

Estudo cinético das reações de polimerização de ésteres metílicos epoxidados com anidridos cíclicos e aminas

Denise dos Santos Martini* (PG); Aline Nicolau (PG); Arthur L.das Chagas (IC), Bibiana Braga (IC) e Dimitrios Samios (PQ)

*denimartini@iq.ufrgs.br

Laboratório de Instrumentação e Dinâmica Molecular -Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Av. Bento Gonçalves, 9500, Caixa Postal 15003, CEP 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil

Palavras Chave: óleo de linhaça; transesterificação, epoxidação, polimerização; DSC; estudo cinético

Introdução

No contexto do crescente interesse no uso de fontes renováveis de energia, ácidos graxos, ésteres de ácidos graxos e óleos vegetais têm recebido atenção especial como matérias-primas devido à sua abundância, disponibilidade e pureza relativamente alta. Os óleos vegetais e seus respectivos ésteres são considerados ótimos substratos devido as suas funcionalidades carboxílicas e olefinicas, que permitem uma variedade de transformações, gerando uma ampla gama de espécies sinteticamente úteis. A primeira fase da transformação de óleos vegetais consiste na reação de transesterificação, que tem por objetivo a formação de metil e etil ésteres. Os ésteres obtidos são consideravelmente mais reativos quando epoxidados com ácidos peroxicarboxílicos. Os ésteres metílicos epoxidados (EME) podem ser polimerizados quando submetidos ao calor na presença de agentes reticulantes (aminas e anidridos). Este trabalho tem como objetivo estudar o comportamento cinético das reações de polimerização entre EME, provenientes do óleo de linhaça, com o anidrido cíclico cis-1,2,3,6-tetrahydroftálico (THFA), utilizando diferentes quantidades do iniciador trietilamina (TEA). A técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) foi utilizada para avaliar o comportamento cinético das reações de polimerização, possibilitando a obtenção dos valores de energia de ativação (Ea) pelos métodos de Kissinger, Osawa e Samios.

Resultados e Discussão

Para confirmar a conversão do óleo de linhaça em ésteres metílicos e o grau de epoxidação foi utilizada a técnica de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio ^1H RMN (Inova 300 Multinuclear Varian). Para estudar o comportamento cinético das reações de polimerização do sistema EME/THPA/TEA, com diferentes quantidades de trietilamina, foi utilizada a técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) no modo não isotérmico (DSC -2920-TA Instruments). A Tabela 1 mostra as diferentes frações molares de TEA (x_{TEA}) estudadas com seus

respectivos valores de energia de ativação, calculados pelos métodos de Osawa e Kissinger. Todas as reações apresentadas na Tabela 1 foram realizadas utilizando $x_{\text{EME}} = 0.33$ e $x_{\text{THPA}} = 0.67$

Tabela 1. Valores de Energia de Ativação (Ea) obtidas para o sistema EME/THPA/TEA, com diferentes quantidades de TEA.

Reação	x_{TEA}	Ea(kJ/mol)	
		Kissinger	Osawa
R-1	$4.0 \cdot 10^{-3}$	72.46	81.45
R-2	$8.0 \cdot 10^{-3}$	77.82	86.78
R-3	$1.6 \cdot 10^{-2}$	73.14	88.15

Os dados da Tabela 1 mostram que os valores de Ea obtidos para o sistema EME/THPA/TEA permaneceram praticamente constantes com o aumento da quantidade de TEA.

Conclusões

O sistema proposto EME/THPA/TEA apresentou picos exotérmicos típicos de reações de polimerização, mostrando a viabilidade da obtenção de novos materiais partindo dos EME do óleo de linhaça. Os valores de energia de ativação não tiveram aumento significativo quando a fração molar da TEA foi aumentada de $4.0 \cdot 10^{-3}$ até $1.6 \cdot 10^{-2}$, comportamento típico de iniciadores de reação.

Agradecimentos

O grupo de pesquisa agradece o apoio do CNPq, CAPES e FAPERGS

Kissinger, H. E., *Anal. Chem.*, 1957, 29, 1702

Osawa, T., *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 1965, 38, 1881

Miranda, M. I. G., Bica, C. I. D. and Samios, D., *Polymer*, 1997, 38, 4843