

ESTUDO CINÉTICO E TERMODINÂMICO DA POLIMERIZAÇÃO DE BIODIESEL EPOXIDADO DE ÓLEO DE SOJA USANDO BIODIESEL COMO SOLVENTE

Miriam B. Roza, Aline Nicolau*, Dimitrios Samios

Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Campus do Vale, Porto Alegre – RS-realtechinfo@gmail.com

Resumo: O objetivo deste trabalho é estudar a influência da utilização de biodiesel como solvente em reações de polimerização de metil-ésteres epoxidados (MEE) obtidos a partir do óleo de soja, usando anidrido ftálico (AF) como agente de cura e 2-metil-imidazol (2MI) como iniciador da reação. As regiões de gelificação e pré-gelificação para o sistema, na ausência e presença de solvente, foram determinadas utilizando a teoria de Flory. A composição estequiométrica experimental, para o sistema na ausência de solvente, foi determinada através da variação da entalpia de polimerização de misturas reacionais com diferentes composições. De acordo com os resultados obtidos a razão molar estequiométrica entre MEE e AF é aproximadamente igual a 1. A cinética e termodinâmica de diferentes misturas reacionais com razão molar de epóxido/anidrido igual a 1 e diferentes quantidades de biodiesel como solvente foram avaliadas através da técnica de DSC. A adição gradual de biodiesel parece diminuir a velocidade de reação, produzindo materiais com diferentes características.

Palavras-chave: metil-éster epoxidado, biodiesel, teoria de Flory, cinética, termodinâmica

KINETIC AND THERMODYNAMIC STUDY OF THE POLIMERIZATION OF EPOXIDIZED BIODIESEL FROM SOYBEAN OIL USING BIODIESEL AS SOLVENT

Abstract: The aim of this work is to study the influence of the use of biodiesel as a solvent in polymerization reactions of epoxidized methyl ester (MEE) obtained from soybean oil, using phthalic anhydride (AF) as curing agent and 2-methyl-imidazole (2MI) as initiator. The regions of gelation and pre-gelation, for the system in the absence and presence of solvent, were determined using the Flory's theory. The experimental stoichiometric composition for the system without solvent was determined from the polymerization enthalpy of reaction mixtures with different compositions. The kinetics and thermodynamics of reaction mixtures with stoichiometric composition and different amounts of biodiesel, as a solvent, were evaluated by DSC. The gradual addition of biodiesel seems to slow the rate of reaction, producing materials with different characteristics.

Keywords: epoxidized methyl ester, biodiesel, Flory's theory, kinetic, thermodynamic,

Introdução

Os óleos vegetais e seus respectivos ésteres (biodiesel) são considerados ótimos substratos devido as suas funcionalidades carboxílicas e olefínicas, que permitem uma variedade de transformações, gerando uma ampla gama de espécies sinteticamente úteis [1,2]. O objetivo deste trabalho é estudar a influência da utilização de biodiesel como solvente em reações de polimerização de metil-ésteres epoxidados (MEE) obtidos a partir do óleo de soja, usando anidrido ftálico (AF) como agente de cura e 2-metil-imidazol (2MI) como iniciador da reação. A cinética e termodinâmica de diferentes misturas reacionais foram determinadas através da técnica de Calorimetria Exploratória de Varredura (DSC).

Experimental

Para obtenção de metil-ésteres, o óleo de soja foi transesterificado utilizando a metodologia TDSP[3]. Os metil-ésteres epoxidados (MEE) foram sintetizados com ácido per fórmico gerado *in situ*, A razão molar de peróxido de hidrogênio/ácido fórmico/insaturações (ligações duplas) foi de 20/2/1. Os polímeros foram sintetizados utilizando uma razão molar de epóxido/anidrido de 1:1. Essa composição foi determinada como a estequiométrica através da técnica de DSC. A partir deste resultado foram sintetizados polímeros utilizando biodiesel como solvente. As frações molares citadas acima, que foi chamada de MR (mistura reacional), foram mantidas constantes e diferentes quantidades de biodiesel foram adicionadas, conforme a Tabela 1.

Tabela 1 – Frações molares em termos de %MR e %BD utilizados na síntese dos polímeros.

Amostra	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10
% MR	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
%BD	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0

Resultados e Discussão

Determinação da região de gelificação e pré-gelificação através da teoria de Flory

De acordo com a teoria de Flory P_{AN} e P_{EP} são as frações teóricas de grupo anidrido e de grupos epóxi necessárias para a formação de um reticulado. O anidrido e o metil-éster epoxidado usados neste trabalho possuem, respectivamente, funcionalidades 2 e 2,6. Calculando P_{AN}^c e P_{EP}^c , usando as referidas funcionalidades, para valores de fração molar de epóxido (x_{EP}) na faixa de 0,00 a 1,00 obtém-se a Fig. 1. Esta figura representa o comportamento teórico da gelificação descrito em termos de P_{AN}^c e P_{EP}^c em função da variação de x_{EP} para um polímero com funcionalidade de epóxido $f=2,6$ e de anidrido $g=2$. A linha de P_{AN}^c e $P_{EP}^c=1,00$ significa a formação de uma única cadeia ramificada, isto é, um polímero reticulado incipiente. Quando este valor cruza com as curvas de P_{AN}^c e P_{EP}^c obtêm-se as composições críticas x_{c1} e x_{c2} para a formação de gel. Portanto, de acordo com a teoria de Flory, não ocorre gelificação nas regiões $x_{EP}<x_{c1}$ e $x_{EP}>x_{c2}$, pois o sistema necessita mais anidrido ou epóxi do que o disponível na mistura reacional. Essas regiões são chamadas de regiões de pré-gelificação. Como pode ser observado na Fig. 1, $x_{c1}=0,33$ e $x_{c2}=0,54$. Portanto, de acordo com a teoria de Flory, não ocorre gelificação para valores de x_{EP} entre 0,00 a 0,33 e entre 0,60 a 1,00 para um polímero com $g=2$ e $f=2,6$, que é o caso do sistema em estudo. A partir do gráfico da Fig. 1 é observado também que a região de gelificação se encontra entre 0,33 e 0,54 de x_{EP} .

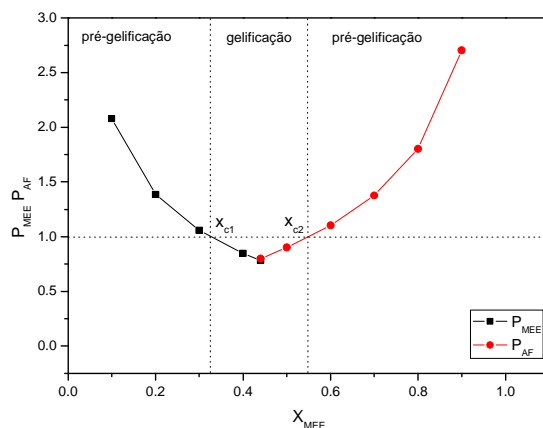


Figura 1 Comportamento teórico da gelificação em função da fração molar de epóxi com identificação das regiões da gelificação e pré-gelificação para um polímero com $f=2,6$ e $g=2$.

Determinação da condição estequiométrica experimental através da técnica de DSC

O objetivo desta etapa do trabalho foi determinar a composição mais próxima da estequiométrica para o sistema MEE/AF/2MI utilizando a técnica de DSC. O processo de cura de diferentes misturas reacionais foi avaliado utilizando esta técnica. Essas amostras foram curadas em um equipamento DSC a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$, com temperatura variando entre 40°C a 300°C . A Tabela 2 resume a composição das amostras em termos de frações molares dos reagentes (X_{MEE} e X_{AF}). A composição do iniciador 2-MI foi mantida constante e igual a 4×10^{-3} .

Tabela 2 Frações molares em termos de X_{MEE} e X_{AF} das amostras.

Amostra	1	2	3	4	5	6	7
X_{MEE}	0,25	0,33	0,44	0,50	0,55	0,67	0,80
X_{AF}	0,75	0,66	0,56	0,50	0,45	0,33	0,20

A Fig. 2 mostra as entalpias de polimerização (ΔH) obtidas para cada amostra em função da fração molar de MEE. De acordo com esse gráfico os valores experimentais de ΔH aumentam até $X_{\text{MEE}}=0,5$ e depois diminuem. Isto sugere que a composição estequiométrica experimental para o sistema estudado (metil-éster epoxidado e anidrido) está próxima de $X_{\text{MEE}}=0,5$, isto é, a razão molar entre MEE e AF é aproximadamente, igual a 1. Nesta figura foram traçadas linhas verticais, as quais correspondem as frações críticas de gelificação, x_{c1} e x_{c2} , de acordo com a teoria de Flory. A região de gelificação apresenta entalpias de polimerização superiores a 76J/g .

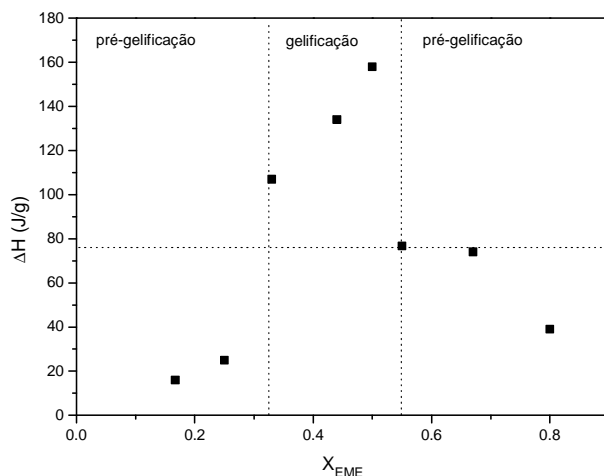


Figura 2 Entalpias de polimerização (ΔH) em função da fração molar de X_{MEE}

Avaliação do processo de cura do sistema MEE/AF/2MI utilizando biodiesel como solvente

Nesta etapa foi realizado um estudo cinético das reações de polimerização do metil-éster epoxidado com anidrido ftálico, 2-metil-imidazol e biodiesel. O intuito é determinar a influência da adição de biodiesel ao sistema através da determinação da constante de velocidade (k) entalpia de polimerização (ΔH). Na Figura 3 é mostrado um gráfico que relaciona a entalpia de polimerização em função da percentagem de mistura reacional MR. De acordo com essa figura há um aumento da entalpia com o aumento da quantidade de MR, indicando que o biodiesel participa como solvente durante o processo de polimerização. Como mostrado na Fig. 2 a região de gelificação, na ausência de solvente apresenta ΔH superior a 76J/g. No gráfico da Figura 3 foi observado que as amostras com quantidade de aproximadamente 50% ou mais de MR apresentam ΔH superior a este valor, sugerindo que esta é a região de gelificação para o sistema na presença de biodiesel como solvente. Portanto, as amostras sintetizadas com quantidades superiores a 50 % de biodiesel (inferiores a 50% de MR) encontram-se na região de pré-gelificação e não devem formar uma rede.

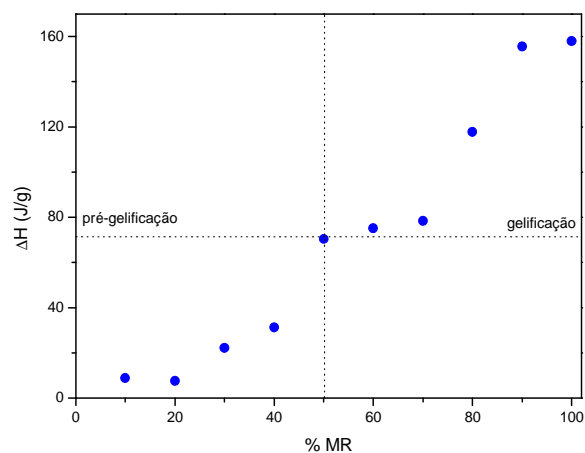


Figura 3 Entalpia de polimerização em função da porcentagem de mistura reacional MR.

O gráfico da Fig. 4 mostra a constante de velocidade (k) em função da porcentagem de MR. Neste gráfico a constante de velocidade k aumenta lentamente até 90% de MR, e a partir deste ponto há um aumento brusco, sugerindo que a variação da concentração inicial de MR afeta na velocidade da reação.

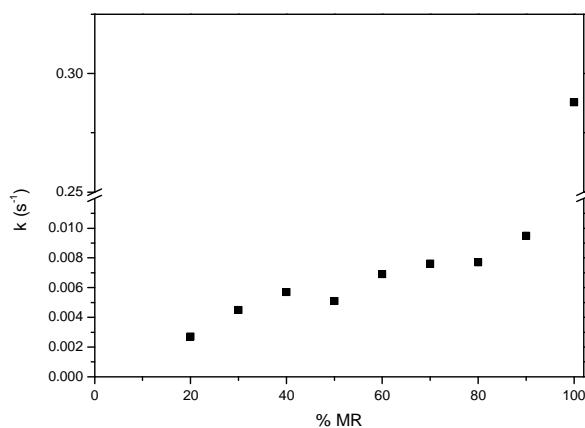


Figura 4 Constante de velocidade em função da porcentagem de MR.

Na Tabela 3 é apresentado as principais características físico-químicas dos polímeros sintetizados. É importante ressaltar que partindo de A6 até a amostra A10 há um aumento na “dureza” dos materiais. As temperaturas de transição vítrea desses polímeros variaram de -12 a 4 °C.

Tabela 3 Aspecto físico, solubilidade e região de acordo com a teoria de Flory

<i>Amostra</i>	<i>Aspecto físico</i>	<i>Solubilidade*</i>	<i>Região pela teoria de Flory</i>
A1	Líquido viscoso	sim	pré-gelificação
A2	Líquido viscoso	sim	pré-gelificação
A3	Líquido viscoso	sim	pré-gelificação
A4	Líquido viscoso	sim	pré-gelificação
A5	Líquido viscoso	sim	pré-gelificação
A6	Borrachoso	não	gelificação
A7	Borrachoso	não	gelificação
A8	Borrachoso	não	gelificação
A9	Borrachoso	não	gelificação
A10	Borrachoso	não	gelificação

*em solventes orgânicos

Conclusões

A adição gradual de biodiesel diminui a velocidade da reação, indicando que o biodiesel dificulta os choques entre as moléculas no meio reacional. Isso, corroborado ao fato de a adição de biodiesel no sistema aumentar a flexibilidade dos materiais indica que o biodiesel atua como um plastificante, que atua nas cadeias poliméricas espaçando-as, diminuindo de forma significativa a temperatura de transição vítrea dos materiais. As regiões de gelificação e pré-gelificação determinadas através da teoria de Flory para o sistema estudado na presença de biodiesel, como solvente, estão de acordo com os dados experimentais. Esta observação é evidenciada pelo fato das amostras que estão dentro da região de gelificação serem reticuladas, enquanto as outras são apenas líquidos viscosos.

Agradecimentos

CAPES e CNPq

Referências Bibliográficas

1. Q. B. Reiznautt, D. Samios *Materials Science and Engineering C* 2009, 29, 2302.
2. D. Samios, F. Pedrotti, A. Nicolau *Fuel Processing Technology* 2009, 90, 599.
3. A. Nicolau, A. M. Nucci, D. Samios *European Polymer Journal* 2007, 43, 20708.