Praça General Tibúrcio, 80 - 22290-270 - Rio de Janeiro - RJ - Brasil

* eliasrossi@ime.eb.br

RESUMO: Os materiais poliméricos, por serem versáteis, de baixo custo e de fácil processamento, são muito requisitados industrialmente. Em virtude da necessidade de se obter polímeros de fontes renováveis, a síntese destes materiais a partir de óleos vegetais tem crescido e se tornou um dos atuais focos em pesquisa neste campo. Entretanto, para ocorrer a reação de polimerização é necessário transformar as moléculas destes óleos em monômeros passíveis de reagir entre si, ou seja, é necessário modificar alguns grupos funcionais destes materiais através, por exemplo, de reações de epoxidação. Este trabalho teve como objetivo, estudar e avaliar, através da análise termogravimétrica e da espectroscopia em infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), monômeros preparados por epoxidação de óleos de soja e girassol.

PALAVRAS-CHAVE: Polímeros, epoxidação, monômero de óleo vegetal.

ABSTRACT: Because polymeric materials, in general, are versatile, cheap and easy to process, they are essential to industry. Nowadays, the tendency to use sustainable sources to prepare polymeric materials using vegetable oils on their synthesis has increased and became the focus of research in this area. Before being used in polymer synthesis, vegetable oils must undergo reactions that modify the unsaturations of their major functional groups. In this context, the present publication deals with the preparation of monomers based on soybean and sunflower oils through the epoxidation reaction for subsequent polymerization.

KEYWORDS: Polymers, epoxidation, monomer of vegetable oil

1. Introdução

A sintetização é o primeiro passo para a obtenção de polímeros com propriedades mecânicas adequadas as necessidades dos produtos finais [1]. A substituição de materiais estruturais convencionais por polímeros se deve, principalmente, à fácil processabilidade, ao baixo custo, a resistência mecânica similar aos materiais tradicionais, a resistência a degradação física e química à baixa densidade destes materiais [2].

A indústria química utiliza fontes não renováveis, tais como o petróleo, para a obtenção de tais

materiais, entretanto, a preocupação com o futuro tem conduzido a busca por fontes renováveis que possam propiciar matéria prima adequada a obtenção de polímeros compatíveis, em termos de propriedades mecânicas, com aqueles já tradicionalmente produzidos [3]. Alguns exemplos destes recursos naturais renováveis são: ligninas, carboidratos, amidos, proteínas e óleos vegetais, que têm despertado o interesse devido ao seu baixo custo, produção em larga escala, baixa toxicidade e ampla disponibilidade [4].

Os óleos vegetais apresentam complexas misturas de diversos ésteres e ácidos graxos, que

constituem as moléculas de triglicerídeos [5]. O comprimento da cadeia dos ácidos graxos se encontra, geralmente, na faixa de C12-C24, variando de acordo com a oleaginosa e possui importante papel nas propriedades do óleo vegetal. A reatividade das moléculas de triglicerídeos depende do tipo de ácido graxo existente na molécula e da quantidade de suas ligações duplas. A produção de materiais poliméricos a partir dos óleos vegetais necessita, inicialmente, da transformação destas moléculas em monômeros, através da mudança nas ligações insaturadas em grupos funcionais mais reativos, tais como: grupos epoxidico, acrilato, hidroxilas [6]. Nos grupos epoxidicos, a epoxidação ocorre entre a ligação dupla carbono-carbono e um oxigênio ativo presente na molécula do ácido percarbóxico (obtido por meio da reação química entre peróxido de hidrogênio e ácido carboxílico), resultando na conversão desta ligação em um anel epóxido, como mostrado na **figura 1** [6]. A epoxidação em compostos olefínicos pode ser obtida por diferentes métodos, sendo os mais típicos: epoxidação com ácidos percarbóxicos, epoxidação com peróxidos orgânicos e inorgânicos, epoxidação com halohidrininas, e epoxidação com oxigênio molecular[7].

Existem diversos trabalhos dedicados a estudar a transformação de triglicerídeos em monômeros que possibilitam a produção de polímeros com propriedades físicas e mecânicas semelhantes aqueles obtidos através do petróleo. Como quase toda planta produz óleo vegetal, a obtenção de monômeros e, conseqüentemente, de polímeros por fontes renováveis, é incomensurável. Este trabalho teve como objetivo, estudar e avaliar, através da análise termogravimétrica e da espectroscopia em infravermelho por transforma-

da de Fourier (FTIR), monômeros preparados por epoxidação de óleos de soja e girassol.



Fig.1 – Epoxidação com ácidos percarbóxicos.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

As reações de epoxidação foram realizadas em óleos de soja e de girassol da marca LIZA. Os materiais utilizados na epoxidação dos óleos vegetais foram: ácido fórmico (P.A) da empresa VETEC, peróxido de hidrogênio (50%) da empresa B'Herzog e diclorometano (P.A) da empresa Proquimios.

2.2. Métodos

2.2.1. Epoxidação de óleos vegetais

A epoxidação dos óleos de soja e de girassol foi realizada sob condições reacionais constantes, fazendo uso de ácido percarbóxico (agente oxidante) gerado in situ através da interação química entre peróxido de hidrogênio e ácido fórmico. Para as reações, as concentrações molares do óleo de soja e de girassol foram mantidas constantes, variando-se apenas as concentrações de peróxido de hidrogênio, com o objetivo de produzir a epoxidação.

A **figura 2** apresenta o sistema reacional para síntese de óleos vegetais epoxidados. Após a reação, o material sintetizado foi lavado com água quente com a finalidade de eliminar a acidez remanescente do processo reacional. Após o processo de lavagem, os óleos vegetais epoxidados foram secos

através de agitação constante e aquecimento a 95°C. Após o tratamento térmico dos óleos epoxidados, o material está pronto para ser caracterizado.



Fig 2 – Sistema reacional para síntese de óleos vegetais epoxidados

2.2.2. Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica, dos óleos vegetais antes e após a epoxidação, foi realizada em um analisador térmico Shimadzu DTG-60, sob atmosfera de nitrogênio com uma taxa de 50 ml/min, em uma faixa de temperaturas de 25-600°C e a uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

2.2.3. Espectroscopia de infravermelho com transformadas de fourier

Os espectros de FTIR dos óleos de soja e de girassol antes e após a epoxidação foram obtidos em um espectrômetro da marca BRUKER, modelo

Alga. A varredura foi realizada entre 4000-525.

3. Resultados e discussões

3.1. Análise termogravimétrica (TGA)

Essa técnica determina a perda de massa das amostras em função da temperatura com a finalidade de obter dados sobre a temperatura de decomposição do material. As **figuras 3 e 4** apresentam as curvas TGA dos óleos vegetais antes e após a reação de epoxidação.

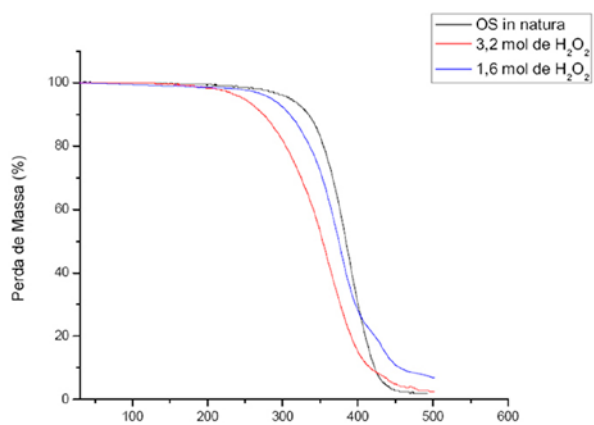


Fig 3 – Análise de TGA para o óleo de soja epoxidado obtido.

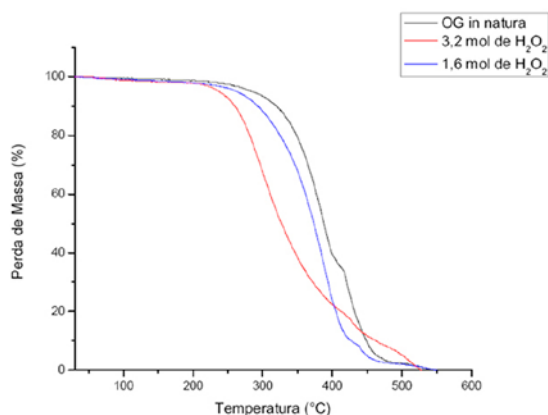


Fig 4 – Análise de TGA para o óleo de girassol epoxidado obtido.

A partir das curvas obtidas pela análise termogravimétrica, observa-se que o início da decomposição dos óleos epoxidados ocorre em uma temperatura inferior à do óleo não epoxidado, tanto no óleo de soja quanto no óleo de girassol, indicando que a medida que a concentração de agente oxidante foi aumentada, nota-se uma diminuição na temperatura de decomposição do substrato gerado pela reação de epoxidação. Isto pode estar associado com a inserção de grupamento epóxido nas moléculas de triglicerídeos dos óleos de soja e girassol. As amostras obtidas com maior concentração de peróxido de hidrogênio, possuem menores temperaturas de decomposição em relação as amostras obtidas com 1,6 mol de peróxido de hidrogênio, mostrando que maiores concentrações deste reagente podem ter causado mais modificações químicas na molécula de triglicerídeo.

3.2. Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR)

As **figuras 5 e 6** apresentam os espectros do óleo de soja (OS) *in natura* e epoxidado. Nota-se o desaparecimento do pico em 3007 nos óleos epoxidados, referente a conversão das insaturações em outros grupos químicos e observa-se o aparecimento do pico em 822-833 nos óleos epoxidados, referente a reação de epoxidação do óleo, confirmando a ocorrência da reação de epoxidação.

As **figuras 7 e 8** apresentam os espectros do óleo de girassol (OG) *in natura* e epoxidado, onde também é observado o mesmo desaparecimento do pico na região em 3006 e o aparecimento do pico na região em 822-833, confirmando a ocorrência da reação de epoxidação no material.

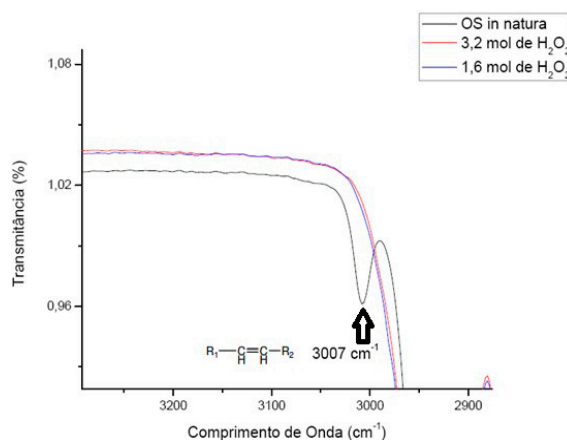


Fig 5 – Espectros de FTIR dos óleos de soja antes e após a epoxidação.

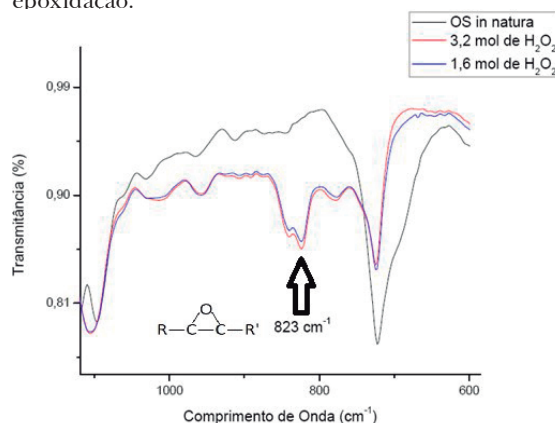


Fig 6 – Espectros de FTIR para os óleos de soja antes e após a epoxidação.

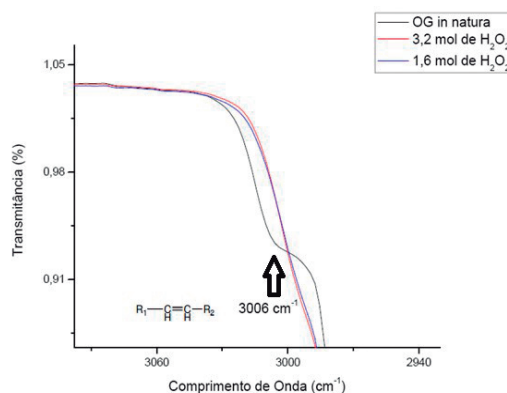


Fig 7 – Espectros para os óleos de girassol antes e após a epoxidação.

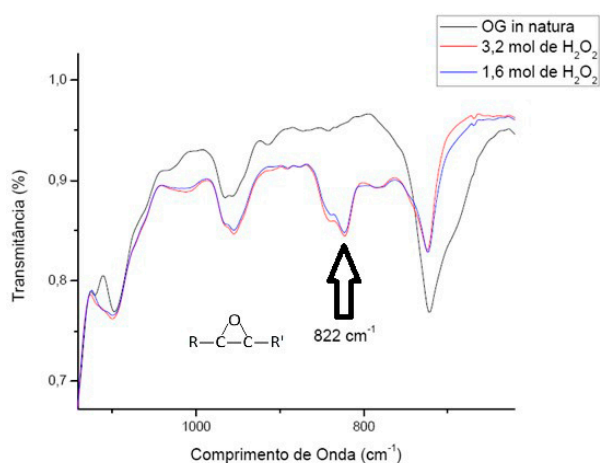


Fig 8 – Espectros de FTIR dos óleos de girassol antes e após a epoxidação.

4. Conclusões

Os resultados mostraram que o aumento na concentração de agente oxidante no meio reacional

favoreceu a diminuição da temperatura de degradação dos óleos de soja e de girassol: a epoxidação realizada com 3,2 mol do peróxido de hidrogênio resultou em temperaturas inferiores às obtidas com 1,6 mol do mesmo reagente, o que indicou uma possível mudança nas moléculas de triglicerídeos.

Os espectros de FTIR confirmaram a conversão de duplas ligações presentes nas moléculas de triglicerídeos em grupamentos epóxidos, evidenciando a obtenção do monômero pela reação de epoxidação e confirmando a mudança nas moléculas de triglicerídeos, proposta no ensaio de TGA.

Pode-se concluir que a epoxidação do óleo de soja e de girassol mostra-se eficaz no preparo de monômeros para posterior polimerização, onde os óleos epoxidados com 3,2 mol de peróxido de hidrogênio podem gerar monômeros mais reativos e uma alternativa sustentável.

Referências bibliográficas

- [1] Meier, M. A. R., Metzger, J. O., Schubert, U. S., Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer Science, Chemical Society Reviews, 2007
- [2] Zhang, C., Garrinson, T. F., Madbouly, S.A., Kessler, M. R., Recent advances in vegetable oil-based polymers and their composites, Progress in Polymer Science, 71, 2017, pgs 91-143, Guangzhou, China.
- [3] Kumar S., Samal S. K., Mohanty S., Nayak S. K., Study of curing kinetics of anhydride cured petroleum-based (DGEBA) epoxy resin and renewable resource based epoxidized soybean oil (ESO) systems catalyzed by 2-methylimidazole, Thermochemica Acta, 654, 2017, pgs 112-120, Odisha, India.
- [4] Wang Z., Zhang X., Wang R., Kang H., Qiao B., Ma J., Zhang L., Wang H., Synthesis and Characterization of Novel Soybean-Oil-Based Elastomers with Favorable Processability and Tunable Properties, Macromolecules, 45, 2012, pgs 9010-9019, Beijing, China.
- [5] Jin F. L., Li X., Park S. J., Synthesis and application of epoxy resins: A review Journal of industrial and engineering chemistry, 29, 2015, pgs 1-11, Jilin City, China.
- [6] Sienkiewicz A. M., Czub P., The unique activity of catalyst in the epoxidation of soybean oil and following reaction of epoxidized product with bisphenol A, Industrial Crops and Products, 83, 2016, pgs 755-773, Polônia.
- [7] Aguilera A. F., Tolvanen P., Heredia S., Munoz M. G., Samson T., Oger A., Verove A., Eranen K., Leveneur S., Mikkola J. P., Salmi T., Epoxidation of Fatty Acids and Vegetable Oils Assisted by Microwaves Catalyzed by a Cation Exchange Resin, Industrial engineering chemistry research, 57, 2016, pgs 3876-3886, Abo-Turku, Finlândia.