

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS DE ÁCIDOS GRAXOS PROVENIENTES DO ÓLEO DE SOJA

Danielle C. de Moraes<sup>1\*</sup>, Silene P. da Silva<sup>1</sup>, Juliano Alves<sup>1</sup>, Harumi Otaguro<sup>1</sup>, Dimitrios Samios<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Centro de Combustíveis, Biocombustíveis, Lubrificantes e Óleos (CECOM)  
Av. Bento Gonçalves, 9500, 105, Sector 6. CEP91501-970, Porto Alegre-RS- Brasil  
danielle\_moraes@ymail.com

**Resumo**– O uso de fontes renováveis tais como ácidos graxos, ésteres de ácidos graxos e óleos vegetais têm atraído atenção devido ao grande potencial na produção de novos materiais poliméricos. Esses materiais possuem frequentemente propriedades comparáveis a de polímeros de origem petroquímica, podendo ser substituídos. Os ácidos graxos, presentes no óleo de soja foram utilizados como substrato para a síntese destes novos materiais. Nesse contexto, este trabalho teve como objetivo produzir e caracterizar polímeros a partir dos ácidos graxos do óleo de soja. A estrutura química dos materiais produzidos em cada etapa de reação foi elucidada através das técnicas de ressonância magnética nuclear (<sup>1</sup>H RMN), espectroscopia de infravermelho (IV) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). As observações feitas a partir desses espectros indicaram a formação dos polímeros derivados dos ácidos graxos.

**Palavras-chave:** Óleo de soja, ácidos graxos epoxidado e polímeros de ácidos graxos.

### Introdução

Nos últimos anos, o aumento do preço do petróleo e a redução de suas reservas tem forçado o surgimento de fontes alternativas de combustíveis e matéria prima para produção de polímero, solventes e outros derivados similares ao petróleo. O desenvolvimento de novos materiais a partir de fontes naturais renováveis tem crescido muito, não somente devido às questões ambientais, mas também pela possibilidade desses materiais apresentarem propriedades diferenciadas daqueles de origem petroquímica [1,2]. Neste contexto, ácidos graxos, ésteres de ácidos graxos e óleos vegetais têm recebido atenção especial como matéria prima, devido à sua abundância, disponibilidade e pureza relativamente alta, sendo considerados ótimos substratos pelas suas funcionalidades carboxílicas e oleofínicas, que permitem uma variedade de transformações, passando a exercer um papel importante em muitos segmentos tais como, materiais poliméricos, lubrificantes, biocombustíveis, revestimentos entre outros.

Nessas circunstâncias, a busca por materiais que sirvam de base para compostos poliméricos menos agressivos ao meio ambiente, assumem grande importância. Polímeros de óleos vegetais representam uma alternativa para essa questão, pois conferem aos compostos poliméricos uma fonte renovável de baixo custo.

Os óleos vegetais são considerados ótimos substratos devidos a suas funcionalidades carboxílicas e oleofínicas, que permitem uma variedade de transformações, gerando uma ampla gama de espécies sinteticamente úteis [3]. As diferentes distribuições de ácidos graxos na estrutura dos óleos vegetais conferem diferentes propriedades físicas e químicas aos mesmos e aos materiais poliméricos que provêm dele [4].

Os ácidos graxos do óleo de soja foram escolhidos como matéria-prima para a síntese de polímeros. A escolha do óleo de soja está baseada na abundância deste grão no estado do Rio Grande do Sul, além do seu baixo custo e presença dos ácidos oleico, linoleico e linolênico em sua composição, os quais apresentam uma, duas e três insaturações, respectivamente. Esse trabalho tem como principal objetivo estudar o processo de obtenção, bem como a caracterização de materiais poliméricos a partir dos ácidos graxos obtidos do óleo de soja.

### Parte Experimental

A obtenção do polímero foi realizada em três etapas:

#### Etapa 1: Obtenção dos ácidos graxos

A saponificação do óleo de soja foi realizada a partir de uma metodologia adaptada de Battistel e colaboradores [5]. Uma razão molar etanol:óleo de soja igual a 30:1 e 3 mol de hidróxido de potássio foram utilizados. A reação foi conduzida sob refluxo e agitação constante durante 30 minutos, à 60°C. Após este período o álcool é evaporado sob vácuo e o sólido lavado com uma solução ácida 10% durante 15 minutos e posteriormente com hexano durante 10 minutos. A mistura foi transferida para um funil de separação e a fase orgânica foi recolhida e seca com sulfato de sódio *overnight*. O sulfato de sódio foi filtrado e o hexano evaporado à vácuo.

*Etapa 2: Obtenção dos epóxidos*

As reações de epoxidação dos ácidos graxos foram realizadas com ácido fórmico e tolueno para minimizar a abertura do anel.[6,7] A razão molar de peróxido de hidrogênio:ácido fórmico:duplas ligações foi de 20:2:1. Em um balão bitubulado foram adicionados os ácidos graxos, ácido fórmico e o tolueno. Sob refluxo, agitação constante e temperatura ambiente o peróxido de hidrogênio foi adicionado gota à gota. Ao término da adição, a temperatura foi elevada até 80°C. Ainda sob refluxo e agitação constante a reação foi conduzida por 2h30min. Transcorrido esse tempo, o aquecimento foi desligado e bissulfato de sódio 10% foi adicionado no balão. O sistema ficou sob agitação por 15 minutos. Em seguida, foi efetuado a separação das fases. A fase aquosa foi desprezada e a fase orgânica foi lavada com água destilada quatro vezes. Posteriormente, a mistura foi transferida para um balão e sulfato de sódio anidro foi adicionado. O secante foi filtrado e o epóxido concentrado num evaporador rotatório à vácuo.

*Etapa 3: Obtenção do polímero*

Os polímeros foram preparados através da reação do ácido graxo epoxidado com anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico como agente de cura e trietilamina como iniciador da reação. Foi utilizado uma fração molar de epóxido:anidrido igual a 1:1 e trietilamina igual a  $8,5 \times 10^{-3}$  mol. A reação foi realizada a 165°C durante 3h30min e o produto final foi obtido.

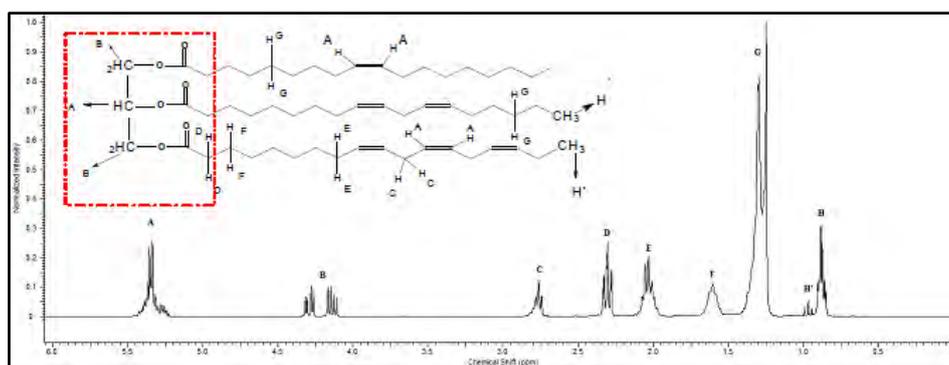
## Resultados e Discussão

*Caracterização do óleo de soja*

Nas moléculas de triglicerídeo do óleo de soja há predominância de alguns ácidos graxos, os quais constam na Tab 1. Na Fig. 1 é mostrado o espectro de RMN  $^1\text{H}$  do óleo de soja, indicando o deslocamento químico dos picos e relacionando-os com os hidrogênios correspondentes. A estrutura do triglicerídeo apresentada na Fig. 1 contém os ácidos graxos presentes em maior porcentagem no óleo de soja e é usada apenas para demonstrar os prótons correspondentes a cada sinal no espectro.

**Tabela 1:** Composição química em ácidos graxos do óleo de soja usado neste trabalho.

| Ácido Graxo           | %     |
|-----------------------|-------|
| Ác. linolênico (18:3) | 9,33  |
| Ác. Linoleico (18:2)  | 42,83 |
| Ác. Oleico (18:1)     | 30,96 |
| Saturados             | 16,88 |



**Figura 1:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do óleo de soja.

A massa molecular média do óleo de soja (MM) foi determinada através da Eq. 1 [8]

$$MM = 15,034 \times \frac{H}{3 \times FN} + 14,026 \times \frac{C+D+E+F+G}{2 \times FN} + 26,016 \times \frac{A-FN}{2 \times FN} + 173,100 \quad (1)$$

onde, FN é o fator de normalização calculado a partir da área dos quatro hidrogênios do grupos metilenos do glicerol (pico B) conforme demonstrado na Eq. 2.

$$FN = B/4 \quad (2)$$

**H** é a área do sinal dos hidrogênios do grupo metila do triglicerídeo ( $MM = 15,034 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

**C, D, E, F e G** são áreas dos sinais de hidrogênios oleofínicos, sendo descontado o valor da área referente ao hidrogênio do glicerol que aparece na mesma região.

**173,100 g·mol<sup>-1</sup>** é o valor da massa molar do fragmento do glicerol (destacado na Fig. 1).

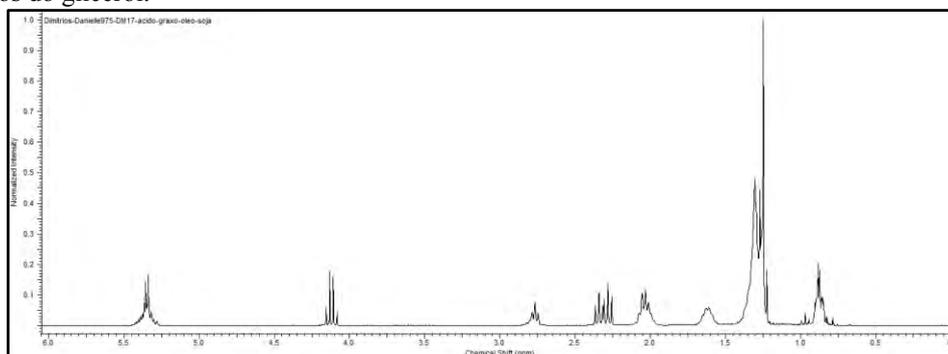
O número de ligações duplas no óleo de soja é dado pela Eq. 3.

$$ND_i = A-2/FN \quad (3)$$

De acordo com a equação 1 a massa molecular média do óleo de soja utilizado é de 860,67 g.mol<sup>-1</sup> e o número de duplas iniciais (ND<sub>i</sub>) foi de 2,89, ou seja, aproximadamente 0,96 ligações duplas por molécula de ácido graxo.

#### Caracterização do ácido graxo

A conversão dos triglicerídeos do óleo de soja em ácidos graxos foi determinada pela análise de RMN <sup>1</sup>H (Fig. 2). A conversão foi observada devido ao desaparecimento dos picos entre 4,1–4,3 ppm referentes aos hidrogênios dos grupos metilenos do glicerol.

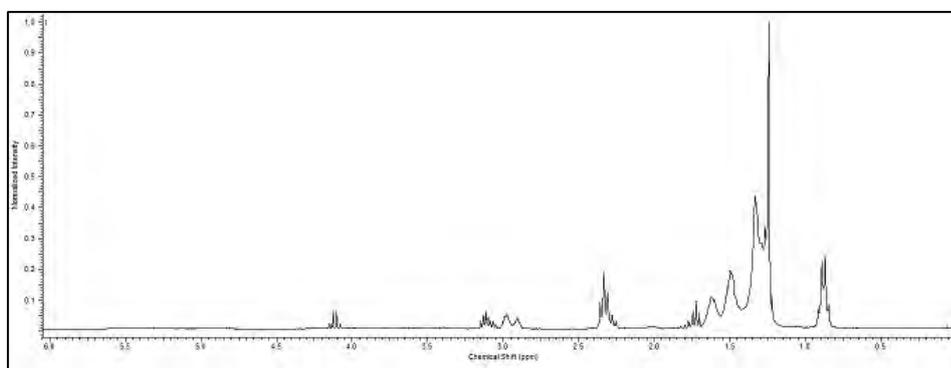


**Figura 2:** Espectro RMN <sup>1</sup>H do ácido graxo.

#### Caracterização do ácido graxo epoxidado

A conversão dos ácidos graxos foi determinada através da análise quantitativa dos sinais de hidrogênio na região de duplas ligações através do espectro de RMN <sup>1</sup>H dos ácidos graxos (Fig. 2) e dos ácidos graxos epoxidados (Fig. 3). A conversão dos ácidos graxos foi considerada completa devido ao desaparecimento total dos sinais de ressonância dos hidrogênios oleofínicos na região de  $\delta = 5,3$  ppm (Fig. 2).

A reação de epoxidação foi confirmada através do espectro de RMN <sup>1</sup>H pelo aparecimento de novos sinais na região de  $\delta = 2,98 - 3,11$  ppm (Fig. 3), característica dos hidrogênios epoxidílicos e na região de  $\delta = 1,50$  ppm (Fig. 3), referente aos hidrogênios vicinais ao grupo oxirânico.[9, 10]



**Figura 3:** Espectro RMN <sup>1</sup>H do ácido graxo epoxidado.

#### Caracterização do polímero

No espectro de <sup>1</sup>H RMN da Fig. 4 observa-se para o produto obtido a partir da polimerização o desaparecimento dos picos entre  $\delta = 2,9 - 3,1$  ppm referente aos hidrogênios dos grupos oxirânicos, indicando que ocorreu a abertura dos anéis presentes na cadeia dos ácidos graxos epoxidados. Observam-se também o desaparecimento do sinal em  $\delta = 1,5$  ppm referente aos hidrogênios vicinais aos grupos oxirânicos. O sinal em  $\delta = 0,95$  ppm refere-se aos hidrogênios dos grupos metila terminal, presente na cadeia de ácido graxo. O sinal em  $\delta = 5,0$  ppm refere-se aos hidrogênios do grupo -CH das cadeias de ácido graxo ligados ao anidrido.

O espectro de infravermelho (IV) (Fig. 5) mostra uma banda intensa em 1719 cm<sup>-1</sup> relacionada ao estiramento da carbonila. As bandas em 1250 e 1170 cm<sup>-1</sup> são devido ao estiramento C-O-C. Entre 3600 - 3100 cm<sup>-1</sup>, uma banda intensa devido ao estiramento O-H da cadeia de ácido graxo. Essas observações indicam a formação de polímeros.

A análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) (Fig. 6) do polímero amorfo apresentou uma temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) aproximadamente -9,8°C. Conforme esperado, a T<sub>g</sub> do polímero de ácidos graxos foi maior do que a T<sub>g</sub> do polímero de ácido oleico -14°C [11]. Isso ocorre, porque a T<sub>g</sub> depende do grau de conversão da

reação de reticulação. O aumento da densidade de ligações cruzadas reduz a mobilidade de segmentos da cadeia e, conseqüentemente, aumenta a temperatura de transição vítrea.

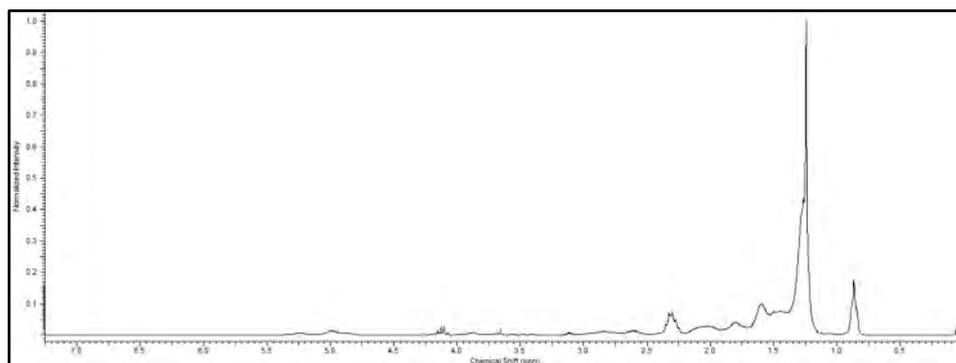


Figura 4: Espectro RMN <sup>1</sup>H do polímero.

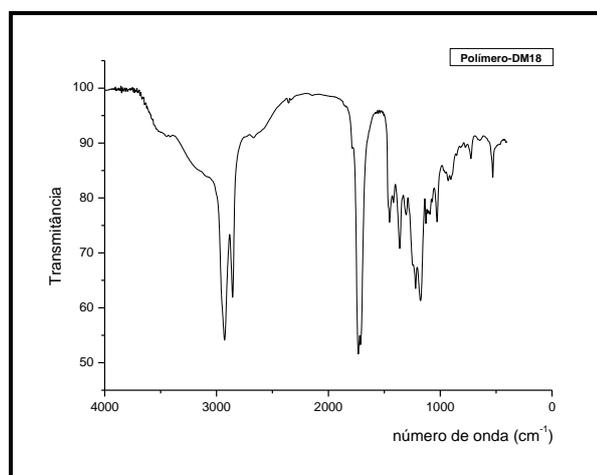


Figura 5: Espectro de infravermelho do polímero.

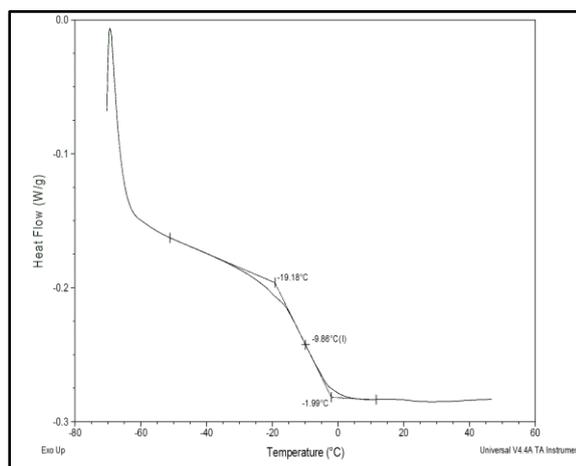


Figura 6: Determinação da temperatura de transição vítrea.

## Conclusão

Neste trabalho foi possível obter polímeros a partir dos ácidos graxos do óleo de soja. Isso foi constatado com as análises de RMN <sup>1</sup>H, IV e DSC. De acordo com os resultados obtidos, as condições reacionais escolhidas permitiram a abertura de todos os anéis epoxidílicos presentes nas cadeias de ácidos graxos epoxidado. A formação dos polímeros foi confirmada, no espectro de RMN <sup>1</sup>H, com o desaparecimento dos picos entre  $\delta = 2,9 - 3,1$  ppm referente aos hidrogênios dos grupos oxirânicos e em  $\delta = 1,5$  ppm referente aos hidrogênios vicinais aos grupos oxirânicos.

Os dados do espectro de IV mostraram os sinais característicos do polímero, enquanto o DSC apresentou uma diminuição na flexibilidade, comprovado devido ao aumentando da temperatura de transição vítrea em relação a T<sub>g</sub> do polímero do ácido oleico.

## Agradecimentos

Agradeço ao CNPq pela concessão da bolsa de pesquisa e pelo auxílio financeiro que possibilitou a realização deste trabalho, ao CECOM pela infraestrutura concedida para o desenvolvimento deste trabalho.

## Referências

1. MAR. Meier; JO. Metzger; US. Schubert *Chem. Soc.Rev.* 2007, 36, 1788.
2. JM. Dyer; S. Stymne; AG. Green; AS. Carlsson; *The Plant Journal.* 2008, 64, 640.
3. F.S. Güner, Y. Yagc, A.T. Erciyes, *Prog. Polym. Sci.* 2006, 31, 633.
4. Q. Reiznautt, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.
5. G. Borsotti, G. Guglielmetti, S. Spera, E. Battistel, *Tetrahedron*, 2001, 57, 10219.
6. L.H. Gan, S.H. Goh, K.S. Ool, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1992, 69, 347.
7. G. Du, A. Tekin, E.G. Hammond, L.K. Woo, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2004, 81, 477.
8. Y. Miyake, K. Yokomizo, N. Matsuzake, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1998, 75, 15.
9. HAJ. Aerts, BFE. Sels, PA. Jacobs, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2005, 82, 409.
10. AE. Gerbase, JR. Gregório, M. Matinelli, MC. Brasil, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2002, 79, 179.
11. A. Nicolau, Dissertação de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.