

# Propriedades térmicas e elétricas de polímeros produzidos a partir do oleato de metila e amostras de biodiesel do óleo de girassol e óleo de linhaça

Aline Nicolau<sup>1</sup>, Quelen B. Reiznautt<sup>1\*</sup>, Denise D. Martini<sup>1</sup>, Dimitrios Samios<sup>1</sup>

1 - Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Campus do Vale – RS

[quelenreiznautt@yahoo.com.br](mailto:quelenreiznautt@yahoo.com.br)

**Resumo:** Poliésteres foram preparados a partir de diferentes amostras de biodiesel com diferentes graus de insaturação. A reação de polimerização foi realizada usando biodiesel epoxidado do ácido oléico (EP<sub>OAME</sub>), do óleo de girassol (EP<sub>SOME</sub>) e do óleo de linhaça (EP<sub>LOME</sub>) com anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico e trietilamina. Medidas de DSC demonstraram que as entalpias de reação foram proporcionais ao grau de insaturação de cada metil-éster. Foi observado que a energia de ativação diminuiu linearmente com o aumento no grau de insaturação das cadeias. Os poliésteres assim como as estruturas intermediárias foram caracterizados por RMN. Os pesos moleculares dos polímeros sintetizados com EP<sub>OAME</sub>, EP<sub>SOME</sub> e EP<sub>LOME</sub> foram, respectivamente,  $2,5 \times 10^3$ ,  $5,3 \times 10^3$  e  $14 \times 10^3$  g/mol. A temperatura de transição vítrea dos produtos obtidos a partir do EP<sub>OAME</sub> foi -59 °C. Os polímeros derivados do EP<sub>SOME</sub> e EP<sub>LOME</sub> exibiram valores de T<sub>g</sub> iguais a -11 e -6 °C, respectivamente. Medidas de Espectroscopia de Impedância Elétrica dos poliésteres mostraram que um aumento no grau de insaturação resulta em um aumento na resistividade e uma diminuição na capacitância.

**Palavras-chave:** ácido oleico, biodiesel, propriedades físico-químicas, óleo de girassol, óleo de linhaça.

## *Thermal and electrical properties of polymers produced from methyl oleate and biodiesel of sunflower and linseed oils*

**Abstract:** Polyesters were prepared from epoxidised biodiesel with different unsaturation degrees. The polymerisation was performed using epoxidised methyl esters of oleic acid (EP<sub>OAME</sub>), sunflower oil (EP<sub>SOME</sub>) and linseed oil (EP<sub>LOME</sub>) with cis-1,2-cyclohexanedicarboxylic anhydride and triethylamine. Differential Scanning Calorimetry (DSC) demonstrated that reaction enthalpy was proportional to the unsaturation degree of each methyl ester. With an increase in unsaturation degree, the activation energy linearly decreased. The intermediate structures and the polyesters were characterised using Nuclear Magnetic Resonance (NMR) techniques. The molecular weight of the polymers synthesised with EP<sub>OAME</sub>, EP<sub>SOME</sub> and EP<sub>LOME</sub> were, respectively,  $2,5 \times 10^3$ ,  $5,3 \times 10^3$  and  $14 \times 10^3$  g/mol. The glass transition of the product obtained from EP<sub>OAME</sub> was -59 °C. The polymers based on EP<sub>SOME</sub> and EP<sub>LOME</sub> exhibited higher T<sub>g</sub> values, which were -11 and -6 °C, respectively. Electric impedance measurements of the polyesters showed that an increase in unsaturation degree resulted in an increase in resistivity and a decrease in capacitance.

**Keywords:** oleic acid, biodiesel, linseed oil, sunflower oil, physico-chemical properties

## Introdução

O uso de recursos renováveis tais como óleos vegetais têm atraído atenção devido ao grande potencial na produção de novos materiais. Esses materiais possuem frequentemente propriedades comparáveis a de polímeros de origem petroquímica, podendo substituí-los. A preocupação com o meio ambiente está levando os pesquisadores a descobrirem novos materiais, que tenham o menor impacto ambiental possível. Polímeros de óleos vegetais representam uma alternativa para essa questão, pois conferem aos compostos poliméricos uma fonte renovável e de baixo custo [1,2].

A diversidade das aplicações de óleos vegetais mostra a importância destes em gerar novos produtos e justifica o empenho no desenvolvimento de novas tecnologias, a fim de promover modificações em sua estrutura. Sendo assim, a investigação de novos processos industriais, bem

como a modificação de processos clássicos de transformação química dos óleos vegetais, torna-se necessária para atender às necessidades econômicas atuais do país e às exigências de melhoria da qualidade de vida e preservação do meio ambiente.

Esses óleos são triglicerídeos de ácidos graxos, os quais possuem diferentes graus de insaturação. A estrutura dos monômeros usados na preparação de polímeros, além das condições de síntese, influi diretamente nas suas propriedades. Dessa forma, as moléculas de triglicerídeos de óleos podem gerar produtos com diferentes propriedades, dependendo da distribuição dos diferentes tipos de ácidos graxos. Estes podem apresentar cadeias totalmente saturadas, com insaturações, com grupos hidroxila, epóxi, entre outros.

Para serem utilizados como substratos em reações de polimerização, óleos vegetais e seus ácidos graxos precisam ter a sua reatividade aumentada pela introdução de outras funcionalidades na molécula. Uma grande variedade de reações químicas tem sido realizada para converter os óleos vegetais em intermediários de maior valor agregado. Entre essas, as reações de epoxidação têm importante papel na funcionalização de ácidos graxos. Os epóxidos são estruturas muito versáteis em síntese orgânica, pois reagem facilmente com um grande número de substratos. Devido a essa versatilidade, os epóxidos são suscetíveis ao processo de polimerização quando submetidos ao calor na presença de um agente de reticulação, os quais são geralmente aminas e anidridos.

Neste trabalho foram preparados poliésteres a partir de diferentes óleos. Para a obtenção de poliésteres as amostras de biodiesel foram epoxidadas com ácido perfórmico gerado *in situ* e, posteriormente, polimerizados. A estrutura química dos epóxidos obtidos foi avaliada através da técnica de ressonância nuclear magnética de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . A conversão e seletividade das reações de epoxidação foram calculadas através da análise quantitativa dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$ .

As reações de polimerização foram feitas com o anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico e trietilamina (iniciador da reação). As razões estequiométricas entre o substrato epoxidílico e o agente de cura utilizadas nas reações foram 1:1 para os epóxidos do ácido oléico, 2:1 para os epóxidos do óleo de girassol e 3:1 para os derivados do óleo de linhaça. A caracterização da estrutura química desses materiais foi feita através das técnicas de ressonância nuclear magnética e espectroscopia de infravermelho. As propriedades térmicas e elétricas foram investigadas usando as técnicas de calorimetria exploratória diferencial, análise termogravimétrica e espectroscopia de impedância elétrica.

## **Experimental**

A primeira de etapa de preparação dos materiais inclui a transesterificação do ácido oléico, do óleo de girassol e do óleo de linhaça. As reações de transesterificação foram realizadas de acordo com TDSP - processo de transesterificação etapa dupla, conforme descrito por Samios *et al.* [3]. Posteriormente os metil-ésteres foram epoxidados. As reações de epoxidação foram realizadas com ácido per fórmico gerado *in situ* usando tolueno como solvente. Este processo exige cerca de 3 horas para o ácido oléico e 12 horas para os ésteres metílicos de óleo de girassol e de linhaça.

As espécies epoxidadas foram polimerizadas com o anidrido cis-1, 2 ciclohexano dicarboxílico na presença de trietilamina. As reações ocorreram em um reator de 125 mL equipado com agitador magnético e refluxo a 160 ° C por 4 h. Os poliésteres obtidos foram purificados por precipitação fracionada, utilizando acetona como solvente e água como agente precipitante. As amostras foram secas sob vácuo a 60 °C até pesos constantes e armazenados para análises posteriores. Este procedimento foi feito principalmente para remover metil-ésteres saturados presentes nos óleos vegetais que não participam nas reações de epoxidação e, conseqüentemente, no processo de polimerização.

As estruturas químicas dos produtos foram caracterizados através da técnica de Ressonância Magnética Nuclear, espectrometria na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). As medidas de peso molecular foram realizados por Cromatografia por permeação em gel. As medidas de espectroscopia de Impedância Elétrica (EIE) foram realizados com o intervalo de frequência entre 1 Hz e 1 MHz. Um potencial de 5 V cc com amplitude de 20 mV foi aplicado.

## **Resultados e Discussão**

Espectros de RMN e de FTIR confirmaram conversões completas nas reações de transesterificação, epoxidação e polimerização [4,5].

A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do produto obtido utilizando EPOAME foi de aproximadamente -59 °C de acordo com medições DSC. Este valor de  $T_g$  é comparável aos de polímeros acrilados derivados do oleato de metila [6]. Os polímeros à base de EPSOME e EPLOME apresentaram maiores valores de  $T_g$  iguais a -11 e -6 °C, respectivamente. Portanto a  $T_g$  parece depender  $M_w$ . Valores de temperaturas de transição vítrea inferiores a temperatura ambiente, como as dos materiais elaborados neste estudo, são interessantes para a aplicação de adesivo sensível a pressão [6]. A análise termogravimétrica indicou que os poliésteres obtidos a partir de diferentes amostras de biodiesel foram termicamente estável no ar abaixo de 200 °C. O termograma de todas as amostras apresentaram um processo de dois estágios de degradação térmica acima dessa

temperatura. A degradação de duas etapas também tem sido observada para outros polímeros obtidos a partir de óleos vegetais [6]. A degradação da primeira etapa foi atribuída à decomposição de componentes que não reagiram, bem como os ésteres metílicos saturados e oligômeros com baixo peso molecular. A segunda etapa corresponde à degradação da estrutura do polímero. As temperaturas máxima de degradação térmica para cada etapa ( $T_{max1}$  e  $T_{max2}$ ) foram cerca de 230 e 370 °C para cada polímero.

A figure 1 mostra os diagramas de Nyquist para os três sistemas estudados. Esta figura mostra semicírculos bem definidos Nyquist, em outras palavras, essas amostras apresentam propriedades resistivas e capacitivas. O aumento do número médio de duplas ligações carbono-carbono do biodiesel causou um aumento no valor da resistividade, o que foi indicada por um aumento no diâmetro do semicírculo.

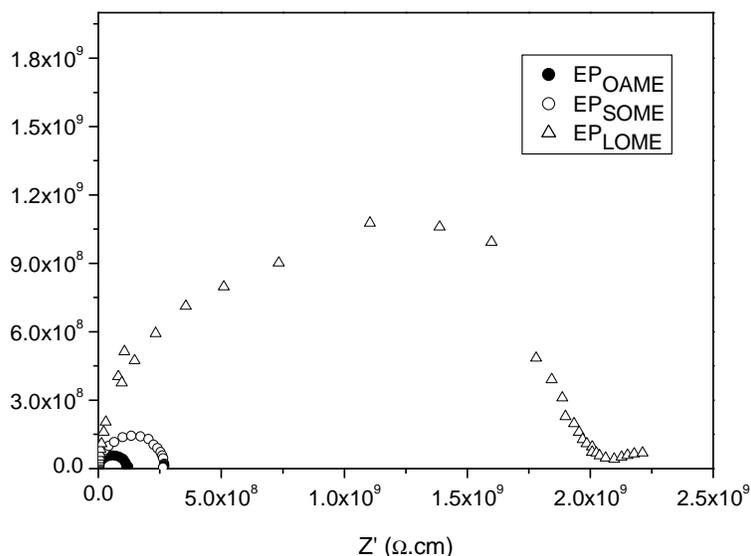


Figura 1. Diagramas de Nyquist obtidos pela espectroscopia de impedância elétrica para os poliésteres derivados de a) EP<sub>OAME</sub>/AN/TEA, b) EP<sub>SOME</sub>/AN/TEA and c) EP<sub>LOME</sub>/AN/TEA.

## Conclusões

Poliésteres foram produzidos utilizando ésteres metílicos do ácido oléico (OAME) e biodiesel de girassol (SOME) e óleo de linhaça (LOME). O OAME, SOME e LOME foram epoxidado e posteriormente polimerizados com anidrido cis-1,2-cyclohexanedicarboxylic na

presença de trietilamina. As estruturas químicas dos epóxidos e os poliésteres foram elucidadas através de técnicas de RMN. Estudos de DSC indicaram que a energia de ativação e entalpia de reação variou de acordo com número médio de ligações duplas carbono-carbono. Os pesos moleculares médios dos poliésteres preparados com EPOAME, EPSOME e EPLOME foram, respectivamente,  $2.5 \times 10^3$ ,  $5.3 \times 10^3$  e  $14 \times 10^3$  g/mol. Como esperado, os poliésteres apresentaram transição vítrea em  $-59$  °C para EPOAME e  $-11$ ° C e-6 para EPSOME e EPLOME, respectivamente. Os poliésteres produzidos são termicamente estáveis até cerca de  $200$  °C, e todos eles mostraram uma degradação térmica em duas fases. Quanto às propriedades elétricas, os mesmos foram caracterizados por um comportamento de resistência em altas frequências e um comportamento capacitivo em baixas frequências. Os valores de resistividade e capacitância característica dos polímeros preparados a partir de EPOAME, EPSOME e EPLOME foram  $1.20 \times 10^8$  Ω.cm e  $1,70$  pF / cm,  $2.70 \times 10^8$  Ω.cm e  $0,51$  pF / cm e  $16.8 \times 10^8$  Ω.cm e  $0,36$  pF / cm, respectivamente. A modificação e a aplicabilidade destes materiais para uso como plastificantes, adesivos, isolantes térmicos e outras aplicações constitui um importante campo de investigação.

### **Agradecimentos**

Á CAPES e ao CNPq pelo suporte financeiro.

### **Referências Bibliográficas**

1. F.S. Güner; Y. Yagci; A.T. Erciyes *Prog. Polym. Sci.* 2006, *31*, 633.
2. V. Sharma; P.P. Kundu *Prog. Polym. Sci.* 2006, *31*, 983.
3. D. Samios; F. Pedrotti; A. Nicolau; Q.B. Reiznautt; D.D. Martini; F.M. Dalcin *Fuel Processing Technology*. 2009, *90(4)*, 599.
4. D.D. Martini; B.A. Braga; D. Samios *Polymer* 2009, *50*, 2919.
5. A. Nicolau; A.M. Nucci; E.M.A. Martini; D. Samios *European Polymer Journal* 2007, *43*, 2708.
6. S.P. Bunker; R.P. Wool *J Polym Sci: Part A: Polym Chem* 2002, *40*, 451-458.