

ESTUDO DA REAÇÃO ENTRE RESINA EPÓXI E POLIALQUILENO GLICÓIS

Thiago Vinicius Alonso*, Reinaldo Giudici

Universidade de São Paulo - Escola Politécnica - Dep. de Engenharia Química, Av. Prof. Luciano Gulaberto, trav. 3, No. 380 - Cidade Universitária, CEP 05508-010, São Paulo - SP
(thiagovalonso@gmail.com)

Resumo - A reação entre resina epóxi e polialquileno glicóis gera um aduto de elevada massa molar que pode ter aplicações em diferentes segmentos, entre eles como desemulsificante de petróleo. O presente trabalho avaliou a formação destes adutos considerando um delineamento experimental de resolução III onde as variáveis de controle foram temperatura, velocidade de agitação do meio reacional, velocidade de adição de resina epóxi, concentração de catalisador e relação molar entre a resina epóxi e o polialquileno glicol. Ao total 11 produtos foram obtidos considerando que o ponto central foi triplicado para avaliação do erro experimental. Com um bom nível de confiabilidade estatística pode-se dizer que a massa molar ponderal média é influenciada principalmente pelo teor de catalisador, seguido por temperatura e proporção molar entre resina epóxi e polialquileno glicol nesta ordem de importância.

Palavras-chave: Resinas Epóxi; Delineamento Experimental; Polialquileno Glicóis; Caracterização Analítica

Introdução

A reação entre resinas epóxi e polialquileno glicóis gera um aduto de elevada massa molar que pode ter aplicações em diferentes segmentos, tais como polímeros usados na composição base de fluidos de têmpera, viscosificantes para lubrificantes e desemulsificantes de petróleo. [1] A literatura sugere também que este tipo de polímero pode produzir produtos com características adequadas para uso com agentes antiespumantes (controladores de espuma) e emulsificantes entre outros. [2]

A química envolvendo a reação de polialquileno glicóis já é bem conhecida e basicamente envolve um iniciador como um álcool ou uma amina primária ou secundária sendo reagido com óxidos que possuem o grupo epóxi em sua composição. Particularmente, são mais utilizados os óxidos de etileno (EO), óxido de propileno (PO) e óxido de butileno (BO). A reação ocorre a aproximadamente 120 °C – 180 °C e o catalisador utilizado é hidróxido de potássio (KOH) disperso em solução aquosa. [3]

Esta reação pode prosseguir com outros compostos químicos que contenham o grupo epóxi em sua composição. Resinas epóxi tais como aquelas que são geradas por policondensação entre bisfenol A e epícloridrina podem permitir a reação entre o grupo hidroxila do polialquileno glicol com o grupo epóxi gerando um aduto de elevada massa molar. A reação geralmente se dá com a resina epóxi sendo diluída em um solvente hidrocarboneto sem a presença de grupos funcionais reativos, tais como xileno ou parafinas, a fim de se reduzir a elevada viscosidade da resina epóxi original.

A principal aplicação comercial deste tipo de produto seria para a produção de agentes desemulsificantes de petróleo. O desempenho com respeito a ação desemulsificante esta bem descrita em várias patentes. [4]

Os polímeros vastamente utilizados como desemulsificantes na indústria de petróleo podem ser considerados como surfactantes também, pois possuem atividade superficial. Essas macromoléculas apresentam atividade surfactante, uma vez que o bloco de óxido de etileno apresenta caráter hidrofílico predominante e interage preferencialmente com as moléculas de água, enquanto o bloco de óxido de propileno apresenta caráter lipofílico dominante. Os desemulsificantes comerciais são normalmente formulados a partir da mistura das bases desemulsificante, dispersa em solventes orgânicos, usualmente xileno e alcoóis. Normalmente, é requerida uma formulação específica de desemulsificante para o tratamento de cada petróleo pois a composição química do petróleo é consideravelmente diferente para cada campo produtor. [5]

O presente trabalho avaliou a formação de adutos produzidos pela reação entre resina epóxi e polialquileno glicóis, em função da temperatura, velocidade de agitação do meio reacional, velocidade de adição de resina epóxi, concentração de catalisador e relação molar entre a resina epóxi e o polialquileno glicol.

Parte Experimental

Foi realizado um delineamento experimental fatorial fracionado de dois níveis $2_{III}^{(6-3)}$ e de resolução III para elucidar quais eram as variáveis de controle consideradas que possuem maior influência na alteração das propriedades do aduto polialquileno glicol / epóxi formado.

Os seguintes materiais foram usados nos ensaios:

12° Congresso Brasileiro de Polímeros (12°CBPol)

- (1) Polialquilen glicol, comercial, fabricado pela Dow Química, homopolímero de óxido de propileno iniciado com mono propileno glicol, de funcionalidade $f = 2$ com massa molar média ao redor de 2000 g/mol.
- (2) Resina Epóxi difuncional, fabricada pela Dow Química, com valor de EEW médio ao redor de 185 g/mol, diluída em xileno a 20% de concentração. A resina é baseada em diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA).
- (3) Hidróxido de potássio em solução aquosa a 50%, utilizado como catalisador, fabricado pela Sigma-Aldrich.
- (4) Ácido Acético Glacial puro, fabricado pela Sigma-Aldrich, usado como neutralizante do catalisador na parte final da reação.
- (5) Gás nitrogênio, fornecido pela Air Liquide, usado como gás inerte no reator para evitar a oxidação dos reagentes com o oxigênio do ar.

As variáveis consideradas independentes e de controle foram as seguintes:

- (X1) Temperatura da reação: Os limites de temperatura da reação foram definidos de acordo com os valores encontrados na literatura.
- (X2) Velocidade de agitação: O incremento da velocidade de agitação pode dispersar melhor os reagentes e o catalisador promovendo maior conversão da reação com menor teor de resina epóxi residual final.
- (X3) Teor de catalisador: Níveis de catalisadores baixos promovem baixa conversão em adutos de acordo com a literatura e altos níveis podem promover a reticulação.
- (X4) Velocidade de adição de resina epóxi: Foi observado em produções industriais que uma velocidade muito elevada de adição de resina epóxi poderia gelificar o produto formado.
- (X5) Tempo de Digestão: Elevados tempos de digestão foram relatados em processos industriais como causadores do efeito de gelificação.
- (X6) Relação molar entre polialquilen glicol e resina epóxi: Uma proporção molar menor de PAG com relação à resina epóxi pode promover a formação de ramificação nos primeiros adutos gerados por conta da reação possível nos sítios de hidroxila secundária.

As reações de formação dos adutos foram realizadas em um reator de vidro constituído de um balão cilíndrico com cinco bocas, de volume total 2 litros. Em uma das bocas estava conectada uma mangueira com nitrogênio para inertizar o sistema. Outra boca era usada para inserir um termopar que estava acoplado ao módulo de controle de temperatura “Contemp”, usado para acompanhar a temperatura do meio reacional. Nas outras duas bocas, estavam acopladas as mangueiras de injeção de resina epóxi que estavam interligadas a seringas de vazão controlada. Em uma boca estava conectada uma seringa de 100 mL de volume e em outra estava conectada duas seringas de 50 mL cada uma. A boca central foi usada para o eixo do agitador mecânico, com rotação também controlada, operando entre 300 e 600 rpm. O aquecimento do reator foi feito por uma manta térmica localizada no fundo do reator e controlada pelo controlador Contemp. A temperatura foi mantida constante ao longo da reação, monitorando a temperatura visualmente e acionando um sistema de ar comprimido para refrigeração do reator. Um esquema do reator usado esta descrito na Figura 1.

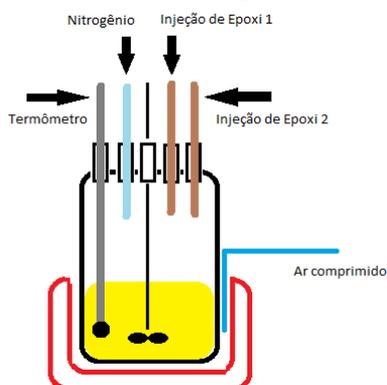


Fig 1 - Esquema do reator utilizado para a formação dos adutos

As respostas utilizadas para análise dos resultados do planejamento experimental foram:

- (Y1) Conversão: Corresponde à fração de resina epóxi convertida em aduto após a reação química. O valor exato da conversão em cada experimento foi determinado por ressonância magnética nuclear de carbono 13 (RMN ¹³C).
- (Y2) Mn: massa molar numérica média, determinada por cromatografia de permeação em gel (GPC).
- (Y3) Mw: massa molar ponderal média, determinada por GPC. Polímeros que possuem frações ainda que em pouca quantidade de elementos de maior massa molar tendem a ter maior Mw e alto nível de polidispersidade.

A distribuição de massas molares das amostras foi determinada por meio de SEC/GPC (cromatografia de exclusão de tamanho/cromatografia de permeação em gel). As amostras foram preparadas pesando 150 ± 20 mg dos produtos sintetizados em um frasco de 20 mL onde foi adicionado 10 mL de tetrahidrofurano (THF) (grau HPLC, Labskan). O

sistema de GPC foi calibrado usando padrões de poliestireno com distribuição de massas molares estreita. As massas molares são calculadas como uma indicação da verdadeira massa molar dos polímeros já que uma determinação precisa só poderia ser realizada se o sistema fosse calibrado com padrões certificados do mesmo tipo que da amostra a ser analisada.

Os experimentos de ressonância magnética nuclear foram realizados à temperatura ambiente em um espectrômetro Bruker AVANCE 400 MHz, equipado com uma sonda “Broadband Observe” (BBO) de 10 milímetros. Soluções homogêneas foram preparadas por dissolução de 3g de amostra em 1,2 mL de uma solução de acetilacetato de cromo (III) $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$ a 0,025 mol/L de concentração em Acetona-D6, utilizando tubos de RMN de 10mm. $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$ foi adicionado como um agente de relaxamento para o espectro de ^{13}C quantitativo.

Resultados e Discussão

Na Tabela 1 está descrita a característica de produção de cada produto assim como os valores encontrados para as variáveis de resposta do planejamento experimental. A análise dos resultados do delineamento foi executada usando o software estatístico JMP® para avaliação dos efeitos estatisticamente significativos, modelagem empírica e análise de variância.

Tabela 1 – Variáveis não codificadas e respostas obtidas para análise no JMP®

	X1	X2	X3	X4	X5	X6	Y1	Y2	Y3
Nome do produto	Temperatura (°C)	Taxa de Agitação (rpm)	KOH (%)	Taxa de adição de epoxi (mL/min)	Tempo de digestão (min)	Massa de epoxi (g)	Conversão (%)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)
EXP 6	130	600	0,1	2	60	185	85,0	2.800	15.900
EXP 8	110	300	0,35	6	60	185	87,0	2.900	14.400
EXP 2	110	300	0,1	2	90	277,5	42,0	1.200	5.500
EXP 5	130	300	0,35	2	60	277,5	100,0	3.100	203.400
EXP 9	130	300	0,1	6	90	185	74,0	2.300	9.900
EXP 4	110	600	0,35	2	90	185	98,0	3.500	27.700
EXP 3	110	600	0,1	6	60	277,5	34,0	1.100	3.800
EXP 11	130	600	0,35	6	90	277,5	100,0	3.400	262.800
EXP 1	120	450	0,22 5	4	75	231,25	94,0	3.500	21.700
EXP 7	120	450	0,22 5	4	75	231,25	95,0	3.500	31.500
EXP 10	120	450	0,22 5	4	75	231,25	94,0	3.400	28.500

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados da estimativa de cada um dos efeitos e os coeficientes calculados. Para cada modelo encontrado, se obtêm o valor correspondente do coeficiente de correlação (R^2) do ajuste. O intervalo de confiança definido pelo programa é de 95%, o que significa que se *p-value* é inferior a 0,05 o efeito em questão é significativo no intervalo de confiança em questão.

De acordo com os resultados obtidos, nota-se que o efeito de X3 referente à concentração de catalisador com respeito a conversão, possui grande significância assim como o efeito de X1 que apesar de possuir valor-p superior a 0,05 detém relativa significância comparado às outras variáveis.

Os efeitos dos fatores com respeito à massa molar numérica média não apresentaram grande significância sendo o efeito de X3 o mais impactante, ainda assim com *p-value* superior a 0,05.

Com relação à resposta Y3 referente à massa molar ponderal média, houve significância elevada para os efeitos X1 (temperatura), X3 (concentração do catalisador) e X6 (proporção molar entre resina epóxi e polialquilenol glicol) os mais impactantes, respectivamente.

Pelos resultados obtidos, o modelo para Y3 apresenta elevada significância ao redor de 95% de confiabilidade, seguido pelo modelo para Y1 que explica o fenômeno com 82.2% de confiabilidade. O modelo estatístico para Y2 foi o que apresentou o menor nível de significância com apenas 57% de confiabilidade. Basicamente o modelo Y3 é muito mais significativo que simplesmente o valor da média pura obtida entre os resultados.

Tabela 2 – Estimativa dos Efeitos e Coeficientes dos modelos para as variáveis estudadas

	Y1			Y2			Y3		
	Conversão (%)			Mn (g/mol)			Mw (g/mol)		
	Efeito	Coeficiente ¹	p-value	Efeito	Coeficiente ¹	p-value	Efeito	Coeficiente ¹	p-value
Intercepto		82,1	0,0000		2790,9	0,0000		56827,3	0,0000
X1	24,5	12,25	0,0948	725	362,5	0,2870	110150	55075	0,0210
X2	3,5	1,75	0,7531	325	162,5	0,6032	19250	9625	0,4927
X3	37,5	18,75	0,0345	1375	687,5	0,0917	118300	59150	0,0173
X4	7,5	-3,75	0,5138	-225	-112,5	0,7154	9600	4800	0,7236
X5	2,0	1,0	0,8565	125	62,5	0,8381	17100	8550	0,5387
X6	-17,0	-8,5	0,1928	-675	-337,5	0,3154	101900	50950	0,0258
R ²		0,88			0,76			0,95	

¹: coeficientes para variáveis codificadas entre -1 e +1

Tabela 3 – Análise de Variância para as respostas Y1, Y2 e Y3

	Y1				Y2				Y3			
	Conversão (%)				Mn (g/mol)				Mw (g/mol)			
	SS	MS	F	P-value	SS	MS	F	P-value	SS	MS	F	P-value
Modelo	4744	677,7	3,285	0,178	6098750	871250	1,388	0,431	7,489.10 ⁸	1,07.10 ¹⁰	8,763	0,051
Erro Total	618,9	206,3			1890340	630114			3,663.10 ⁹	1,22.10 ⁹		
C. total	5362,9				7989090				7,856.10 ⁸			

SS : Soma dos Quadrados MS: Média Quadrática F: Razão F

Conclusão

No presente estudo foram sintetizados alguns adutos entre resinas epóxi e polialquilenos glicóis com base em um planejamento de experimentos fatorial fracionado. Foi possível comprovar o efeito mais significativo das seguintes variáveis independentes: teor de catalisador (KOH), temperatura e relação molar entre resina epóxi e polialquilenos glicol como as mais influentes na distribuição de massas molares final e na taxa de conversão.

Com relevância estatística para os intervalos estudados, quanto maior o nível de KOH, maior a conversão e a massa molar ponderal média final. A temperatura também contribuiu positivamente para aumentar a conversão e a massa molar ponderal média final, enquanto uma maior relação molar entre resina epóxi e polialquilenos glicol contribuiu negativamente para a conversão e positivamente para a massa molar ponderal média.

Os modelos estatísticos empíricos produzidos são um bom indicativo para quantificar a importância dos fatores principais com relação às respostas estudadas, entretanto por se tratar de um delineamento fatorial de mínima resolução existem erros associados à aderência do modelo aos dados experimentais, tais como o *lack of fit*. Esse tipo de erro pode ser consideravelmente mais impactante que o erro puro devido à reprodutibilidade dos ensaios realizados.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq e CAPES.

Referências

1. G. E. Totten; C. E. Bates; N. A. Clinton; *Handbook of Quenchants and Quenching Technology*. ASM Int., 1993.
2. K. Haubennestel; U. Krappe; J. W. Boemmer, U.S. Patent 20060089426 A1, 2006; *Alcoxylated Epoxide - Amine Adducts and their use*.
3. G. C. Blytas; A. H. Hale, U.S. Patent 5 756 639, 1998; *Copolymerization of Polyetherpolyols with epoxy resins*.
4. G. C. Blytas; A. H. Hale, U.S. Patent 5 558 939, 1996; *Copolymerization of Polyetherpolyols with epoxy resins*.
5. T. Sun; L. Zang; Y. Wang; S. Zhao; B. Peng; M. Li; J. Yu, *Journal of Colloid and Interface Science*, v 255, p. 241-247, 2002.