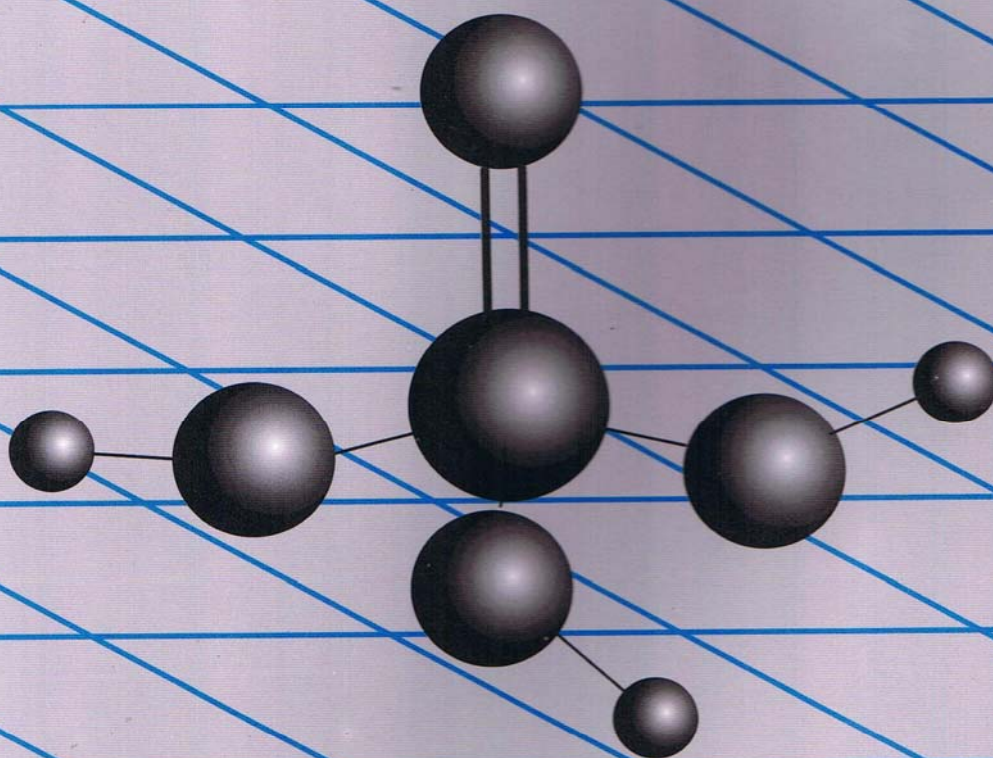


XI Encontro Galego-Portugués de Química

Ferrol, 26 a 28 de Novembro de 1997



Il. Colexio Oficial de Químicos de Galicia



Asociación Nacional de Químicos de Galicia



Sociedade Portuguesa de Química
Delegación de Porto

POLIMERIZAÇÃO DO β -PINENO COM DICLOROETILALUMÍNIO

Raquel P. F. Guiné^(a); José Almiro A. M. Castro^(b)

(a) Dep. Eng. Indústrias Agroalimentares, ESAV (Viseu); (b) Dep. Eng. Química, FCTUC (Coimbra)

Portugal é um país cujo clima e natureza do solo favorecem a implantação da floresta e de entre os recursos florestais nacionais é sem dúvida o pinhal o que assume maior importância. De entre as riquezas que o pinhal potencia distinguem-se as resinas naturais, matéria prima para a produção de resinas politerpénicas que combinam com os elastómeros para dar os adesivos e que por serem materiais não irritantes e não tóxicos são muito utilizados no fabrico de embalagens para alimentos.

Das resinas terpénicas a mais importante é a que resulta da polimerização do β -pineno, que é normalmente preparada a nível industrial com o catalisador Cloreto de Alumínio. A polimerização do β -pineno é muito rápida e de termicidade muito violenta, mesmo para valores da concentração de catalisador inferiores a 1%.

O $EtAlCl_2$, por ser insensível às impurezas, é catalisado por elas seja em que quantidade for, dando origem a um processo de iniciação rápido, eficiente e facilmente controlável. Por outro lado, enquanto que com o $AlCl_3$ a gama de temperaturas de polimerização favorável à produção de cadeias longas se situa entre -50°C e -10°C , com os Cloretos de Alquilalumínio essa gama situa-se entre $+10^\circ\text{C}$ e $+50^\circ\text{C}$, o que corresponde a temperaturas mais vantajosas em termos operacionais.

O trabalho realizado envolveu alguns ensaios de polimerização a diferentes temperaturas e são apresentados nos quadros seguintes resumos do procedimento experimental e dos resultados obtidos.

Quadro resumo do procedimento experimental

Preparação de reagentes	Faz-se a análise do "monómero", filtração e secagem em peneiro molecular. O catalisador é pesado dentro de uma câmara fechada e com atmosfera inerte de Azoto.
Reacção química	Esta fase é de entre todas a mais morosa e a mais complexa pois envolve o trabalho com uma grande quantidade de equipamento para manter sob controlo todas as variáveis do processo.
Extracção e lavagem	No dia seguinte ao ensaio a mistura reaccional encontra-se perfeitamente decantada. A fase aquosa é rejeitada e a fase orgânica é lavada primeiro com <i>HCl</i> 0,6% e depois com <i>NaOH</i> 1% e ácido cítrico 2% a 70°C. Fazem-se ainda duas lavagens com água destilada a 50 °C. Durante todas as operações de lavagem é injectado Azoto nas ampolas para evitar o contacto da resina com o Oxigénio atmosférico.
Filtração	A filtração com terra de diatomáceas é feita tantas vezes quanto necessário para que o aspecto da resina seja perfeitamente limpo. Também durante este processo se faz passar Azoto pela resina.
Destilação	A resina obtida é dividida em 2 partes iguais para destilar, segundo o mesmo processo, com e sem Iodo.
Análise e caracterização da resina	As resinas obtidas são analisadas em G.P.C., obtendo-se assim as curvas de distribuição de pesos moleculares. Para completar a caracterização das resinas é analisado o seu ponto de amolecimento e a sua cor Gardner.

Quadro resumo das condições operatórias e de resultados

Temperatura de polimerização (°C)	10		20		30	50	
Código da resina	R1a	R1b	R2a	R2b	R3	R4a	R4b
Tipo de destilação (com vapor e/ou com Iodo)	vapor	vapor Iodo	vapor	vapor Iodo	vapor	vapor	vapor Iodo
Índice de cor Gardner	1→2	2→1	4	4	2 ⁺	4	4
Temperatura de amolecimento (°C)	130,5	131	119	120	92,5	118	118,5
Peso molecular médio \overline{M}_n	2432	1500	1128	997	466	882	880

Os resultados conseguidos com o presente trabalho permitem encarar com algum optimismo a possível aplicação industrial deste catalisador, uma vez que conduz a resultados satisfatórios mesmo a temperaturas próximas da temperatura ambiente, o que é economicamente mais viável pois não envolve os enormes custos associados à operação a temperaturas negativas. Uma outra vantagem significativa que este catalisador apresenta é a sua imunidade ao teor de impurezas e ao nível de humidade do meio.

Bibliografia

- GOZENBACH, C. T.; JORDAN, M. A. & YUNIC, R. P. (1974) "Terpene Resins" in Encyclopedia of Polymer Science and Technology, vol 13, 575-596.
- KENNEDY, J. P. & SIRAVAM, S. (1973) "Olefin Polymerization and Copolymerization with Alquilaluminium-Initiator Systems. VIII. Initiation by Electrophilic Halogens" in J. Macromol. Sci-Chem, A7(4), 969-989
- ROBERTS, W. J. & DAY, A. D. (1950) "A Study of Polymerization of α and β pinene with Friedel-Crafts Type Catalysts", J. Am. Chem. Soc., 72, 1226-1230.