



Síntese e caracterização físico-química de Estireno/Limoneno/Óleo de rícino – copolímero obtido por polimerização de radicalar

Synthesis and Physicochemical characterization of Styrene/Limonene/Castor oil copolymer obtained by radical polymerization

Kassia Emanuelle Bortoloso¹, Ivan José Silva Junior², Paulo Rodrigo Stival Bittencourt³

RESUMO

A produção de polímeros baseados em óleos vegetais é uma forma de preservar o meio ambiente através da substituição de materiais não-biodegradáveis através de matérias-primas que são mais biodegradáveis. Óleos vegetais representam uma opção renovável e de baixo custo. O óleo de mamona tem a composição homogênea, com cerca de 85-95% de ácido ricinoleico. A reação do óleo de mamona com o anidrido maleico forma o maleato de óleo de mamona (MOMA). D-limoneno é uma substância natural que vem sendo estudada para ser usada como um monômero verde. Esse trabalho propõe a síntese de um novo material polimérico, usando limoneno e óleo de mamona e estireno em polimerização radicalar como fontes renováveis na síntese de um copolímero. Os materiais obtidos foram analisados em espectro infravermelho (FTIR) e por termogravimetria (TG). Os resultados mostram que a proporção de comonômeros utilizada interfere nas propriedades termais do material obtido.

PALAVRAS-CHAVE: FTIR, Química Verde, Sustentabilidade, Termogravimetria.

ABSTRACT

The production of polymers based on vegetable oils is a way of preserving the environment by replacing non-biodegradable materials with raw materials that are more biodegradable. Vegetable oils represent a renewable and low-cost option. Castor oil has a homogeneous composition, with 85-95% ricinoleic acid. The reaction of castor oil with maleic anhydride forms castor oil maleate (MOMA). D-limonene is a natural substance that has been studied for use as a green monomer. This work proposes the synthesis of a new polymeric material, using limonene and castor oil with styrene in radical polymerization as renewable sources in the synthesis of a copolymer. The obtained materials were analyzed by infrared spectrometry (FTIR) and by thermogravimetry (TG). The results of the analysis of the copolymers show that the proportion of comonomers used significantly interfere in the thermal properties of the obtained material.

KEYWORDS: Infrared Spectrometry, Green Chemistry, Sustainability, Thermogravimetry.

INTRODUÇÃO

Dada as crescentes discussões acerca do acúmulo de materiais não biodegradáveis no ecossistema, o interesse por materiais menos nocivos vem ganhando cada vez mais atenção no âmbito industrial. [1,4] Por conta disso, os polímeros vêm ganhando cada vez mais visibilidade dadas suas inúmeras vantagens, tais como a facilidade de fabricação e

¹ Bolsista do CNPQ. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil. E-mail: kassiaemanuellebortoloso@gmail.com. ID Lattes: <http://lattes.cnpq.br/6505943483076211>

² Docente do CNPQ Paulo Rodrigo S. Bittencourt /Departamento de Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil. E-mail: paulob@utfpr.edu.br. ID Lattes: <http://lattes.cnpq.br/5404437676153162>.



reciclagem, durabilidade, disponibilidade e baixo custo [5,8]. Atrelado a isso, a procura por formas de sintetizar e produzir polímeros biodegradáveis para substituição de plásticos comerciais cresceu de forma exponencial, mostrando assim o potencial dos óleos vegetais como matéria-prima na obtenção de plásticos. [9,10]

Um possível monômero a ser sintetizado é o maleato de óleo de rícino – MOMA, devido a presença de grupos hidroxila na molécula C12 deste óleo, sua reação com o anidrido maleico para formar um monômero é mais provável em uma polimerização. Copolímeros MOMA sintetizados com estireno, divinilbenzeno, vinil tolueno e metil metacrilato, como comonômeros, são difundidos na literatura [11]. Os produtos obtidos são vernizes, resinas, tintas e materiais com excelente biocompatibilidade para aplicações médicas. Deve-se levar em conta que, devido a sua natureza química, o material obtido tende a apresentar excelente biodegradabilidade.

O limoneno é outro óleo de origem vegetal, de natureza terpenóide, presente em frutas cítricas, como laranjas e limões. Esta substância, assim como os terpenos, já foram utilizados na síntese de alguns copolímeros de monômeros vinílicos, os quais foram preparados na presença de iniciadores de radicais livres, como azobisisobutironitrila (AIBN) e peróxido de benzoíla (BPO), [8] produzindo sistemas poliméricos como decitronelol-co-estireno, citronelol-co-acetato de vinila, linalol-co-acrilamida, geraniol-co-estireno, α -terpeniol-co-butil metacrilato, limoneno-co estireno, limoneno-co-butil metacrilato, limoneno-co-metil-metacrilato, limoneno-estireno-metil metacrilato, etc.[12-15]. As polimerizações, mesmo efetivas, se mostram de baixo rendimento e a formaram cadeia polimérica curta.

O presente trabalho apresenta a síntese e caracterização de um novo material polimérico, utilizando de fontes renováveis de origem vegetal, o copolímero estireno/limoneno/óleo de mamona.

MATERIAIS E MÉTODOS

SÍNTESE DE MALEATO DE ÓLEO DE MAMONA (MOMA)

Óleo de mamona ($\geq 99.5\%$); Anidrido maleico ($\geq 99\%$); peróxido de benzoíla ($\geq 99.8\%$). Todos os produtos foram comprados na SigmaAldrich e usados sem purificação anterior. Em um Erlenmeyer de 500mL foi colocado 100 mL de óleo de rícino (0.644 mol), 63.15 g de Anidrido Maleico (0.644 mol) e 2.5 g de Peróxido de Benzoíla (0.10% por massa). A reação foi mantida a uma temperatura de 60 °C sob agitação por duas horas. O óleo de mamona maleinizado (MOMA) obtido foi filtrado a vácuo e, posteriormente, colocado em uma estufa à vácuo a 80°C para que a água residual fosse retirada.

COPOLIMERIZAÇÃO

Os monômeros MOMA, Estireno ($\geq 99\%$ - SigmaAldrich) e d-Limoneno ($\geq 99.8\%$ - SigmaAldrich) foram polimerizados radicalmente pela AIBN 0.2 mol L⁻¹ (Azobisisobutílnitrila

– SigmaAldrich), indicado nas amostras pelas nomenclaturas terminadas em A, ou Peróxido de Benzoíla ($\geq 99\%$ - SigmaAldrich) indicado nas nomenclaturas das amostras terminadas em B, ambos 0.10% pela massa do meio de reação. As proporções usadas para a sínteses assim como as nomenclaturas são observadas na tabela 1.

Tabela 1 – Nomenclatura e composição das amostras em relação a massa de polímeros e copolímeros.

NOMENCLATURA	RAZÃO MÁSSICA MOMA:ESTIRENO:d-LIMONENO
PS-A ou PS-B	0
PL-A ou PL-B	10
PM-A ou PM-B	20
PLM-A ou PLM-B	30

Os monômeros foram misturados em um Béquer de 50 mL e colocados posteriormente em um banho de ultrassom a 25 Hz (Ultrassonique) por 3 minutos. Após, foram transferidos para outro Béquer e colocados em uma estufa a 80°C por 4 horas para a síntese.

FTIR – ATR

O espectro FTIR foi feito em um PerkinElmer espectrômetro, Modelo Frontier, com um acessório de refletância total atenuada (ATR) usando um cristal de selenide de zinco (ZnSe), com acumulação de 4 varreduras na faixa de 650 a 4000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} .

ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA – TG

As curvas termogravimétricas das amostras foram feitas por um analisador térmico simultâneo PerkinElmer modelo STA6000, em um cadinho de platina, com aproximadamente 10 mg de amostra, aquecido a uma temperatura variando entre 50 e 550°C. A taxa de calor utilizada é de 20°C min^{-1} , conduzido sob uma atmosfera de nitrogênio (N2 5.0 – White Martins) com fluxo de 20 mL min^{-1} .

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A figura 1 e 2 mostram, respectivamente, o espectro FTIR e as curvas termogravimétricas dos compostos obtidos pela síntese com AIBN e o peróxido de benzoíla usado como iniciador, entre os espectros FTIR dos compostos de mesma composição usando diferentes iniciadores aparentemente não houveram diferenças significantes, o espectro ainda está sob análise, com exceção da síntese de 3 copolímeros.

FIGURA 1 – Spectro FTIR obtido do produto da reação do limoneno com o óleo de mamona maleinizado (MOMA e stireno, em diferentes proporções), iniciados por AIBN e peróxido de benzoíla.

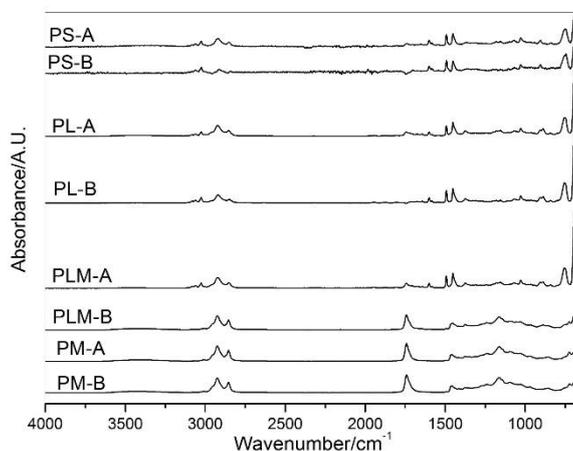
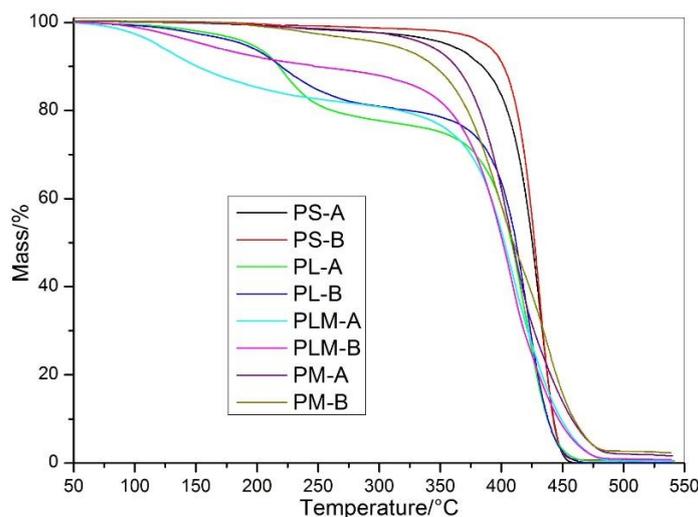


FIGURA 2 – Curvas termogravimétricas obtidas do produto da reação do limoneno com o óleo de mamona maleinizado (MOMA e stireno, em diferentes proporções), iniciados por AIBN e peróxido de benzoíla.



Alguns compostos contendo limoneno tiveram uma perda de massa inicial de até 20% devido a uma massa não reagido de d-limoneno. Os compostos PLM-A e PLM-B tiveram uma temperatura de degradação mais baixa do que o PS puro, mas ainda acima de 325°C. A termogravimetria mostra que as reações iniciadas com o peróxido de benzoíla formaram compostos termicamente mais estáveis, com possibilidade de formação de macromoléculas de cadeias relativamente mais longas do que os formados pela iniciação do AIBN, novamente com a exceção do MOMA/estireno/limoneno sistema, cujo material formou um sólido aparente.

CONCLUSÕES



Apesar das análises ainda estarem em progresso, o trabalho apresentado demonstra que as proporções de comonômeros utilizadas interferem diretamente nas propriedades termais do material, o que se evidencia na avaliação das curvas termogravimétricas analisadas, entretanto, as proporções dos reagentes utilizados seguem sendo estequiometricamente avaliadas para que se possa obter um produto com propriedades mecânicas e termais superiores, com um melhor uso dos comonômeros d-limoneno e óleo de rícino.

Agradecimentos

A autora e co-autores gostariam de agradecer ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro, ao Laboratório de Análises Termais e Spectrometria de Combustíveis e Materiais (LATECOM) a ao CEANMED – Central Analítica Multiusuário da Universidade Federal de Tecnologia – Campus Medianeira, estado do Paraná, pelas análises termais feitas

Conflito de interesse

Não há conflitos de interesse.

REFERÊNCIAS

1. A. Ashothaman; J. Sudha,; N.Senthilkumar Material Today: Proceedings 2021 80, 2829-2839 <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.07.047>.
2. V. Fernández-González; J. M. Andrade-Garda; P. López-Mahía; S. Muniategui-Lorenzo Analytica Chimica Acta 2021, 1142, 179-188. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.11.002>.
3. L. Manfra; V. Marengo; G. Libralato; M.Constantini; F. De Falco; M. Cocca Journal of Hazardous Materials 2021, 416, 125763. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125763>.
4. S. Wendels; L. Avérous Bioactive Material 2021, 6(4), 1038-1106. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2020.10.002>.
5. C. Meiorin; M.I. Aranguren; M.A. Mosiewicki European Polymer Journal. Elsevier Ltd 2015, 67, 551-560. <https://doi.org/10.1016/j.europolymj.2015.01.005>.
6. B. Zong; B. Sun; S. Cheng; X. Mu; K. Yang; J. Zhao; X. Zhang; W. Wu Engineering 2017, 3, 379–384. <https://doi.org/10.1016/J.ENG.2017.03.003>.
7. H. Kim; J. Choi; W. Won Journal of Cleaner Production 2020, 277, 124072. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124072>.
8. S. Valentina; M. Palenzuela; J. Damián; M.E.G. Mosquera Polymer 2020, 210, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.123003>.
9. G. Capiel; E. Hernández; N.E. Marcovich; M.A. Mosiewicki European Polymer Journal 2020, 132, 109740. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109740>.
10. X. Huang; M. Panahi-Sarmad; K. Dong; R. Li; T. Chen; X. Xiao Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 2021, 147, 106444. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2021.106444>.
11. R.S. Alves; D.L.H. Maia; F.A.N. Fernandes; F.X. Feitosa; H.B. de Sant'Ana Fuel 2020, 269, 117429. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117429>.

XIII Seminário de Extensão e Inovação
XXVIII Seminário de Iniciação Científica e Tecnológica da UTFPR

Ciência e Tecnologia na era da Inteligência Artificial: Desdobramentos no Ensino Pesquisa e Extensão
20 a 23 de novembro de 2023 - Campus Ponta Grossa, PR



SEI-SICITE
2023



12. S. Sharma; A.K. Srivastava *European Polymer Journal* 2004, 40(9), 2235–2240. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.02.028>.
13. C. Gutiérrez; J.F. Rodríguez; I. Gracia; A. de Lucas; M.T. García *Journal of Supercritical Fluids* 2014, 88, 92–104. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.02.002>.
14. C. Li; R.J. Sablong; C.E. Koning *European Polymer Journal* 2015, 67, 449–458. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.01.003>.
15. . C. Li; S. van Berkel; R.J. Sablong; C.E. Koning *European Polymer Journal* 2016, 85, 466–477. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.10.053>.