

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

BIBIANA AGUIAR BRAGA

**ESTUDO CINÉTICO DOS PROCESSOS DE CURA DE BIODIESEL EPOXIDADO  
COM ANIDRIDOS DICARBOXÍLICOS**

Porto Alegre, 2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

BIBIANA AGUIAR BRAGA

**ESTUDO CINÉTICO DOS PROCESSOS DE CURA DE BIODIESEL EPOXIDADO  
COM ANIDRIDOS DICARBOXÍLICOS**

Trabalho de conclusão de curso de graduação  
Apresentado junto à Disciplina de Estágio QUI  
99998 do curso de Química, como requisito parcial  
Para obtenção do grau de Bacharel em Química

Prof. Dr. Dimitrios Samios  
Orientador

Porto Alegre, 2009

## RESUMO

O presente trabalho, de uma maneira geral, faz um estudo das características cinéticas da reação de cura de materiais poliméricos obtidos a partir do biodiesel epoxidado e a avaliação de sua aplicabilidade.

O óleo de linhaça, utilizado como material de partida, foi primeiramente transesterificado e epoxidado. Essas etapas são anteriores a este trabalho e foram realizadas pelo grupo de pesquisa o qual este trabalho está vinculado (LINDIM) não sendo desta forma, parte do escopo do mesmo.

A reação de cura do epóxido formado foi então acompanhada por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e os parâmetros cinéticos da reação puderam assim ser determinados. Também considerou-se os efeitos estruturais dos diferentes anidridos a fim de se determinar o melhor agente de cura para o sistema.

O sistema estudado mostrou-se ligeiramente superior aos sugeridos pela literatura atual. Não há muitos relatos em relação a sistemas de metil ésteres epoxidados e posteriormente curados. O que há relatado, é um massivo estudo de sistemas oleicos epoxidados e curados. Através deste trabalho conseguem-se evidências que o sistema proposto é superior em relação ao citado na literatura, uma vez que termodinamicamente são equivalentes, mas cineticamente o biodiesel epoxidado leva uma vantagem em relação aos sistemas oleicos utilizados atualmente.

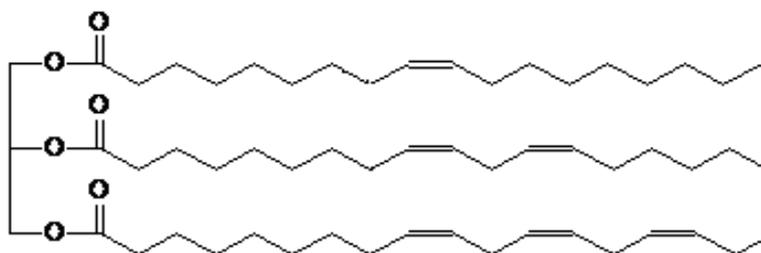
## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO</b>	05
1. Biodiesel	06
2. Epoxidação	07
3. O processo de Cura	08
4. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	09
<b>METODOLOGIA</b>	11
<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	13
1. Estudo da Composição Molar e da Influência de Diferentes Anidridos	13
2. Avaliação dos Parâmetros Cinéticos da Reação de Cura	17
<b>CONCLUSÃO</b>	26
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	27
<b>ANEXOS</b>	29
Anexo A	29
Anexo B	30

## INTRODUÇÃO

Reservas naturais não renováveis, como petróleo, carvão e gás natural são, atualmente, as principais fontes de energia. Entretanto, nas últimas décadas, têm se mostrado um grande interesse na procura de fontes de energia que possam substituí-las sem que haja o risco de seu esgotamento. Nesse sentido, ácidos graxos, ésteres de ácidos graxos e óleos vegetais em geral, têm recebido particular atenção como materiais de partida, pois podem ser quimicamente tratados gerando produtos os quais podem ser facilmente usados no lugar de derivados de petróleo sem perda de performance, com custo fixo (uma vez que seu valor não ficará dependendo de flutuações de mercado, pois seu preço não estará mais dependendo do custo do barril de petróleo) e menos agressivo ao meio ambiente, por ser biodegradável.

O termo óleo é, geralmente usado, para se designar triglicerídeos que são líquidos a temperaturas amenas<sup>(1)</sup>. Os triglicerídeos são estruturas que possuem a função éster, sendo formadas essencialmente de uma molécula de glicerol e três de ácidos graxos (Fig1).

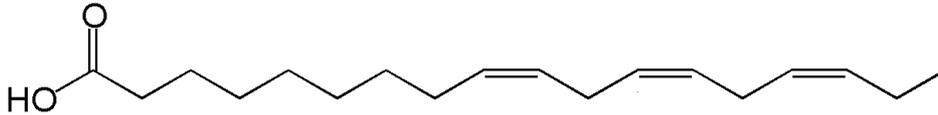


**Figura 1.** Estrutura química de um triglicerídeo

Os ácidos graxos, que formam a maior parte do triglicerídeo, podem apresentar diferenças ao longo de sua cadeia. Estas diferenças estão relacionadas com o tamanho de sua cadeia e com o número (e orientação) de ligações duplas presentes em sua estrutura. Cada triglicerídeo apresenta uma distribuição diferente de ácido graxo em sua composição sendo este, o fator que irá definir as propriedades finais da molécula e dos produtos sintetizados a partir da mesma.

O óleo de linhaça possui um interesse um pouco maior em relação à sua capacidade de reação devido aos ácidos graxos de sua cadeia. O ácido linolênico (Fig. 2), que possui três ligações duplas e 18 carbonos em sua cadeia, é o componente majoritário, representando uma

quantidade total de 48-60% em peso do óleo<sup>(2)</sup>. Além do ácido citado, ainda compõem o óleo de linhaça, o ácido linoleico (14-19%), ácido oléico (14-24%), palmítico e esteárico em menores proporções.



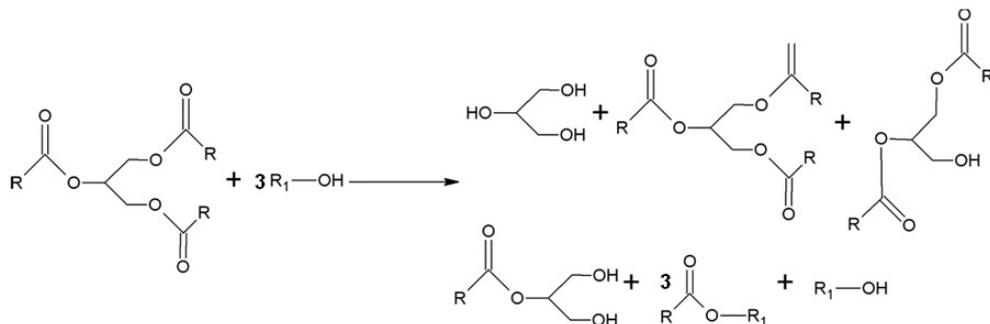
**Figura 2.** Representação do ácido linolênico

O fato deste ácido possuir insaturações é muito importante, pois estas podem ser utilizadas para funcionalizar a molécula com o grupamento mais conveniente para o produto final.

## 1 BIODIESEL

A reação de transesterificação, ou produção do biodiesel, já é bem descrita na literatura<sup>(3,4)</sup>. Seus mecanismos são bem conhecidos e podem ser diferenciados quanto à rota sintética utilizada, podendo esta ser por catálise ácida, básica e enzimática ou ainda pelo processo TDSP (*Transesterification Double Step Process*).

O processo generalizado de uma reação de transesterificação pode ser visto na figura 3.



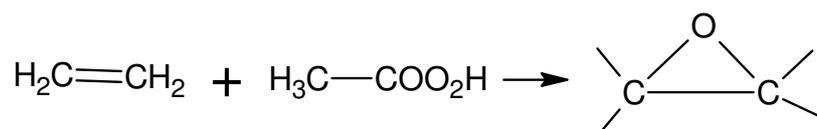
**Figura 3.** Esquema de uma reação de transesterificação generalizada

Sabe-se que esta reação dificilmente possui uma conversão de 100%, pois são encontrados juntamente com o produto desejado, moléculas de triglicerídeo, diglicerídeo, monoglicerídeo, álcool, glicerol e componentes catalíticos que podem ser adicionados à mesma a fim de minimizar o tempo de formação do produto.

O biodiesel já é utilizado como biocombustível e possui inúmeras vantagens quando comparado aos combustíveis fósseis ainda majoritariamente utilizados. Dentre elas, está o fato deste não ser tóxico, degradar cerca de 4 vezes mais rápido que o diesel e não contribui tanto para o efeito estufa, pois uma vez que necessitam ser feitas plantações que absorvem parte do CO<sub>2</sub> emitido pela sua queima<sup>(5)</sup>. Atualmente, não há estudos da reação de cura utilizando biodiesel de óleo de linhaça epoxidado, por este motivo, decidiu-se utilizar o combustível e não o óleo vegetal cru.

## 2 EPOXIDAÇÃO

Os epóxidos são, de uma maneira generalizada, éteres cíclicos provenientes da reação de perácidos com olefinas<sup>(6)</sup>.



**Figura 4.** Reação de epoxidação

A epoxidação ocorre por um mecanismo concertado, no qual há a transferência do oxigênio através de um estado de transição com uma estrutura de um anel de três membros, que não possibilita a rotação da ligação C-C sendo, por consequência, uma reação completamente estereoespecífica.

Resinas epóxi (ou epoxídicas) são compostos os quais apresentam, pelo menos, dois agrupamentos epóxi em sua estrutura<sup>(7)</sup>. Seu interesse advém da extrema variabilidade de

reações químicas possíveis, dos materiais que podem ser utilizados para a sua cura, além das diferentes propriedades dos materiais que podem ser obtidos.

Ácidos graxos epoxidados também possuem uma vasta gama de aplicações como estabilizantes e plastificantes de polímeros, aditivos de lubrificantes e ainda como intermediários na produção de outros materiais<sup>(8)</sup>.

Há diversos mecanismos utilizados para se epoxidar insaturações olefínicas. Entre eles encontra-se o via ácidos percarbóxicos (catalisada por ácidos ou enzimas), mais utilizada em escala industrial, onde o perácido, formado *in situ* da reação do ácido carboxílico em peróxido de hidrogênio, reage com os carbonos insaturados formando o anel epóxi. A utilização de metais de transição também é muito comum. Tal mecanismo baseia-se em complexos metal-peroxo que são formados a partir do peróxido de hidrogênio e transferem um átomo de oxigênio para a olefina. A epoxidação com oxigênio molecular é utilizada quando se quer ter como substrato o butadieno ou etileno, que não possuem hidrogênio alílico (preferencial na oxidação). Este método, embora interessante do ponto de vista ambiental, não possui uma ampla aplicação.

### 3 O PROCESSO DE CURA

A cura é designada desta maneira para descrever o processo no qual um epóxi e uma agente de cura reagem e passam de materiais de baixo peso molecular para materiais altamente reticulados. Seu mecanismo tem sido amplamente estudado pois é de vital importância que se saiba o modo o qual a reação ocorre quando se deseja estabelecer relações entre as propriedades do sistema reticulado ou quando se estuda a cinética desta reação.

O produto formado é composto por segmentos que envolvem somente o epóxi ou o epóxi e o agente de reticulação. Os agentes de reticulação podem ser aminas (primárias, secundárias ou terciárias), isocianatos, ácidos carboxílicos, anidridos, entre outros. Os anidridos são um dos agentes de cura mais utilizados e por esta razão foi escolhido para ser o agente de cura deste trabalho.

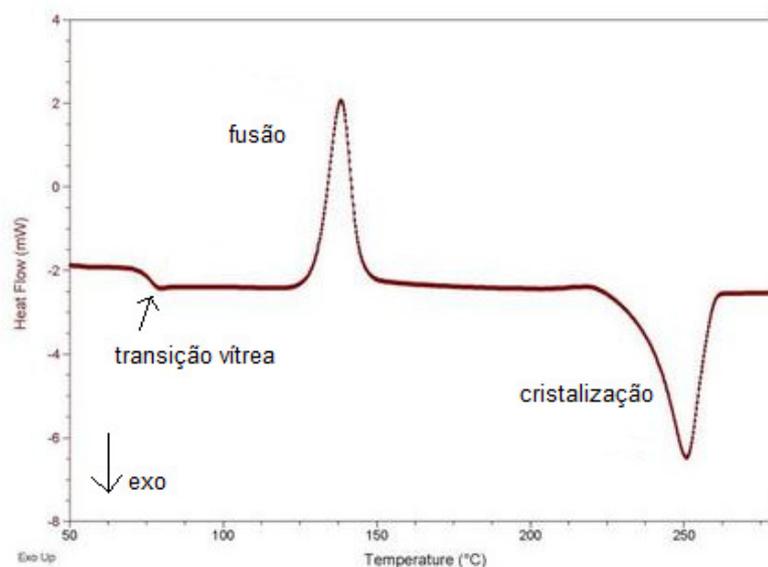
Depois de curadas, as resinas apresentam características muito interessantes como baixa permeabilidade, alto poder adesivo, relativa inércia química e biológica, alta resistência

a agentes químicos e à corrosão e alto poder de adesão às mais variadas superfícies. Tais características fazem com que estes materiais sejam de grande interesse para indústrias de ferramentas, automotivas, elétricas, de tintas<sup>(9)</sup> e de adesivos<sup>(10)</sup>.

Geralmente, a fim de se estudar as transformações físicas e químicas ocorridas em um composto em função da temperatura, utilizam-se técnicas de análise térmica. As três mais difundidas e utilizadas com este fim são TGA<sup>(11)</sup> (termogravimetria), DMTA (análise térmica dinâmico-mecânica) e DSC<sup>(12)</sup> (calorimetria Exploratória Diferencial). Neste trabalho utilizou-se a última técnica por se tratar de de uma análise mais específica às propriedades que desejamos investigar.

#### 4 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

A técnica de DSC e as análises térmicas, de um modo geral, permitem, através de medidas contínuas, obter informações sobre a variação nas propriedades físicas e químicas de uma substância, sendo possível controlar a velocidade de aquecimento/resfriamento do sistema. O resultado dessas medidas é dado por uma curva onde podem ser observados os eventos térmicos ocorridos com a amostra<sup>(13)</sup>. Abaixo encontra-se uma curva típica de DSC (figura 5).



**Figura 5 .** Termograma genérico de uma análise de DSC

O princípio da técnica se baseia em manter uma amostra e outra de referência em uma mesma temperatura, fazendo que elas experimentem a mesma variação de calor. Os eventos térmicos que ocorrerem com a amostra apareceram num termograma como o da Fig. 5, não importando se os mesmos forem endo ou exotérmicos. Por convenção, respostas endotérmicas são representadas acima da linha de base representando um aumento da transferência de calor à amostra quando comparada à referência.

Tais eventos térmicos podem ser determinados quantitativamente, uma vez que o equipamento registra na ordenada a quantidade de energia liberada ou absorvida pela amostra em relação à referência. No monitoramento de reações de reticulação ou cura, a variação de calor é proporcional ao consumo de grupos funcionais.

## METODOLOGIA

O óleo de linhaça foi transformado em metil éster através do mecanismo TDSP desenvolvido pela equipe do LINDIM-UFRGS (Laboratório de Instrumentação e Dinâmica Molecular). O biodiesel formado foi epoxidado e o produto foi então curado com diferentes anidridos dicarboxílicos. A análise por DSC foi feita no modo não-isotérmico, usando um DSC 2920-TA Instruments. Os experimentos dinâmicos foram realizados em uma faixa de temperatura de 40°C a 300°C utilizando diferentes taxas de aquecimento: 5, 10 e 20°C/min sob atmosfera de nitrogênio. O equipamento foi antecipadamente calibrado com um padrão de índio e o grau de cura foi monitorado utilizando a transferência de calor como resultado da reação de cura. A entalpia ( $\Delta H$ ) de cura foi obtida integrando o pico exotérmico caracterizado pela  $T_{\min}$ , utilizando o software TA Instrument.

As sínteses do biodiesel e dos epóxidos foram feitas pela equipe do laboratório, não sendo assim parte do escopo do presente trabalho. O RMN  $^1\text{H}$  do óleo de linhaça, do biodiesel e do epóxido (Anexo A) bem como os espectros de FT-IR (Anexo B) encontram-se em anexo no fim do trabalho.

A reação de cura foi estudada através de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Através desta técnica, foi possível determinar parâmetros cinéticos da reação de acoplamento cruzado do metil-éster epoxidado (EME) com três diferentes anidridos: PA (ftálico), THPA (cis-1,2,3,6- tetrahidroftálico) e CH (cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico) na presença de 2-metil-imidazola (2-MI) como iniciador.

As amostras foram preparadas misturando os EME e anidridos em diferentes frações molares. Estes foram então aquecidos à temperatura de fusão dos respectivos anidridos; neste ponto o iniciador foi adicionado. A mistura foi então homogeneizada enquanto o resfriamento ocorria. Aproximadamente 5-10 mg da mistura foram então coletados e levadas ao DSC para análise da cura.

Primeiramente foi estudado o efeito da cura em diferentes composições molares de EME/THPA utilizando 0,15%<sub>w</sub> de iniciador. A tabela 1 resume os experimentos feitos para as diferentes reações de cura.

**Tabela 1.** Relação das amostras com a fração molar de EME/THPA

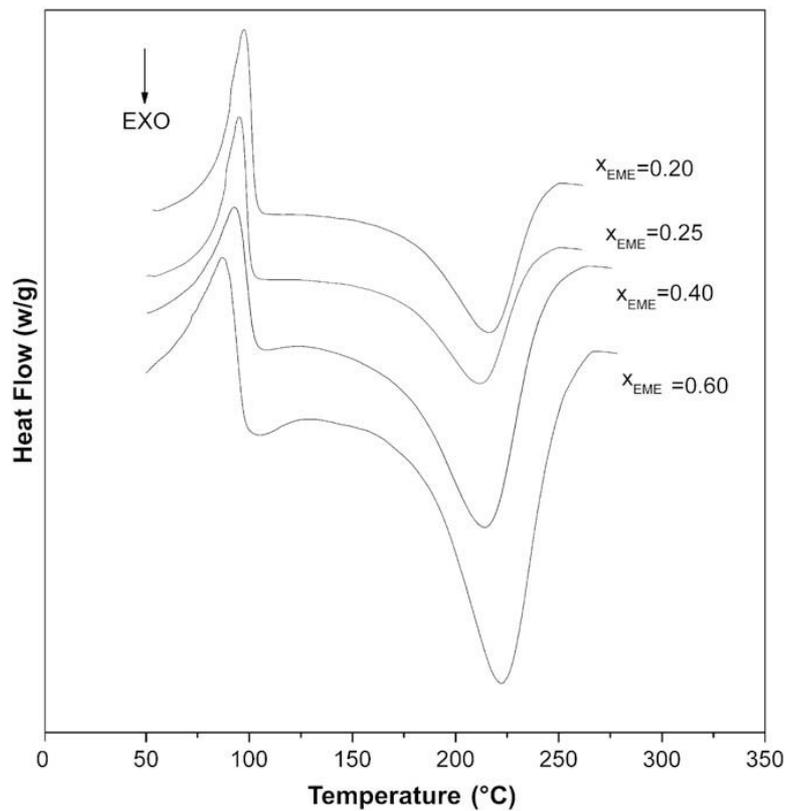
Amostra	$\chi_{\text{EME}}$
1	0,20
2	0,25
3	0,33
4	0,40
5	0,60

A seguir, utilizando a fração molar de  $\chi_{\text{EME}} = 0,33$ , foi feita a investigação da influência de diferentes anidridos na reação de cura.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 1 ESTUDO DA COMPOSIÇÃO MOLAR E DA INFLUÊNCIA DE DIFERENTES ANIDRIDOS

A figura 6 mostra os termogramas encontrados durante a investigação da influência da composição molar para o sistema EME/THPA utilizando-se 2-MI como iniciador.



**Figura 6.** Curvas obtidas via DSC para o sistema EME/THPA/2-MI, utilizando-se uma fração molar de 2MI fixa de 0,004. A taxa de aquecimento utilizada foi 10°C/min

A partir das curvas pode-se encontrar os valores das respectivas  $T_{min}$  e o valor da entalpia total da reação de cura. Os resultados encontram-se compilados na tabela 2.

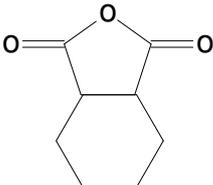
**Tabela 2.** Valores experimentais de entalpia e  $T_{\min}$  obtidos durante a reação de cura do sistema EME/THPA mantendo-se a fração molar de 2-MI = 0,004

Amostra	$X_{\text{EME}}$	$\Delta H_{\text{tot}}$ (J/g)	$T_{\min}$ ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )
1	0,20	153,8	219,2
2	0,25	193,8	221,0
3	0,33	233,0	220,3
4	0,40	213,5	223,0
5	0,60	140,0	220,1

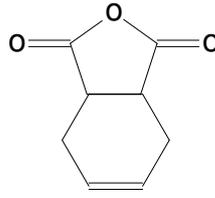
Os valores da Tab. 2 mostram que a  $T_{\min}$  não sofre praticamente nenhuma modificação significativa com o incremento da fração molar de EME, de modo que pode-se afirmar que o processo responsável pela reação permanece inalterado. O valor máximo de entalpia foi alcançado quando a fração molar de EME foi de 0,33, o que indica que esta fração molar é a mais próxima da estequiométrica<sup>(20,21)</sup> para esta reação de cura específica.

A segunda parte do trabalho refere-se ao estudo da influência de diferentes anidridos com EME na presença de 2-MI. Os anidridos utilizados estão relacionados na tabela abaixo.

**Tabela 3.** Diferentes anidridos utilizados

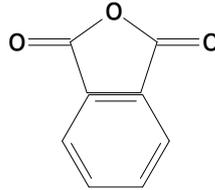
Anidrido	Estrutura	Massa Molecular (g/mol)
cis-1,2-ciclohexano-dicarboxílico (CH)		151

cis-1,2,3,6-tetrahydro-  
ftálico (THPA)



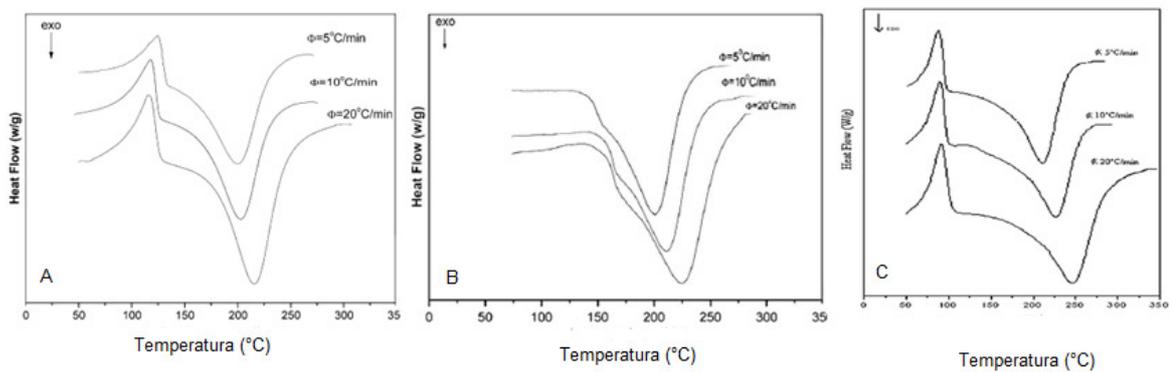
152

Ftálico (PA)



148

Levando-se em consideração que a fração molar correspondente à reação estequiométrica é quando  $\chi_{EME} = 0,33$ , foi feito um estudo utilizando esta mesma composição e os anidridos citados na tab. 2. Utilizou-se taxas de aquecimento de 5, 10 e 20°C/min. Os termogramas encontram-se na figura 7.



**Figura 7.** Curvas obtidas em DSC com taxas de 5, 10 e 20°C/min para os seguintes sistemas: A) EME/PA/2-MI, B) EME/CH/2-MI e C) EME/THPA/2-MI. Em todos os casos, a fração de 2-MI manteve-se constante em 0,004.

O pico endotérmico encontrado no início do termograma corresponde à fusão dos anidridos. O anidrido fáltico, tetrahidroftáltico e ciclohexano possuem os respectivos pontos de fusão (em graus Celcius): 129-131, 98-102 e 32-34. O pico correspondente à fusão do anidrido CH não aparece porque a varredura deu-se início à uma temperatura de 40°C.

As referentes entalpias totais e  $T_{\min}$  encontram-se na tabela 4.

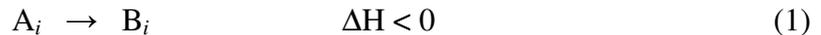
**Tabela 4.** Entalpia total e  $T_{\min}$  experimentais para cura do EME com diferentes anidridos

Anidrido	$\Phi$ (°C/min)	$\Delta H$ (J/g)	$T_{\min}$ (°C)
PA	5	184,5	184,1
	10	185,8	200,6
	15	185,6	216,1
		< $\Delta H = 185,3 \pm 0,8$ >	
THPA	5	233,8	211,9
	10	228,5	220,0
	20	236,8	247,1
		< $\Delta H = 233,0 \pm 4,0$ >	
CH	5	248,3	194,4
	10	247,9	207,9
	20	262,9	224,3
		< $\Delta H = 253,0 \pm 4,0$ >	

Como pode-se perceber há uma diferença significativa entre as entalpias totais da reação de cura com os diferentes anidridos. Este comportamento pode ser explicado pelo fato destes anidridos apresentarem diferentes estruturas. O caráter do agrupamento cíclico dos anidridos é um fator que se mostrou diferencial nas entalpias de reação, sendo a maior entalpia dada pelo anidrido com caráter mais alifático, o CH. Já o caráter aromático do anidrido PA fez com a reação ocorresse num valor menor de  $\Delta H$ .

## 2 AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DA REAÇÃO DE CURA

A reação de reticulação ocorre com liberação de calor, que pode ser visualizado através do pico exotérmico em um termograma de DSC. Quando a amostra é submetida a um programa de aquecimento, diz-se que ocorreu uma conversão, que pode ser representada como:



onde  $A_i$  são os reagentes (antes da conversão),  $B_i$ , após a conversão e  $\Delta H$  é o calor da reação a pressão constante.

A velocidade é medida pela diminuição da concentração de reagentes ou pelo aumento da concentração dos produtos e o coeficiente  $k$ , é função da temperatura conforme a equação de Arrhenius:

$$k = A e^{-\left(\frac{E}{RT}\right)} \quad (2)$$

Ou:

$$\ln k = \ln A - (E / RT) \quad (3)$$

onde  $E$  é a energia de ativação,  $R$  é a constante universal dos gases,  $T$  é a temperatura absoluta,  $A$  é o fator pré-exponencial, o qual descreve a frequência total das colisões entre as moléculas ou a frequência das tentativas de superar a barreira energética do processo e o termo exponencial expressa a probabilidade dessas tentativas resultarem na formação de produtos<sup>(14)</sup>.

Os parâmetros cinéticos podem ser determinados tanto através de experimentos isotérmicos quanto através de experimentos não isotérmicos. Nos métodos não isotérmicos,

um programa de aquecimento é utilizado de maneira linear de modo que o tempo e a temperatura estejam relacionados da seguinte forma:  $\phi = dT/dt$ . Desta maneira, o estudo cinético pode ser acompanhado pela conversão ( $\alpha$ ), que pode estar relacionado com a evolução de calor a qual é monitorada e registrada pelo equipamento de DSC da seguinte maneira:

$$\alpha = \frac{H - H_0}{H_T - H_0} \quad (4)$$

onde H é a entalpia do sistema para um grau de conversão  $\alpha$  e a uma temperatura T,  $H_0$  é a entalpia do sistema antes da conversão ser iniciada e  $H_T$  é quando houve completa conversão. Esta relação mostra que o calor parcial liberado na reação é diretamente proporcional à extensão da mesma.

Os parâmetros cinéticos das reações do presente trabalho foram obtidos aplicando métodos de múltiplas taxas de varreduras, como Kissinger, Ozawa e Samios, bem como o método de varredura simples, o Barret.

Segundo Kissinger<sup>(15)</sup>, o cálculo de parâmetros cinéticos é feito tomando-se como base a seguinte relação:

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_{\min}^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{T_{\min}}\right) - \frac{E}{RT_{\min}} \quad (5)$$

onde  $\phi$  é a taxa de aquecimento,  $T_{\min}$  é a temperatura do pico, A é o fator pré-exponencial de Arrhenius, E é a energia de ativação e R é a constante universal dos gases. Essa equação pode ser associada a uma equação linear da forma  $y = ax + b$ , sendo, então,  $y = \ln(\phi/T_{\min}^2)$ ,  $a = -E/R$ ,  $x = 1/T_{\min}$  e  $b = \ln(AR/T_{\min})$ . A partir desta, pode-se obter o valor experimental da energia de ativação, fazendo-se o gráfico  $\ln(\phi/T_{\min}^2)$  versus  $x = 1/T_{\min}$ .

Pelo método de Ozawa<sup>(16)</sup>, obtém-se a energia de ativação (E) através da integração da seguinte equação:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{\frac{-E}{RT}} (1-\alpha)^n \quad (6)$$

Neste método, analogamente ao de Kissinger, o gráfico  $\ln\phi$  versus  $1/T_{\min}$  é gerado, para uma série de varreduras com diferentes velocidades de aquecimento. A inclinação de uma reta que passa por estes pontos é então dada por  $-E/R$ .

Samios e colaboradores<sup>(17)</sup> também introduziram um método para estimar os parâmetros cinéticos através dos termogramas produzidos via DSC para diferentes velocidades de aquecimento. Este método apresenta algumas vantagens em relação aos métodos descritos anteriormente:

- a) simplicidade inerente a todos os métodos de múltiplas varreduras, onde a determinação da  $T_{\min}$  para diferentes velocidades de aquecimento é o parâmetro principal desta avaliação;
- b) a exclusão de fontes de erro na determinação dos parâmetros como graus de conversão e ordem da reação eliminando, conseqüentemente, erros advindos da utilização de diferentes equipamentos;
- c) em relação aos métodos de Kissinger e Osawa, o método da Meia Largura possui a vantagem de não utilizar diretamente as velocidades de aquecimento nos cálculos de energia de ativação eliminando também a influência do equipamento neste parâmetro.

O método de Barret<sup>(18)</sup> é um método baseado em uma única varredura. Neste método, pressupõe-se uma ordem de reação 1, o que normalmente pode ser aplicado à reação entre uma resina epóxi e um anidrido. O coeficiente de velocidade definido para este método é:

$$k = \frac{dH / dt}{H_T - H} \quad (7)$$

O numerador da expressão corresponde à variação de entalpia dado pelo eixo das ordenadas do termograma obtido pelo DSC. A entalpia total é obtida integrando a curva exotérmica de cura e H é a entalpia parcial em um determinado tempo t a uma temperatura T. Sendo assim, a expressão pode ser rearranjada da seguinte maneira:

$$k = \frac{dH / dt}{H_T - (1 - \alpha)} \quad (8)$$

Ou,

$$\ln k = \ln \left( \frac{dH}{dt} \frac{1}{H_T} \right) - \ln(1 - \alpha) \quad (9)$$

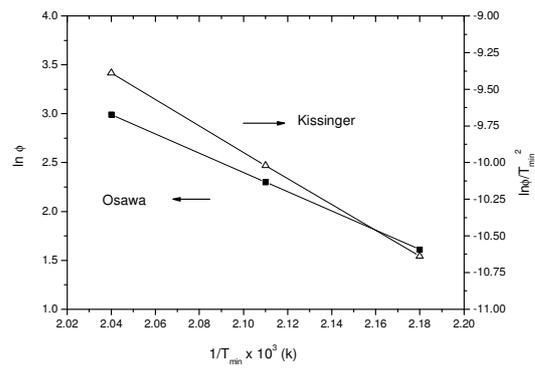
O que também corresponde à uma equação da reta, onde  $y = \ln k$  e  $x = 1/T$ .

Todos os métodos utilizados neste trabalho, bem como as grandezas que podem ser obtidas dos mesmos encontram-se na tabela 5.

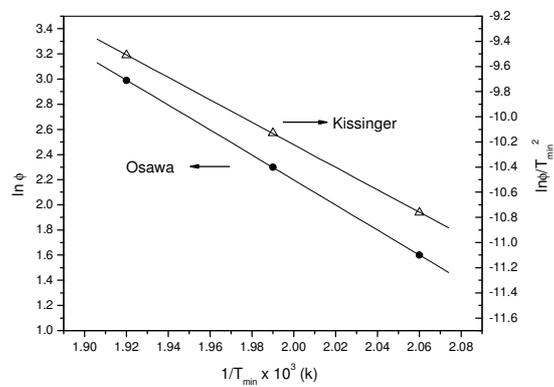
**Tabela 5.** Parâmetros plotados na ordenada e abscissa, bem como a inclinação e intercepto para os diferentes métodos lineares

Método	y	x	Inclinação	Intercepto
Kissinger	$\ln [\phi/(T_{\min})^2]$	$1/T_{\min}$	- E/R	-
Ozawa	$\ln \phi$	$1/T_{\min}$	- E/R	-
Samios	$\ln (t_{1/2})$	$1/T_{\min}$	E/R	-
Barret	$\ln k$	$1/T$	- E/R	$\ln A$

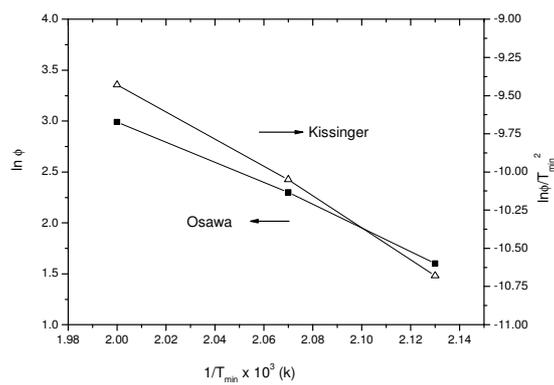
As curvas referentes ao método de Kissinger e Ozawa encontram-se abaixo:



**Figura 8.** Método de Kissinger e Osawa para o sistema EME/PA/2-MI

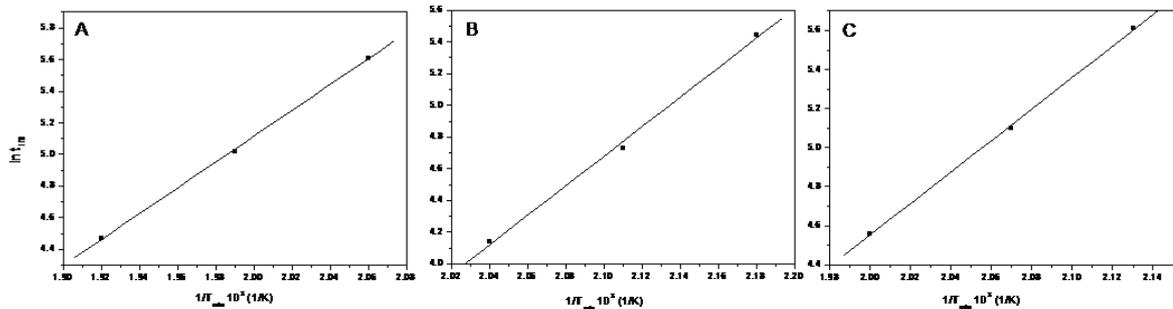


**Figura 9.** Método de Kissinger e Osawa para o sistema EME/THPA/2-MI



**Figura 10.** Método de Kissinger e Osawa para o sistema EME/CH/2-MI

Os resultados obtidos utilizando o método de meia largura (Samios) encontram-se na figura 11.



**Figura 11.** Gráficos obtidos através do método de Samios para os sistemas: A) EME/THPA/2-MI, B) EME/PA/2-MI e C) EME/CH/2-MI

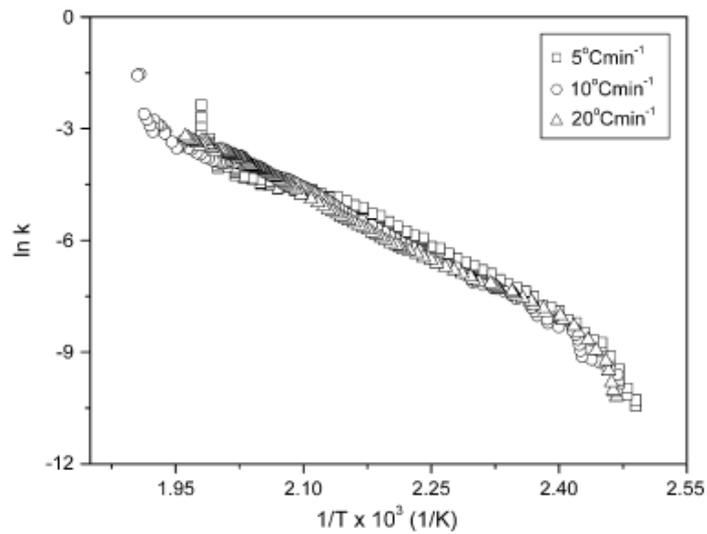
Os valores obtidos através dos diferentes métodos encontram-se na tabela 6.

**Tabela 6.** Energias de ativação da reação de cura do EME com diferentes anidridos

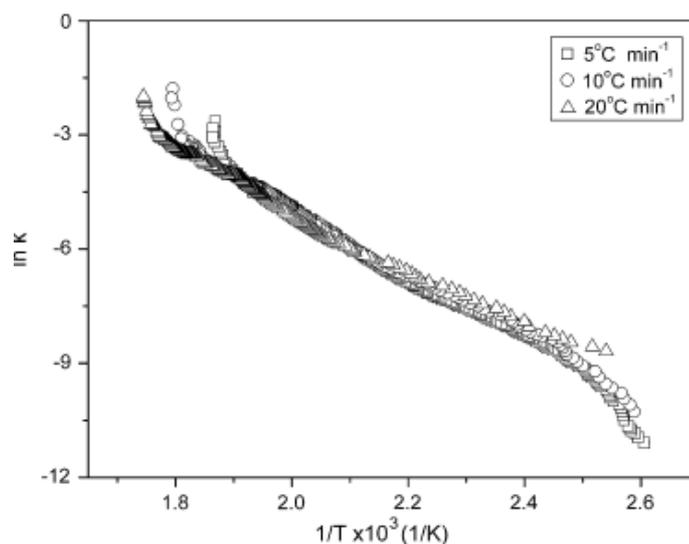
Anidrido	E (KJ/mol)	E (KJ/mol)	E (KJ/mol)
	Kissinger	Ozawa	Samios
PA	74,2	81,9	67,7
THPA	74,1	76,6	77,1
CH	79,7	82,5	67,0

A diferença na energia de ativação média obtida através dos três métodos é relativamente pequena e pode ser atribuída às limitações destes métodos, uma vez que não se considera a evolução tempo/temperatura de maneira adequada. A fim de contornar este

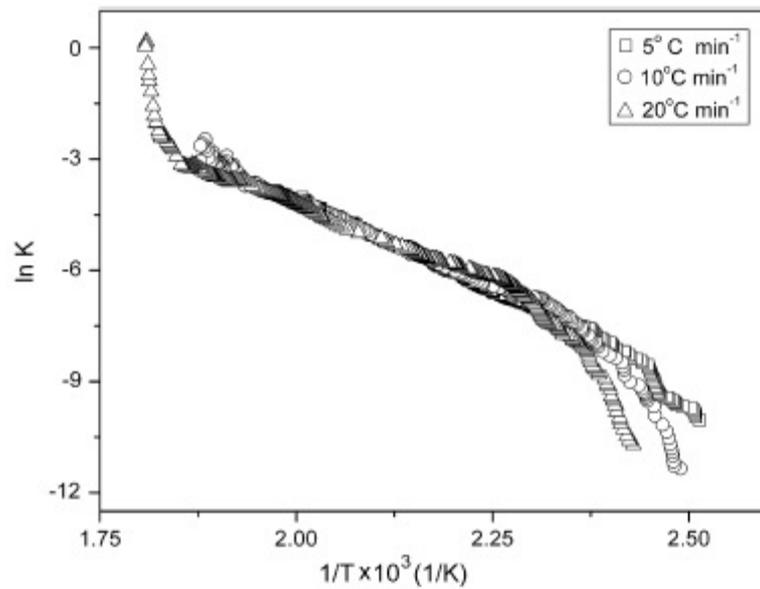
problema, usa-se o clássico método de Barret, que mostra de maneira mais detalhada a evolução térmica da reação de cura. As figuras 12, 13 e 14 mostram a dependência linear do fator  $k$  (Eq. 7) com o inverso da temperatura, sendo possível assim determinar através da inclinação da curva a energia de ativação, e através do intercepto com o eixo das ordenadas, o fator pré-exponencial.



**Figura 12.** Método de Barret para a reação de cura do EME com anidrido PA nas taxas de aquecimento de 5, 10 e 20°C/min



**Figura 13.** Método de Barret para a reação de cura do EME com anidrido THPA nas taxas de aquecimento de 5, 10 e 20°C/min



**Figura 14.** Método de Barret para a reação de cura do EME com anidrido CH nas taxas de aquecimento de 5, 10 e 20°C/min

Pode-se perceber que para todas as taxas de aquecimento há uma região de sobreposição das curvas na parte central. É esta região a considerada para o cálculo da energia de ativação e fator pré-exponencial, uma vez que as extremidades referem-se ao início e fim do processo de acoplamento cruzado que ocorre durante a cura. As energias de ativação médias e o valor de  $\ln A$  encontram-se na tabela 13.

**Tabela 13.** Energias de ativação e logaritmo natural do fator pré-exponencial utilizando o método de Barret

	$\phi = 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$		$\phi = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$		$\phi = 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$		Valores médios	
	E (KJ/mol)	$\ln A$	E (KJ/mol)	$\ln A$	E (KJ/mol)	$\ln A$	E (KJ/mol)	$\ln A$
PA	83,2	18,9	97,4	19,8	101,0	20,8	$93,7 \pm 7,0$	19,8
THPA	75,8	13,4	71,5	12,3	68,1	11,5	$71,8 \pm 4,0$	12,4
CH	81,7	15,6	80,1	15,2	65,7	11,7	$75,8 \pm 9,0$	14,2

O fato da maior energia de ativação ser da reação de cura com o anidrido ftálico pode estar relacionado com a estrutura molecular do mesmo. A cura do óleo de linhaça epoxidado curado com anidrido tetrahidroftálico, na presença de 2-MI, foi estudado por Boquillon *et al*<sup>(18)</sup>. Quando compara-se os resultados relativos à cura do óleo epoxidado e do biodiesel epoxidado, os valores de energia de ativação são semelhantes (181 a 323 J/g). Entretanto, comparando os resultados da cura do ponto de vista cinético e termodinâmico, a cura deste sistema mostra-se termodinamicamente equivalente, mas cineticamente a cura de metil ésteres é favorecida cineticamente (menores valores de energia de ativação).

## CONCLUSÃO

O intuito principal deste trabalho foi avaliar as características cinéticas, e também termodinâmicas, de alguns destes materiais a fim de se avaliar a sua viabilidade de aplicação nas mais diversas áreas.

Os processos de cura foram avaliados através calorimetria exploratória diferencial não-isotérmica (DSC), sendo avaliada a melhor relação molar para uma dada reação de cura. Os valores obtidos experimentalmente para as entalpias através da técnica de DSC sugerem que a melhor estequiometria da reação de cura é aquela cuja composição molar se dá com 1 mol de EME e 2 mols de anidrido.

As energias de ativação para as reações de cura foram determinadas através dos métodos de Kissinger, Ozawa e Samios mostrando uma boa concordância entre si devido à limitação do método. Tal limitação é menos acentuada utilizando o método de Barret, o qual leva em conta a variação diferencial de calor e tempo, sendo possível desta maneira, obter resultados mais confiáveis, pois pode-se ver o que ocorre em cada parte diferencial de tempo e não através de uma média como é feito nos outros métodos.

De uma maneira geral, os valores encontrados para os parâmetros cinéticos encontram-se de acordo com a literatura, mas pode-se observar que a reação de cura do biodiesel epoxidado leva uma vantagem cinética em relação à cura do óleo epoxidado apesar de ambas reações apresentarem praticamente o mesmo comportamento termodinâmico. Tal vantagem pode ser muito útil na hora de se decidir que tipo de resina irá se utilizar na reação de cura. Sendo necessário uma energia menor para que a mesma reação aconteça, é economicamente mais viável utilizar o biodiesel.

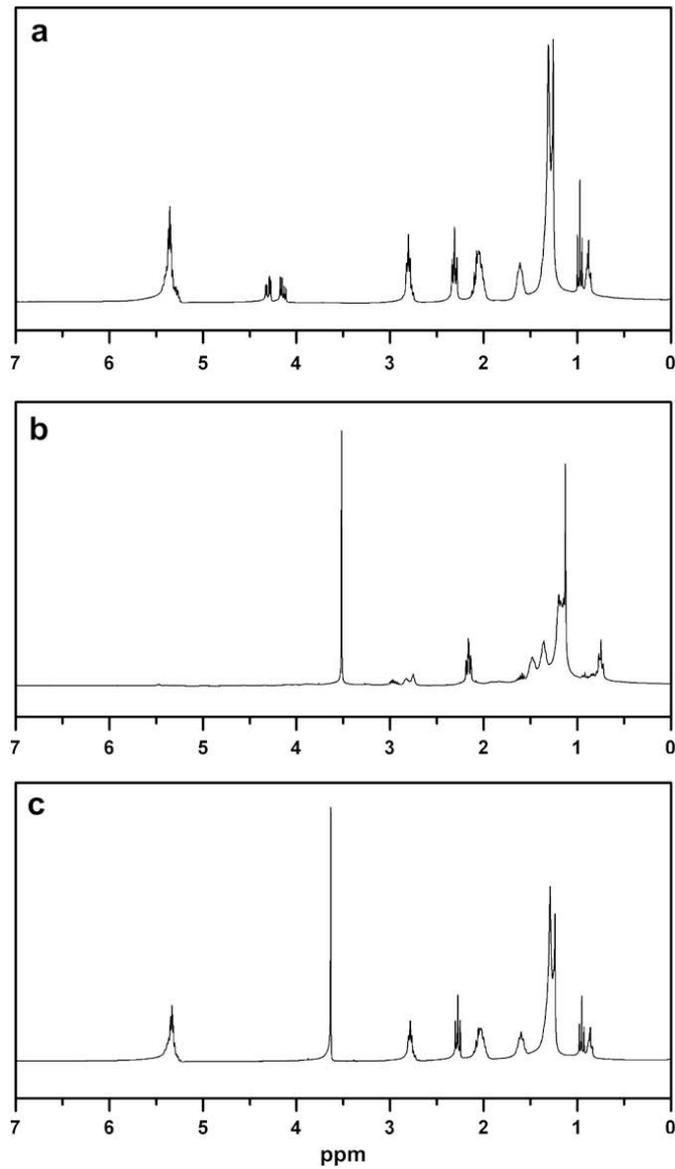
## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Güner, F. S.; Yagci, Y.; Erciyes, A. T. *Progress in Polymer Science* **31** (2006) 633
2. Mills, J.S.; White R.; *Oils and fats, in The Organic Chemistry of Museum Objects* Ed. Butterworth and Heinemann; Oxford: **1994**; pp. 31–33
3. Dmytryshyn, S. L.; Dalai, A. K.; Chaudhari, S. T .; Mishra, H. K ., Reaney, M. J. ; *Bioresource Technology* **92** (2004) 55
4. Lang, X., Dalai, A. K., Bakhshi, N. N., Reaney, M. J., Hertz, P. B.; *Bioresource Technology* **80** (2001) 53
5. Murugesan, A., Umarani, C., Sabramanian, R., Nedunchezian, N.; *Renewable & Sustainable Energy Rewiews* **13** (2009) 653
6. Gregório, J.R., Gerbase, A. E., Martinelli, M., Jacobi, M. A. M., Freitas, L. L., Von Holleben, M. L. A., Marcico, P. D., *Macromolecular Rapid Communications* **21** (2000) 401
7. May, C. A., *Epoxy Resins: Chemistry and Technology* Ed. Marcel Dekker Inc.; New York: **1988**; pp. 10
8. Goud, V. V., Patwardhan, A. V., Dinda, S., Pradhan, N. C., *Chemical Engineering Science* **62** (2007) 4065
9. Omrani, A., Simon, L. C., Rostami, A. A., Ghaemi, M.; *European Polymer Journal* **44** (2008) 769
10. Karayannidou, E. G., Achilias, D. S., Sideridou, I. D.; *European Polymer Journal* **42** (2006) 3311
11. Ho, T. H., Leu, T. S., Sun, Y. M., Shieh, J. Y.; *Polymer Degradation and Stability* **91** (2006) 2347
12. Rosu, D., Cascaval, C. N., Mustata, F., Ciobanu, C.; *Thermochimica Acta* **383** (2002) 119
13. Brown, M. E.; *Introduction to Thermal Analysis*; Ed: Chapman and Hall; London: **1988**
14. Sestàk, J. *Journal of Thermal Analysis*, **16** (1979) 503
15. Kissinger, H. E. *Analytical Chemistry* **29** (1957) 1702
16. Ozawa, T. A. *Bulletin of Chemical Society of Japan* **38** (1965) 1881
17. De Miranda, M., I. G., Bica, C. I. D., Samios D.; *Polymer* **38** (1997) 4843
18. Boquillon, N., Fringant, C., *Polymer* **41** (2000) 8603

19. Castiglia SRV, Fioretto D, Verdini L, Samios, D., *Journal of Polymer Science – Part B*; **39** (2001) 1326
20. Samios D, Castiglia S, Da Silveira NP, Stassen H., *Journal of Polymer Science – Part B*; **33** (1995) 1857

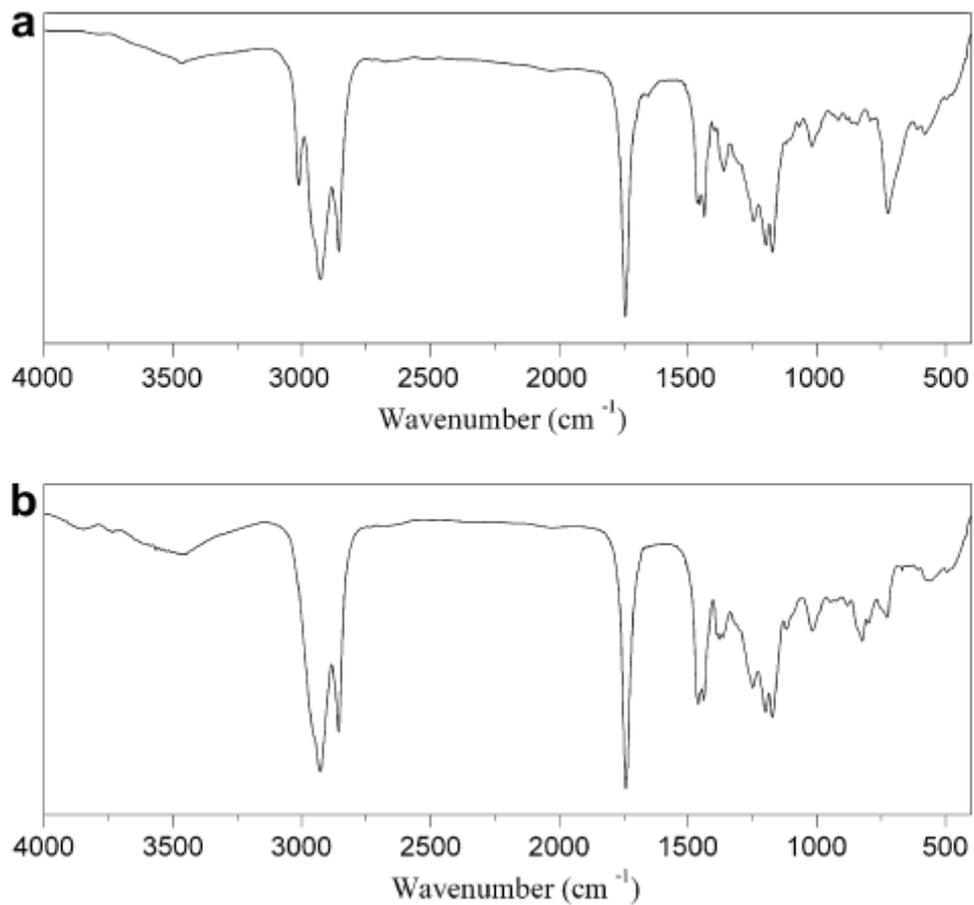
## ANEXOS

## ANEXO A



Espectro de  $^1\text{H}$  NMR em A é referente ao óleo de linhaça. A completa transesterificação do óleo à metil éster é confirmada pelo desaparecimento do pico em 5,4 ppm em B. C refere-se ao metil éster já epoxidado.

## ANEXO B



A figura A mostra um espectro de FT-IR do metil éster do óleo de linhaça. A banda em  $3010\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento C-H do C=C-H e a banda em  $1745\text{ cm}^{-1}$  é associada com estiramentos do tipo C-O de éster. A conversão de metil éster em epóxido foi confirmada pelo desaparecimento da banda em  $3010\text{ cm}^{-1}$  (Fig. B) e pelo aparecimento de duas bandas em  $825\text{ cm}^{-1}$  e  $845\text{ cm}^{-1}$  que indicam a presença de anéis oxirânicos.