



XXII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 a 26 de Setembro de 2018
Hotel Maksoud Plaza
São Paulo – SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
27 a 28 de Setembro de 2018
USP
São Paulo – SP

SÍNTESE DE COPOLÍMERO À BASE DE ÓLEO DE MAMONA COM ESTIRENO POR POLIMERIZAÇÃO EM MASSA

MAIA D. L. H.¹, FERNANDES F. A. N.¹

¹ Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química

E-mail para contato: dayanne.lara@gmail.com; fabiano@ufc.br

RESUMO – *O maleato de óleo de mamona (MACO) foi preparado e utilizado como monômero para a síntese do copolímero MACO-St por polimerização em massa. O MACO foi obtido da reação entre óleo de mamona e anidrido maleico na presença de iniciador. A copolimerização do MACO com estireno (St) ocorreu via radicais livres. A temperatura, a razão molar St-MACO e as frações mássicas de iniciador foram as variáveis estudadas para a produção do copolímero. Os efeitos dessas variáveis sobre as massas molares médias (M_n e M_w) e o índice de polidispersidade (PDI) foram avaliados pela metodologia de superfície de resposta (MSR). Os valores de M_w para os copolímeros obtidos foram 15809-34534 g/mol, respectivamente. Os copolímeros MACO-St obtidos apresentam potencial para serem utilizados como adesivos e revestimento.*

1. INTRODUÇÃO

O interesse em desenvolver novos materiais poliméricos utilizando matérias-primas a partir de fontes biológicas tem aumentado com o objetivo de reduzir a dependência do uso de produtos químicos derivados do petróleo (Mosiewicki, Aranguren, 2016). O baixo custo, a alta disponibilidade, a versatilidade de modificações químicas e principalmente a biodegradabilidade dos óleos vegetais os tornam atraentes como precursores de polímeros (Alam et al., 2014).

A polimerização de óleos vegetais pode ocorrer diretamente em grupos funcionais que ocorrem naturalmente nas moléculas de triglicerídeos, tais como: ligações duplas, álcoois ou epóxidos (Espinosa, Meier, 2011). Também podem ser realizadas modificações químicas antes da polimerização com o objetivo de aumentar a complexidade e a reatividade dos óleos vegetais, dentre estas a reação de maleinização. Nesta reação ocorre a adição de um composto insaturado, o anidrido maleico, na insaturação presente na molécula do óleo produzindo óleos maleinizados ou maleatos de óleos (Vibhute et al., 2013).

Maleatos de óleos vegetais podem ser sintetizados e utilizados como monômeros para a síntese de novos polímeros. O uso de diferentes diluentes reativos (tais como estireno, viniltolueno e divinilbenzeno) na produção de resinas e de monômeros derivados de recursos



XXII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 a 26 de Setembro de 2018
Hotel Maksoud Plaza
São Paulo – SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
27 a 28 de Setembro de 2018
USP
São Paulo – SP

naturais possibilitam diversas aplicações. As propriedades físicas e mecânicas do sistema polimérico podem ser ajustadas pelo diluente reativo (Campanella et al., 2015).

Neste trabalho, o maleato de óleo de mamona (MACO) foi preparado e copolimerizado com estireno (St) para a produção do copolímero MACO-St. A copolimerização em massa foi iniciada por radicais livres. Os efeitos das condições operacionais: temperatura, estireno e iniciador sobre as massas molares médias e os índices de polidispersidade dos copolímeros obtidos foram avaliados pela metodologia de superfície de resposta (MSR).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Óleo de mamona (OLVEQ – Indústria e Comércio de Óleos Vegetais LTDA - Brasil) e anidrido maleico (Vetec – Brasil) foram utilizados para a produção do MACO (maleato de óleo de mamona). Peróxido de benzoíla (BPO), estireno 99% (St) e tetrahidrofurano 99,9% (THF) livre de inibidor, para HPLC, foram obtidos da Sigma-Aldrich.

2.1. Procedimento Experimental

Inicialmente, o maleato de óleo de mamona (MACO) foi produzido na razão molar de óleo de mamona/anidrido maleico fixa de 1:1. O óleo de mamona (0,16 mol–150 g), o anidrido maleico (0,16 mol–15 g) e o peróxido de benzoíla (0,010% p/p) foram misturados à temperatura ambiente (25 °C) e introduzidos no reator. As reações ocorreram sob aquecimento (120°C) e agitação magnética durante 3 horas. O sistema de batelada foi realizado em um reator químico (Metalquim – Brasil). Estas condições operacionais foram obtidas em trabalho anterior (Maia et al., 2018).

Um planejamento fatorial 2^3 foi proposto (Tabela 1) para analisar os efeitos de três variáveis operacionais: temperatura, razão molar estireno/MACO e fração mássica de BPO na produção dos copolímeros MACO-St. As reações foram conduzidas por 3 horas em um banho de aquecimento à seco, num bloco digestor TE 005/50-04 (Tecnal - Brasil) com controlador de temperatura digital. A metodologia de superfície de resposta (MSR) no programa computacional STATISTICA 10.0 foi utilizada para analisar os efeitos das variáveis: temperatura, razão molar St/MACO e fração mássica de BPO na produção do copolímero.

2.2. Análise das Amostras

Os pesos moleculares dos copolímeros MACO-St foram determinados por cromatografia de permeação em gel (GPC) utilizando um cromatógrafo líquido de alta eficiência da marca Varian equipado com um detector de índice de refração (IR) Pro Star 355 Varian, um injetor Rheodyne e uma coluna TSK gel G2500HHR 30cmx7,88mmID, 5µm. O THF foi utilizado como solvente. As análises foram realizadas utilizando a vazão de 1 mL/min e a temperatura da coluna 30 °C.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As massas molares médias: numérica (M_n) e ponderal (M_w) e os índices de polidispersividade (PDI) dos copolímeros MACO-St (Tabela 1) foram determinados a partir das curvas obtidas no GPC para cada resina e da curva de padronização de poliestireno (PS).



XXII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 a 26 de Setembro de 2018
Hotel Maksoud Plaza
São Paulo – SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
27 a 28 de Setembro de 2018
USP
São Paulo – SP

Tabela 1 – Resultados obtidos para as massas molares médias numérica (M_n) e ponderal (M_w) e para o índice de polidispersividade (PDI) dos copolímeros MACO-St.

Ensaio	Razão molar St/MACO	T (°C)	BPO (wt%)	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	PDI
1	2:1	100	0,10	3920	15809	4,0
2	2:1	140	0,10	10605	25329	2,4
3	4:1	100	0,10	4122	16330	4,0
4	4:1	140	0,10	8578	23433	2,7
5	2:1	100	0,20	11567	25396	2,2
6	2:1	140	0,20	12573	32997	2,6
7	4:1	100	0,20	11167	25787	2,3
8	4:1	140	0,20	17041	34534	2,0
9 (C)	3:1	120	0,15	9574	33865	3,5
10(C)	3:1	120	0,15	10484	34257	3,3

Os resultados obtidos sugerem que foram produzidos copolímeros MACO-St com elevada polidispersidade, o que indica que se tem uma larga curva de distribuição de cadeias. Comparado com o MACO (M_n e M_w : 2220 e 4614 g/mol, respectivamente) os produtos obtidos possuem massas molares médias bem maiores, indicando que os produtos são compostos por vários monômeros, oligômeros ou mesmo polímeros.

Pode-se notar da Tabela 1 que a elevação da temperatura de 100 °C para 140 °C propiciou o aumento das massas molares médias (M_n e M_w) dos copolímeros MACO-St. Observa-se que o aumento de temperatura tende a diminuir o PDI. Esse comportamento pode estar relacionado com o aumento da taxa de propagação, permitindo que um número maior de monômeros seja introduzido favorecendo a formação de cadeias poliméricas de maior peso molecular. Além disso, o aumento da temperatura propicia um maior grau de mobilidade das cadeias carbônicas, intensificando a colisão entre as cadeias favorecendo a polimerização.

Para os polímeros sintetizados à 100°C pequenas variações das massas molares médias e de PDI foram observadas ao aumentar a razão molar St/MACO de 2:1-4:1 nos ensaios 1, 3, 5 e 7. Já nos ensaios à 140°C, verifica-se que a maior razão molar St/MACO (4:1) na reação varia as massas molares médias de acordo com a quantidade de iniciador utilizada. O estireno (104,15 g/mol) possui um peso molecular muito menor comparado ao maleato de óleo de mamona (2220 g/mol) e com isso uma maior mobilidade na taxa de polimerização.

Já a influência da fração mássica do iniciador peróxido de benzoíla (BPO) pode ser evidenciada em todos os ensaios. Houve uma elevação do peso molecular e um estreitamento na polidispersão do polímero à medida que se aumentou a fração mássica do BPO de 0,1%

para 0,2%. Isso ocorre pois o aumento da concentração de radicais livres no meio favorece a taxa de propagação ser maior do que a soma de todas as reações de terminações.

As curvas de respostas para as massas molares médias (M_n e M_w) e para o PDI dos copolímeros em função da temperatura e da fração mássica de BPO estão exibidas na Figura 1. A concentração de St não foi estatisticamente significativa em nenhuma das variáveis respostas, assim suas curvas não foram exibidas. Observa-se que as massas molares médias aumentam e os PDIs diminuem com a elevação da temperatura e da concentração de BPO.

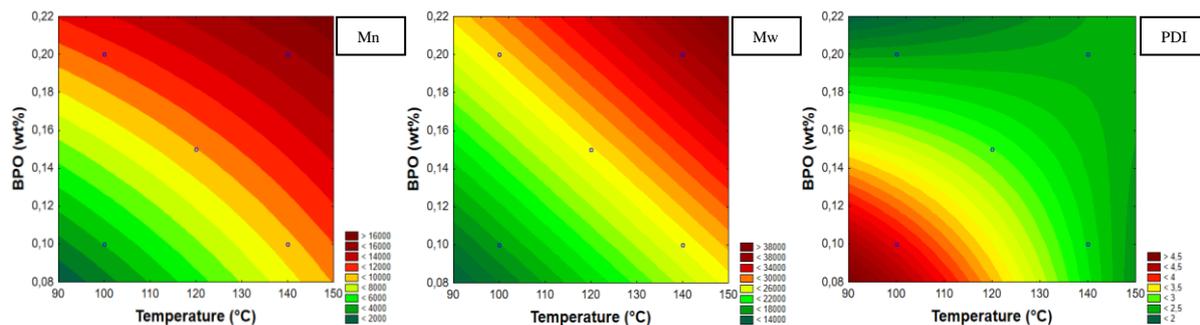


Figura 1 - Curvas de respostas para os efeitos de M_n (A), M_w (B) e PDI (C) na produção de copolímeros MACO-St por polimerização em massa.

5. CONCLUSÃO

O uso do maleato de óleo de mamona como monômero na síntese do copolímero MACO-St mostrou ser uma alternativa promissora para a redução do uso de polímeros à base de petróleo. A temperatura e a concentração de BPO foram as variáveis que apresentaram elevada influência na produção do copolímero, com efeito positivo para as massas molares médias: numérica (M_n) e ponderal (M_w) e efeito negativo para o índice de polidispersidade (PDI). O aumento da razão molar de St/MACO (2:1-4:1) na reação de polimerização não favoreceu a formação de copolímeros de maior peso molecular. Isso é bom, pois o aumento de moléculas de estireno na cadeia polimérica retarda a biodegradabilidade da molécula.

6. REFERÊNCIAS

- ALAM, M., AKRAM, D., SHARMIN, E., ZAFAR, F., AHMAD, S. Vegetable oil based eco-friendly coating materials: A review article. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 7, p. 469–479, 2014.
- CAMPANELLA, A., ZHAN, M., WATT, P., GROUS, A. T., SHEN, C., WOOL, R. P. Triglyceride-based thermosetting resins with different reactive diluents and fiber reinforced composite applications. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 72, p. 192-199, 2015.
- ESPINOSA, L. M. DE, MEIER, M. A. R. Plant oils: The perfect renewable resource for polymer science. *European Polymer Journal*, v. 47, p. 837–852, 2011.
- MAIA, D. L. M., FILHO, E. G. A., JUNIOR, A. F. B., FERNANDES F. A. N. F. Kinetics of the Production of Castor Oil Maleate through the Autocatalyzed Thermal Reaction and the Free Radical Reaction. *International Journal of Chemical Kinetics*, v. 50, p. 112–121, 2018.
- MOSIEWICKI, M. A., ARANGUREN, M. I. Recent developments in plant oil based functional materials. *Polym Int*, v. 65, p. 28–38, 2016
- VIBHUTE, B. P., KARADBHAJANE, V. Y. Preparation of Maleinized Castor oil (MCO) By Conventional Method And It's Application in the Formulation of Liquid. *International Journal of ChemTech Research*, v. 5, p. 1886–1896, 2013.