

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE UM BIOPOLÍMERO TERMORRÍGIDO A BASE DE ÓLEO DE SOJA*

João Gabriel Passos Rodrigues¹

Anderson Oliveira da Silva²

Karollyne Gomes de Castro Monsorens³

Suzane de Sant'Ana Oliveira⁴

Ricardo Pondé Weber⁵

Resumo

Em virtude dos problemas ambientais causados por polímeros sintetizados a partir de fontes não-renováveis (como o petróleo), a produção de biopolímeros sintetizados a base de óleos vegetais, tais como, soja, girassol, tem crescido exponencialmente nos últimos anos, por ser uma promissora e relevante área de pesquisa. Para que a síntese seja considerada eficaz e significativa, é preciso gerar reações de epoxidação nos óleos, modificações em grupos funcionais principais insaturados. Assim sendo, este trabalho objetivou desenvolver e estudar uma rota de epoxidação e polimerização de um biopolímero à base de óleo de soja. A avaliação da epoxidação foi realizada por caracterização físico-química por meio de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier e por análise termogravimétrica.

Palavras-chave: Epoxidação; Triglicerídeos; Biopolímero, óleo vegetal

SYNTHESIS AND PHYSICAL-CHEMICAL CHARACTERIZATION OF A THERMORRIGID BIOPOLYMER BASED ON SOYBEAN OIL

Abstract

Because of environmental problems caused by polymers synthesized from non-renewable sources (such as petroleum), the production of biopolymers synthesized from vegetable oils, such as soybean, sunflower, has grown exponentially in recent years, promising and relevant area of research. For the synthesis to be considered effective and significant, it is necessary to generate reactions of epoxidation in the oils, modifications in main unsaturated functional groups. Therefore, this work aimed to develop and study a route of epoxidation and polymerization of a biopolymer based on soybean oil. The epoxidation evaluation was performed by physicochemical characterization using Fourier transform infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis.

Keywords: Epoxidation; Triglycerides; Biopolymer; Vegetable oil.

¹ Engenharia de Petróleo, Mestrando em Ciência dos Materiais, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro e Brasil.

² Licenciatura em Química, Mestre, Doutorando em Ciência dos Materiais, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro e Brasil.

³ Tecnologia de Polímeros, Mestre, Doutoranda em Ciência dos Materiais, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro e Brasil.

⁴ Tecnologia em Processos Metalúrgicos, Mestre, Doutoranda em Ciência dos Materiais, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

⁵ Engenharia Mecânica, Doutor, Professor do curso de Ciência dos Materiais, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Recentemente, recursos naturais renováveis, como as ligninas, os carboidratos, amidos, proteínas e óleos vegetais, têm se destacado no campo da engenharia como alternativa para a obtenção de materiais poliméricos ecologicamente corretos (produção de biopolímeros), com baixos custos de obtenção, baixa toxicidade, e com significativas propriedades mecânicas; substituindo fontes não renováveis como o petróleo [1-6].

Em relação aos óleos vegetais, estes são constituídos por diferentes ésteres e ácidos graxos, que constituem as moléculas de triglicerídeos [7]. A reatividade dos triglicerídeos depende do tipo de ácido graxo presente na molécula e da quantidade de suas insaturações (duplas ligações). Para posterior polimerização, é preciso transformar as moléculas triglicerídeas presentes no óleo vegetal em monômeros, através da conversão das insaturações em grupos funcionais mais reativos, tais como: grupos epóxido, acrilato e hidroxilas [8]. Nos grupos epóxidos, a epoxidação ocorre entre a ligação dupla carbono-carbono e um oxigênio ativo presente na molécula do ácido percarboxílico, resultando na conversão desta ligação em um anel epóxido[9], como mostrado na figura 1.

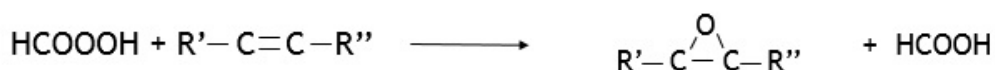


Fig.1 Epoxidação com ácidos percarboxílicos.

Para a síntese de polímeros a base de óleos vegetais epoxidados são utilizados como agentes de cura aminas, ácidos e amidas [10]. Os hidrogênios ativos nestes agentes produzem a abertura do anel oxirânico (Ring Opening Polymerization), promovendo ligações cruzadas entre as cadeias moleculares dos óleos vegetais gerando um biopolímero termorrígido [11].

Este trabalho teve como objetivo, desenvolver e avaliar, através da espectroscopia em Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), os monômeros preparados por epoxidação de óleos de soja, bem como utilizar a análise termogravimétrica na avaliação destes monômeros e do polímero sintetizado após sua cura.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Baseado no método de oxidação de Prilezhaev, realizou-se a epoxidação do óleo de soja utilizando-se ácidos percarboxílicos, conforme apresentado na Figura 2, foi realizada sob condições de concentração constantes para o peróxido de hidrogênio (44,1%) e para o ácido fórmico (5,32%).

A eliminação da acidez remanescente do processo reacional, foi obtida através da lavagem do material sintetizado com água quente. Após o processo de lavagem, os óleos vegetais epoxidados foram secos através de agitação constante e aquecimento a 95°C.



Fig. 2 - Sistema reacional para síntese de óleo de soja epoxidado.

Foi utilizado cerca de 4% em massa de ácido fosfórico, como agente de cura, na polimerização do óleo de soja epoxidado, com o objetivo de produzir ligações cruzadas entre as cadeias de triglicerídeos via polimerização com abertura de anél, gerando o biopolímero termorrígido.

As caracterizações físico-químicas do material epoxidado foram realizadas por meio de Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR-ATR) e análise termogravimétrica (TGA). Os espectros de FTIR do óleo de soja antes e após a epoxidação foram obtidos em um espectrômetro da marca BRUKER, modelo Alpga. A varredura foi realizada entre $4000-525\text{ cm}^{-1}$. A análise de TGA do óleo de soja 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 $25-500^\circ\text{C}$, com taxa de aquecimento de 10°C/min .

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR)

A Figura 3 apresenta o espectro do óleo de soja antes e após a epoxidação. A banda de absorção localizada em 3007 cm^{-1} refere-se ao estiramento da instauração ($\text{C}=\text{C}$), enquanto que, as bandas em 2923 cm^{-1} e 2854 cm^{-1} referem-se aos estiramentos dos grupos ($-\text{CH}_2$) e ($-\text{CH}_3$), respectivamente. As bandas localizadas em 1744 cm^{-1} e 1155 cm^{-1} estão relacionadas ao estiramento do grupamento carbonila ($\text{C}=\text{O}$) e ao estiramento da ligação ($\text{C}-\text{O}$) respectivamente [12-14].

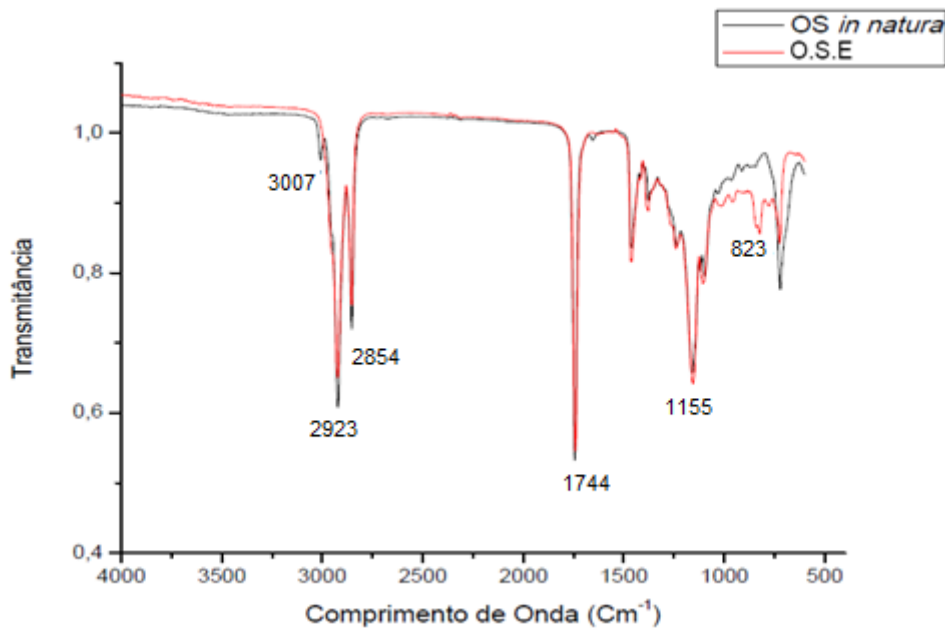


Fig.3 – Espectros de FTIR para o óleo de soja antes e após a reação de epoxidação.

A Figura 4 apresenta uma ampliação da região do espectro de infravermelho do óleo de soja (OS), antes e após a epoxidação, onde se encontra o pico em 3007 cm^{-1} referente a conversão das insaturações em grupamentos epóxidos. Na Figura 5 observa-se, um pico aparente na região espectral entre $822\text{--}833\text{ cm}^{-1}$, referente ao grupamento epóxido que surgiu em função do desaparecimento das insaturações, comprovando a eficácia da reação de epoxidação no óleo de soja [12-14].

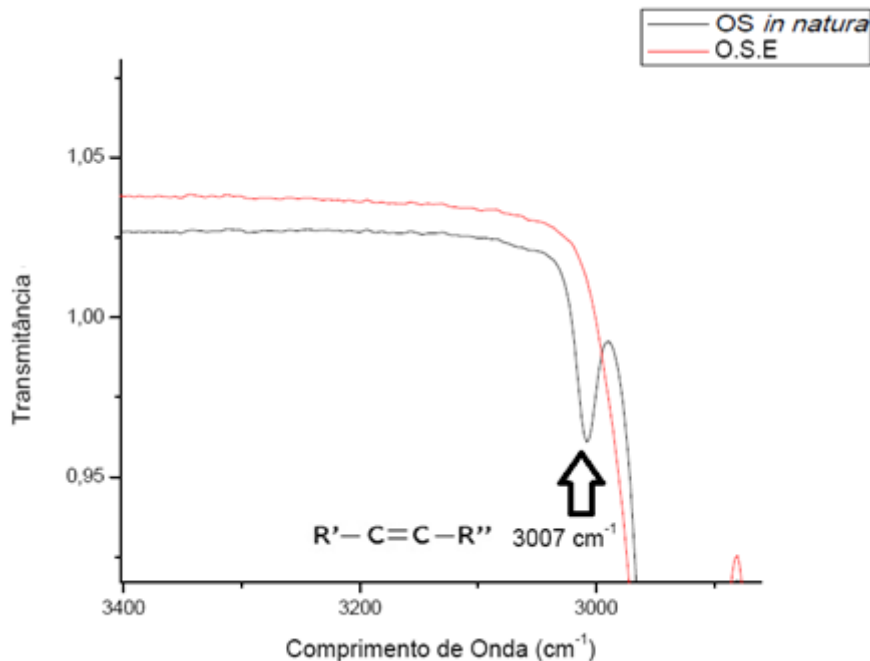


Fig.4 – Espectros de FTIR para o óleo de soja antes e após a reação de epoxidação.

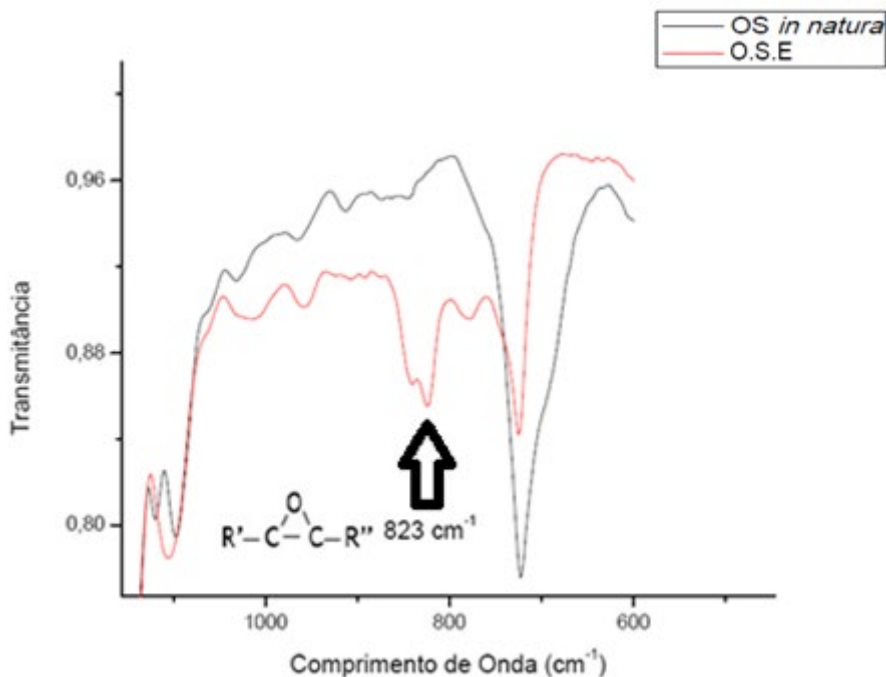


Fig.5 – Espectros de FTIR para o óleo de soja antes e após a reação de epoxidação.

3.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A Figura 6 apresenta as curvas da análise termogravimétrica dos óleos vegetais antes (O.S) e após (O.S.E) a reação de epoxidação e do polímero obtido após a cura (P.O.S.E).

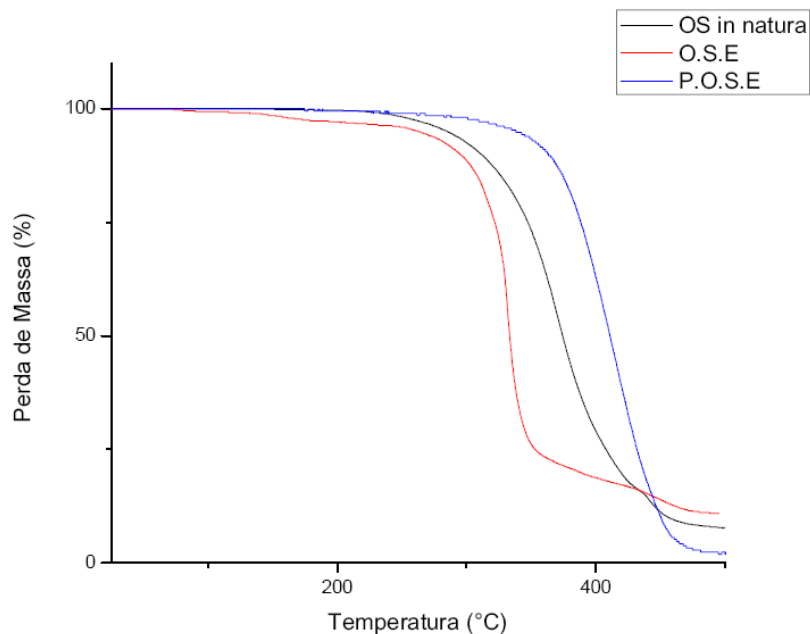


Fig. 6 – Análise de TGA para o óleo de soja in natura antes e após a epoxidação

Pode-se observar que o início da decomposição do óleo epoxidado ocorre em uma temperatura inferior à do óleo não epoxidado, demonstrando uma diminuição na temperatura de decomposição do substrato gerado pela reação de epoxidação. Estas possíveis alterações na temperatura de decomposição podem estar associadas a

modificação da estrutura química como demonstrado nas análises de FTIR. O material curado apresenta temperatura de degradação inferior ao material não curado (O.S.E.), podendo indicar uma possível modificação química do material gerada pela polimerização por abertura do anel oxirano, formando ligações cruzadas entre as cadeias de triglicerídeos, após o processo de cura [15-16].

4 CONCLUSÃO

Os espectros de FTIR confirmaram a conversão das duplas ligações presentes nas moléculas de triglicerídeos em grupamentos epóxidos, evidenciando a obtenção do monômero necessário a síntese do biopolímero. O ensaio termogravimétrico demonstra a possível reticulação do material após a sua cura.

Pode-se concluir que o processo de epoxidação, realizado no óleo de soja, se mostrou eficaz no preparo de monômeros e que o ácido fosfórico produziu a reticulação no material epoxidado.

REFERÊNCIAS

- 1 Meier, M. A. R., Metzger, J. O., Schhubert, 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 Sahoo, S. K. et al – Development of completely bio-based epoxy networks derived from epoxidized linseed and castor oil cured with citric acid, Polymers Advanced Technologies, Vol. 29, p. 2080 – 2090, India.
- 5 Shaarani, F. W., et al - Synthesis of vegetable-oil based polymer by terpolymerization of epoxidized soybean oil, propylene oxide and carbon dioxide. Science of the Total Environment, Vol. 598, p. 931 – 936, Abril 2017.
- 6 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.
- 7 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.
- 8 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.

- 9 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, pgs 3876-3886, Abo-Turku, Finlândia
- 10 Sharmin, E. et al – Recent advances in vegetable oils based environment friendly coatings : A review. Industrial Crops and Products, Vol. 76, p. 215 – 229, Julho 2015.
- 11 Kim, J. R. et al – The development and comparison of bio-thermoset plastics from epoxidized plant oils. Industrial Crops and Products, Vol. 36, p. 485 – 499, Dezembro 2011.
- 12 Fernandes, F. C. et al – Epoxy resins blends and composites from waste vegetable oil. European Polymer Journall, Vol. 89, p. 449 – 460, Fevereiro 2017.
- 13 Pawar, M. et al - Biodegradable bioepoxy resins based on epoxidized natural oil (cottonseed & algae) cured with citric and tartaric acids through solution polymerization: A renewable approach. Industrial Crops and Products, Vol. 89, p. 434 – 447, Junho 2016.
- 14 Bhalerao, M. S. et al - Ultrasound-assisted chemoenzymatic epoxidation of soybean oil by using lipase as biocatalyst. Ultrasonics – sonochemistry, Vol. 40, p. 912 – 920, Setembro 2017.
- 15 Zeng, R. T. et al - Curing behavior of epoxidized soybean oil with biobased dicarboxylic acids – Polymer testing. Vol. 57, p. 281 – 287, Dezembro 2016.
- 16 Gangireddy, C. S. R. et al - Efficient chemical transformations of epoxidized soybean oil to crosslinked polymers by phosphorus-containing nucleophiles and study their thermal properties – Polymer Degradation and Stability. Vol. 140, p. 156 – 165, Abril 2017.