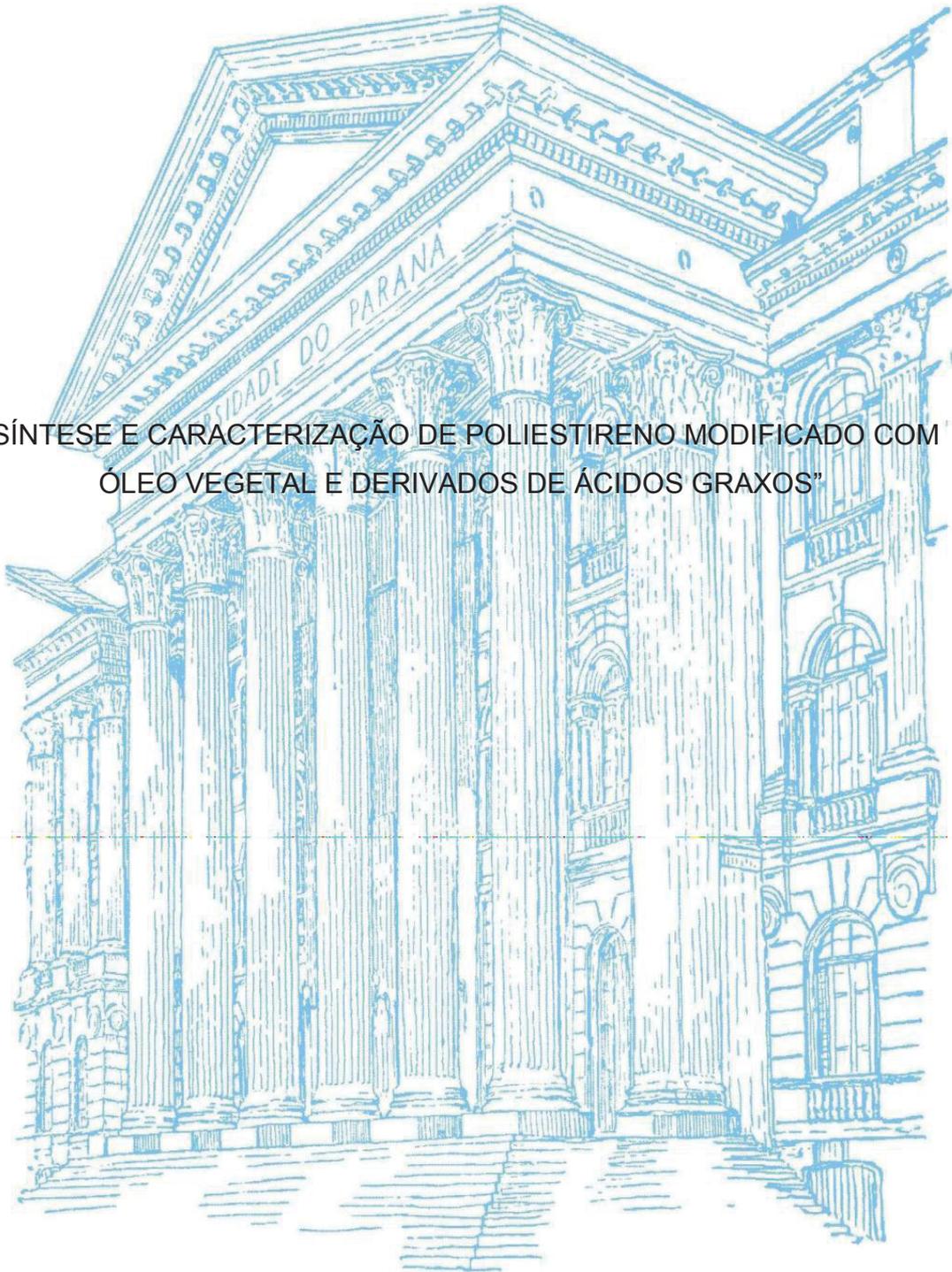


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

BRUNO HENRIQUE LATTMANN

“SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIESTIRENO MODIFICADO COM
ÓLEO VEGETAL E DERIVADOS DE ÁCIDOS GRAXOS”



CURITIBA

2018

BRUNO HENRIQUE LATTMANN

“SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIESTIRENO MODIFICADO COM
ÓLEO VEGETAL E DERIVADOS DE ÁCIDOS GRAXOS”

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre ao Programa de Pós-Graduação em Química, Departamento de Química, Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná.

Orientador:
Prof. Dr.^a Sônia Faria Zawadzki.

CURITIBA

2018

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELO SISTEMA DE BIBLIOTECAS/UFPR
BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

L364s

Lattmann, Bruno Henrique

Síntese e caracterização de poliestireno modificado com óleo vegetal e derivados de ácidos graxos / Bruno Henrique Lattmann. – Curitiba, 2018.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2018.

Orientadora: Sônia Faria Zawadzki.

1. Poliestireno. 2. Óleo vegetal. 3. Esterificação. 4. Transesterificação. 5. Copolímero.
I. Universidade Federal do Paraná. II. Zawadzki, Sônia Faria. III. Título.

CDD: 543

Bibliotecária: Romilda Santos - CRB-9/1214

TERMO DE APROVAÇÃO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIESTIRENO MODIFICADO COM
ÓLEO VEGETAL E DERIVADOS DE ÁCIDO GRAXO**

por

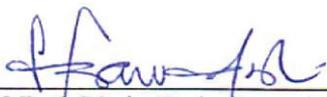
BRUNO HENRIQUE LATTMANN

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de

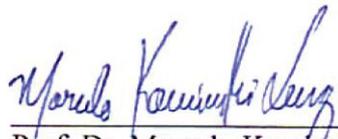
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,

pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador:



Prof.ª Dr.ª Sônia Faria Zawadzki
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Marcelo Kaminski Lenzi
Dep. de Eng. Química – UFPR



Prof. Dr. Ronilson Vasconcelos Barbosa
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 25 de abril de 2018.

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Sônia Faria Zawadzki pela orientação e apoio durante todo o período do mestrado.

A todos os colegas do LAMAP, em especial à Duanne, ao Luís e ao Carlos pela ajuda e valiosas dicas.

Aos professores do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná.

Aos funcionários do Departamento de Química

Aos colegas do Laboratório de Cinética e Termodinâmica Aplicada do Departamento de Engenharia Química, por ter disponibilizado alguns equipamentos utilizados nesse trabalho.

Aos colegas de Pós-Graduação Mara e João pela ajuda sempre que necessária.

Aos órgãos de fomento pela concessão da bolsa de estudo,

E à minha família, que apesar de tudo esteve sempre ao meu lado, em especial para minha amada namorada Ana Carolina, por todo o suporte, carinho e atenção nos momentos difíceis, apoio e compreensão por todo o período em que estamos juntos.

“Not all who wander are lost”
(Nem todos que vagueiam estão perdidos)
Prophet Velen

RESUMO

O poliestireno (PS) é um dos polímeros mais utilizados no mundo, possuindo alta aplicabilidade em diversos ramos da indústria. A versatilidade pode ser atribuída às várias formas com que o poliestireno pode ser preparado, desde sua forma como cristal (standard) ou na forma expandida (EPS) além daquela na forma de copolímero como o poliestireno de alto impacto (PSAI). Muitos dos materiais utilizados para a modificação dessas classes de PS são de origem não renovável e de alto custo, portanto, seria de extremo interesse encontrar uma componente de origem renovável, mais acessível economicamente e que modificasse as propriedades do PS. Nesse contexto, esta dissertação visa desenvolver um polímero a partir do estireno com óleo vegetal e derivados, estudando sua viabilidade de aplicação e caracterizando-o. Assim, são apresentadas duas propostas de poliestireno modificado, sendo a primeira a reação entre o estireno e óleo de milho e a segunda uma reação entre estireno e óleo de milho modificado com álcool alílico. Para a obtenção do óleo modificado foi realizada uma transesterificação como catalisador básico para proporcionar a reação entre óleo de milho e o álcool alílico. Também foi realizada uma esterificação do ácido oléico com álcool alílico utilizando o catalisador ácido Ambertyst-15. A reação ocorreu em duas etapas, uma a 80°C por 7h e outra ocorrendo a 90 °C por 5h com intervalo de 24 h entre as etapas. A reação de transesterificação teve um rendimento de 42%, enquanto que a esterificação chegou a 89%. O éster de alila, assim como o óleo de milho *in natura*, foram empregados em reações de polimerização com estireno. O polímero a partir da reação entre estireno e oleato de alila nas condições de 2%, 5%, 10% e 15% de éster e os produtos foram caracterizados por FTIR, RMN de ¹H e DSC, além de realizados ensaios de extração e solubilidade. Através dessas análises foi determinado que ocorreu a formação de um copolímero através da ligação dupla terminal. Observou-se que, para as maiores concentrações, há oleato de alila livre na matriz do copolímero. Os ensaios de extração e solubilidade mostraram que não houve reticulação nas condições utilizadas. Assim, conclui-se que existe uma forma de compatibilizar o estireno com uma matriz renovável, fácil de ser sintetizada e de custo acessível como o oleato de alila, para formação de novos compostos de poliestireno.

Palavras-chave: Poliestireno, óleo de milho, oleato de alila, esterificação, transesterificação, copolímero.

ABSTRACT

Polystyrene (PS) is one of the most widely used polymers in the world, having a high applicability in various industries. Versatility can be attributed to the various ways in which polystyrene can be prepared, from its crystal form (standard) or expanded form (EPS) in addition to that in the form of copolymer such as high impact polystyrene (HIPS). Many of the materials used to modify these PS classes are non-renewable and costly in origin, so it would be of extreme interest to find a renewable source that is more economically accessible and that modifies the properties of PS. In this context, this dissertation aims to develop a polymer from styrene with vegetable oil and derivatives, studying its feasibility of application and characterizing it. Thus, two proposals of modified polystyrene are presented, the first being the reaction between styrene and corn oil and the second a reaction between styrene and allyl alcohol modified corn oil. To obtain the modified oil, a transesterification was performed as a basic catalyst to provide the reaction between corn oil and allyl alcohol. An esterification of the oleic acid with allylic alcohol was also carried out using the Ambertyst-15 acid catalyst. The reaction occurred in two stages, one at 80°C for 7h and another occurring at 90°C for 5h with a 24h interval between stages. The transesterification reaction had a yield of 42%, while the esterification reached 89%. The allyl ester, as well as the *in natura* corn oil, were used in polymerization reactions with styrene. The polymer from the reaction between styrene and allyl oleate under the conditions of 2%, 5%, 10% and 15% of ester and the products were characterized by FTIR, ¹H NMR and DSC, in addition to extraction and solubility tests. Through these analyzes it was determined that the formation of a copolymer occurred through the terminal double bond. It has been observed that for the higher concentrations, there is free allyl oleate in the copolymer matrix. Extraction and solubility assays showed no crosslinking under the conditions used. Thus, it is concluded that there is a way of making styrene compatible with a renewable matrix, easy to synthesize and affordable as allyl oleate, for the formation of new polystyrene compounds.

Key-words: Polystyrene, corn oil, allyl oleate, esterification, transesterification, copolymer.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Ilustração da polimerização do estireno	3
FIGURA 2 – Consumo mundial de termoplásticos	4
FIGURA 3 – Consumo mundial de estireno	5
FIGURA 4 – Fluxograma do processo de produção do PSAI	7
FIGURA 5 – Decomposição térmica do Peróxido de Benzoíla (PB)	8
FIGURA 6 – Abstração do hidrogênio alílico do polibutadieno pelo radical livre e formação do sistema alílico	8
FIGURA 7 – Possíveis forma de reação entre radicais e polibutadieno	8
FIGURA 8 – Mecanismo de formação do copolímero grafitizado PB-PS, em que R é um radical formado no meio reacional	9
FIGURA 9 – Estrutura do triglicerídeo com exemplos de ácidos graxos unidos por um centro glicerol	11
FIGURA 10 – Hidrogênios alílico lábeis na estrutura do óleo vegetal	11
FIGURA 11 – Representação da estrutura da reação entre estireno e óleo vegetal	12
FIGURA 12 – Representação genérica da transesterificação via catálise básica ..	12
FIGURA 13 – Mecanismo de transesterificação por catálise básica	13
FIGURA 14 – Principais produtos da transesterificação	14
FIGURA 15 – Reação de esterificação do ácido carboxílico	14
FIGURA 16 – Mecanismo da reação de esterificação de ácidos graxos catalisadas por ácidos de Brønsted	15
FIGURA 17 – Resumo das etapas	17
FIGURA 18 – Cromatoplasas resultantes da CCD, a esquerda óleo de milho in natura e a direita óleo transesterificado	26

FIGURA 19 – As três secções das cromatoplas e suas respectivas composições.....	26
FIGURA 20 – Espectro no Infravermelho do óleo de milho	27
FIGURA 21 – (A) Espectro de infravermelho do T2. (B) Espectro de infravermelho de T6	28
FIGURA 22 – Espectro de RMN de 1H (200MHz, CDCl ₃ , TMS) do óleo de milho	29
FIGURA 23 – Espectro de RMN de 13C (50MHz, CDCl ₃) do óleo de milho in natural	30
FIGURA 24 – (A) Espectro de RMN de 1H (200MHz, CDCl ₃ , TMS) de T2. (B) Ampliação da faixa do espectro de RMN de 1H de T2 entre 3,6 ppm e 6,2 ppm	31
FIGURA 25 – Estrutura do oleato de alila	34
FIGURA 26 – (A) Infravermelho do ácido oléico, álcool alílico e oleato de alila com destaque para (B) região 2400 a 4000 cm ⁻¹ , (C) 1500 a 2000 cm ⁻¹ e (D) 500 a 2000 cm ⁻¹ da primeira etapa	34
FIGURA 27 – (A) Infravermelho do produto da primeira etapa em comparação com o produto da segunda etapa e com (B) destaque para a região entre 1650 a 1850 cm ⁻¹	35
FIGURA 28 - Sinais relativos aos hidrogênios do carbono α do oleato de etila (a) e do ácido oleico (b) e exemplo de sobreposição (c). Sinais entre 2,2 e 2,4 ppm	36
FIGURA 29 – Exemplo de sobreposição de sinais dos ésteres produzidos a partir do ácido oleico em diferentes concentrações	36
FIGURA 30 – Quantificação para quantificação direta e suas variáveis	37
FIGURA 31 – Espectro de RMN de 1H (200MHz, C ₃ D ₆ O, TMS) de produto final da etapa 2. Ampliação entre 2,28 a 2,44 ppm	37
FIGURA 32 – Aspecto do polímero A	40

FIGURA 33 – Espectro de infravermelho da fase líquida (A) e da fase sólida (B) do polímero A	41
FIGURA 34 – Infravermelho do óleo de milho (A) e do poliestireno puro (B)	41
FIGURA 35 – Termograma de DSC da fase sólida do polímero A	42
FIGURA 36 – Aspecto dos polímeros B	43
FIGURA 37 – Espectros de infravermelho dos polímeros EOS2%(A), EOS5%(B), EOS10%(C) e EOS15%(D)	44
FIGURA 38 – Espectro de RMN de ^1H (200MHz, $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$, TMS) do oleato de alila. Ampliação na região de 4,1 - 6,05 ppm	45
FIGURA 39 – Espectro de RMN de ^1H (200MHz, $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$, TMS) do polímero EOS2% com ampliação na faixa entre 4,2 – 6,1 ppm	46
FIGURA 40 – Espectro de RMN de ^1H (200MHz, $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$, TMS) do polímero EOS5% com ampliação na faixa entre 4,2 – 6,1 ppm	46
FIGURA 41 – Espectro de RMN de ^1H (200MHz, $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$, TMS) do polímero EOS5% com zoom entre 4,2 – 6,1 ppm	47
FIGURA 42 – Espectro de RMN de ^1H (200MHz, $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$, TMS) do polímero EOS5% com zoom entre 4,2 – 6,1 ppm	47
FIGURA 43 – Gráfico de temperatura de T_g por concentração do oleato de alila ..	48
FIGURA 44 – Curvas de segundo aquecimento para os polímeros B com destaque para a transição vítrea	48
FIGURA 45 – Estrutura proposta do copolímero entre estireno e oleato de alila.	49
FIGURA 46 – Estrutura proposta para o copolímero reticulado	49
FIGURA 47 – Aspecto dos produtos de reação entre estireno e ácido oleico	50
FIGURA 48 – Curvas de segundo aquecimento para os polímeros derivados do estireno e ácido oleico, com destaque para a transição vítrea (T_g) ..	50
FIGURA 49 – Aspecto dos corpos de prova após ensaio de extração	52
FIGURA 50 – Infravermelho do solvente pós ensaio de extração. (A) EOS2%, (B) EOS5%, (C) EOS10% e (D) EOS15%	53

FIGURA 51 – Teste de solubilidade em acetona	54
FIGURA 52 – Teste de solubilidade em clorofórmio	54

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Composição de ácidos graxos (% massa total) de alimentos comuns	10
TABELA 2 – Planejamento para a reação estireno/óleo de milho	20
TABELA 3 – Planejamento estatístico 2 ³ para a reação óleo de milho/álcool alílico	20
TABELA 4 – Resultados da CG em rendimento de ésteres de alila	22
TABELA 5 – Amostras em novas condições e avaliação de rendimento por CG .	32
TABELA 6 – Rendimento de éster após subtração do índice de acidez	33
TABELA 7 – Tempo de reação e porcentagem de oleato de alila do polímero B ..	38
TABELA 8 – Resultado do ensaio de extração com éter de petróleo	51

LISTA DE ABREVIATURAS

- ABS – poli(acrilonitrila-butadieno-estireno)
- CCD – Cromatografia em camada delgada
- CEH – Chemical Economics Handbook
- CG – Cromatografia em fase gasosa
- CMAI – Chemical Market Associates, Inc
- DSC – Calorimetria exploratória diferencial
- EPS – Poliestireno expandido
- FTIR – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier
- MSTFA – metil- N-trimetilsiltrifluoracetamida
- PB – Peróxido de benzoíla
- PE – Polietileno
- PET – poli(tereftalato etileno)
- PP – Polipropileno
- PS – Poliestireno
- PSAI – poliestireno de alto impacto
- PVC – poli(cloreto de vinila)
- RMN – Espectrômetro de ressonância magnética nuclear
- T_g – Temperatura de transição vítrea
- UFPR – Universidade federal do Paraná

SUMÁRIO

1	– INTRODUÇÃO	1
2	– OBJETIVO	2
2.1	– OBJETIVO GERAL	2
2.2	– OBJETIVOS ESPECÍFICOS	2
3	– REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3.1	– POLIESTIRENO	3
3.1.1	– Breve resumo histórico	3
3.1.2	– Mercado e processo industrial do poliestireno	4
3.1.3	– Poliestireno de alto impacto (PSAI ou HIPS) e o processo de grafitação com polibutadieno	6
3.2	– ÓLEOS VEGETAL	10
3.2.1	– Transesterificação via catálise básica	12
3.2.2	– Esterificação	14
3.3	– CONSIDERAÇÕES FINAIS	16
4	– MATERIAIS E MÉTODOS	17
4.1	– MATERIAIS	17
4.1.1	– Reagentes e Solventes	17
4.1.2	– Equipamentos	18
4.2	– MÉTODOS E TÉCNICAS	19
4.2.1	– Purificação do monômero de estireno	19
4.2.2	– Reação de polimerização do estireno com óleo de milho (Polímero A) ..	19
4.2.3	– Reação de transesterificação do óleo de milho com álcool alílico	20
4.2.4	– Reação de esterificação entre ácido oleico e álcool alílico	21
4.2.5	– Reação de polimerização do estireno com o éster de alila ou com éster de ácido oléico (Polímero B)	21

4.3	– CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO VEGETAL, PRODUTO DE TRANSESTERIFICAÇÃO E/OU ESTERIFICAÇÃO E DOS POLÍMERO.	22
4.3.1	– Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier	22
4.3.2	– Ressonância magnética nuclear	22
4.3.3	– Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	23
4.3.4	– Cromatografia em camada delgada (CCD)	23
4.3.5	– Cromatografia em fase gasosa (CG)	23
4.3.6	– Índice de acidez	24
4.3.7	– Ensaio de extração	24
4.3.8	– Ensaio de resistência ao solvente	24
5	– APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
5.1	– ÓLEO DE MILHO E MODIFICAÇÕES.....	25
5.1.1	– Reações de transesterificação	25
5.1.2	– Caracterização do óleo de milho e seus produtos de transesterificação T2 e T6	27
5.1.2.1	– Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada	
5.1.2.2	– Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)	28
5.1.2.3	– Cromatografia em fase gasosa (CG)	32
5.1.3	– Reação de esterificação	33
5.1.3.1	– Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier	34
5.1.3.2	– Quantificação de ésteres por RMN de ¹ H	35
5.1.3.3	– Índice de acidez	38
5.2	– SÍNTESE DOS POLÍMEROS	39
5.2.1	– Polímero à base de estireno e óleo de milho puro (Polímero A)	39
5.2.1.1	– Espectroscopia vibracional de infravermelho com transformada de Fourier para o Polímero A	40
5.2.1.2	– Calorimetria exploratória diferencial para o Polímero A	41
5.2.2	– Polímero à base de estireno e oleato de alila (Polímero B)	43
5.2.2.1	– Espectroscopia vibracional de infravermelho com transformada de Fourier para o Polímero B	43

5.2.2.2 – Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) para o Polímero B	44
5.2.2.3 – Calorimetria exploratória diferencial (DSC) para o Polímero B	48
5.2.2.4 – Ensaio de Extração para o Polímero B	51
5.2.2.5 – Ensaio de resistência ao solvente	54
6 – CONCLUSÕES	55
REFERÊNCIAS	57
ANEXO I	62

1 – INTRODUÇÃO

Os polímeros, dentre eles os plásticos, naturais ou sintéticos, se tornaram alternativas para muitos desses materiais em diversas áreas, como vestuário, indústria automotiva, acabamentos e cosméticos (HAGE JUNIOR, 1998). Dentre os plásticos industriais mais utilizados temos o polietileno (PE), de baixa e de alta densidade, o polipropileno (PP), o poli (cloreto de vinila) (PVC), o poli (tereftalato etileno) (PET) e o poliestireno (PS) (JACQUES, 2010).

A aplicabilidade dos polímeros provem de suas propriedades e da forma com que é processado. Assim, fim de melhorar algumas propriedades, é comum o polímero passar por processos de modificações. Duas formas de se obter novas propriedades durante a produção é através da introdução de aditivos, como por exemplo os plastificantes para o PVC e agentes retardantes de chama em espumas de poliuretano. Outra forma é combinar diferentes monômeros durante a polimerização, como para a produção do poli (acrilonitrila-butadieno-estireno) (ABS) e do poliestireno de alto impacto (PSAI) (CANEVAROLO, 2002).

O PS cristal (ou standard) tem como característica ser um material de baixa densidade, com excelentes propriedades para isolamento elétrico, transparência ótica, boa rigidez e baixo custo, mas com baixa resistência ao impacto, às intempéries e térmica (LOKENS GARD, 2014). Além deste, existem outros dois tipos de PS, o poliestireno expandido (EPS) e o poliestireno de alto impacto (PSAI).

Atualmente existe linhas de pesquisa com o objetivo de promover modificações no poliestireno através de matérias-primas renováveis e que tragam uma proposta mais ecológica, como por exemplo a adição de fibras vegetais para reforço do PS (ESPINO-PÉREZ *et al*, 2016) (PEREIRA *et al*, 2017), adição de lignina na composição de superfícies hidrofóbicas (HILLBURG *et al*, 2014) e utilização de polissacarídeos para a composição de polímeros para embalagens alimentícias (KEKEZ *et al*, 2016). Também há estudos sobre novas formulações para a produção de poliestireno como a introdução de amido de milho para a formação de um copolímero (MEN *et al*, 2014).

Portanto, a reação entre poliestireno e óleos vegetais e derivados pode formar um novo polímero trazendo benefícios econômicos e ambientais.

2 – OBJETIVOS

2.1 – OBJETIVO GERAL

Sintetizar e caracterizar poliestireno modificado proveniente da reação entre estireno e óleo vegetal *in natura* ou modificado.

2.2 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar o comportamento da reação do óleo de milho puro com o estireno.
- Realizar a modificação do óleo vegetal com álcool insaturado.
- Avaliar o comportamento do éster de alila na reação com estireno.
- Avaliação das propriedades dos polímeros desenvolvidos.

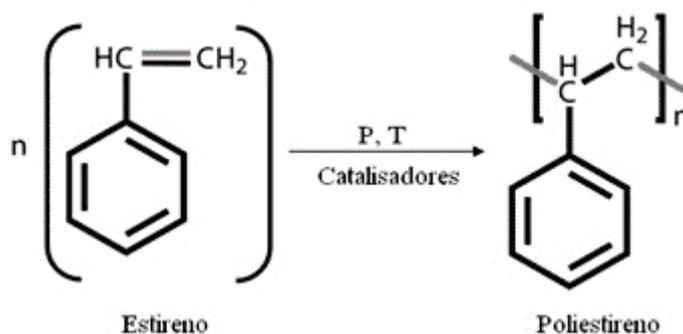
3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 – POLIESTIRENO

3.1.1 – Breve resumo histórico

O poliestireno (PS), ilustrado na Figura 1, é um polímero obtido a partir da polimerização do estireno (vinil benzeno), oriundo do petróleo e presente em algumas plantas e frutas, nas quais confere um odor adocicado (WARNER, 1952).

FIGURA 1 - ILUSTRAÇÃO DA POLIMERIZAÇÃO DO ESTIRENO



Fonte: Fogaça (2018).

O estireno foi descoberto em 1839 pelo farmacêutico alemão Eduard Simon que o destilou a partir de uma resina vegetal e o denominou “estiroi”. Só em 1920 o químico alemão Hermann Staudinger percebeu que a resina obtida por Simon era constituída por longas cadeias de estiroi, criando o conceito de moléculas gigantes ou “macromoléculas” e postulando então que o poliestireno era um aglomerado de cadeias de estireno de elevada massa molar (MOORE, 1989).

Dentre as várias técnicas de polimerização do estireno, o processo de polimerização em massa é o mais utilizado pelos grandes fabricantes, fornecendo polímeros com alto grau de pureza. Por outro lado, o processo em suspensão, apesar de ser mais antigo, ainda é bastante utilizado, sendo este o processo escolhido pelos produtores de poliestireno expandido, por ser de domínio público, adequado, inclusive, para produção em pequena escala (LEITE, 2007).

O poliestireno é o pioneiro entre os termoplásticos, tendo iniciado a produção comercial em 1930 pela empresa BASF; e apresenta-se sob várias formas:

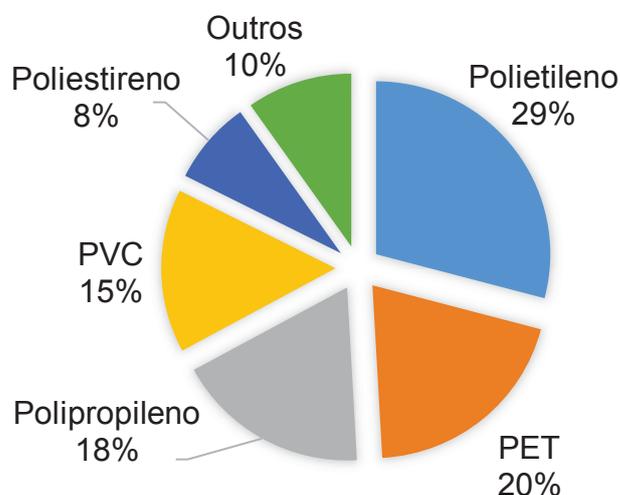
- Poliestireno cristal ou standard: É de uso geral, cujas características principais são a transparência e a fácil coloração. Os maiores usos são para embalagens de copos descartáveis e caixas de CD's/DVD's. Há também o poliestireno cristal reticulado com divinilbenzeno, o qual garante uma resistência extra ao polímero.
- Poliestireno expandido (EPS): mais conhecido pela marca comercial Isopor®, é uma espuma rígida obtida através da expansão da resina PS durante sua polimerização por meio de um agente químico. É utilizado, basicamente, como embalagem protetora e isolante térmico.
- Poliestireno de alto impacto (PSAI): Modificado com o elastômero polibutadieno, garantindo uma característica de resistência ao impacto. Algumas variações desta resina podem competir com alguns plásticos de engenharia, como o ABS poli(acrilonitrila-butadieno-estireno). É utilizado no segmento de componentes de refrigeradores e televisores, além da industrial automotiva (MONTENEGRO, 2002).

Realizar modificações no PS para garantir melhores propriedades é um método importante para o avanço da tecnologia, e encontrar materiais que sejam bons modificadores, de baixo custo e fácil obtenção é essencial para a viabilizar avanço das pesquisas nessa área.

3.1.2 – Mercado e processo industrial do poliestireno

Atualmente o PS é o quinto termoplástico mais consumido no mundo com 8% do consumo mundial segundo a *Maack Business Services*. Em primeiro lugar

FIGURA 2 - CONSUMO MUNDIAL DE TERMOPLÁSTICOS



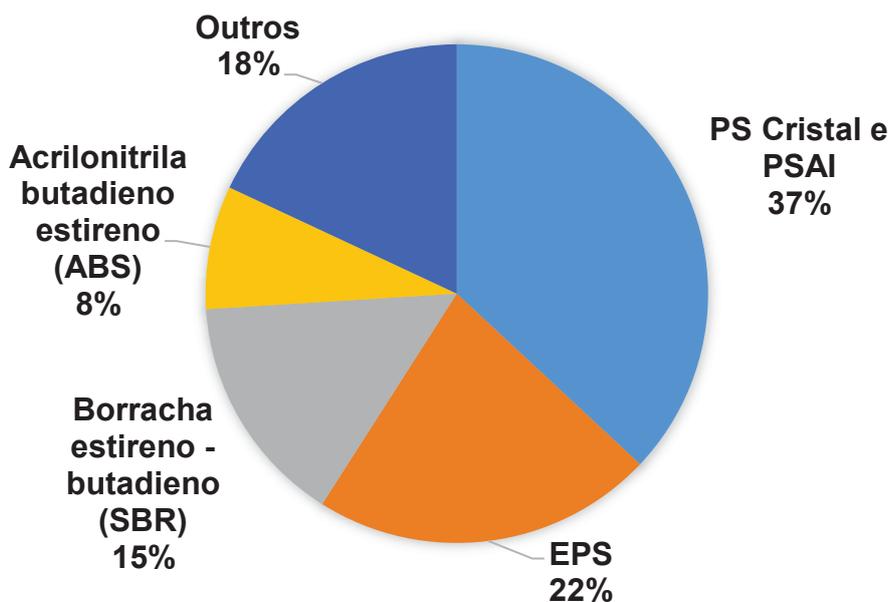
Fonte: Adaptado de Maack Business Services (2015).

está o PE com 29%, seguido do PET com 20%, em terceiro está o PP com 18% e em quarto lugar está o PVC com 15,3% (Figura 2).

Em um estudo feito pela CMAI (*Chemical Market Associates, Inc*) a demanda mundial de PS manteve-se em torno de 2,8 milhões de toneladas ao ano, seguindo um crescimento médio de 2,8% a.a. no período de 2000 a 2010. Segundo a *Chemical Economics Handbook* (CEH) esta taxa de crescimento está estimada, para o período de 2014 a 2019, em uma média de 1,6% a.a. Este cenário é justificado pela substituição em alguns setores desse polímero por PP e por ABS.

Dentre toda a produção mundial de estireno, mais de um terço é destinada para a produção de poliestireno cristal e poliestireno de alto impacto (Figura 3), sendo a China o maior mercado consumidor.

FIGURA 3 - CONSUMO MUNDIAL DE ESTIRENO



Fonte: Adaptado de Chemical Economics Handbook (2015).

No Brasil, em 2009, foram produzidas 646 mil toneladas de poliestireno, sendo 35% desse valor o PSAI, (JACQUES, 2010) por principalmente quatro grandes empresas: A CBE (Companhia Brasileira de Estireno) do grupo Unigel que comprou a fábrica da BASF; a Innova que possui uma capacidade de 146 mil toneladas a.a. após atualização tecnológica em 2005; a Videolar situada em Manaus com capacidade de 120 mil toneladas a.a.; e a Styron, com capacidade instalada de 190 mil toneladas a.a. na qual adquiriu os ativos referentes de PS da

Dow Chemical Company. Segunda a CEH em 2014 a expectativa de crescimento da produção de poliestireno era de 5,6% a.a. para os próximos cinco anos por causa de um possível aumento da capacidade de produção das plantas.

Os setores de refrigeração, eletroeletrônicos, e embalagens são os principais consumidores de PS no mercado brasileiro. Em especial, no segmento de embalagem de alimentos, há o desenvolvimento de compostos de PS para serem aplicados como embalagens de alimentos gordurosos (MONTENEGRO, 2002). Portanto, o PS está fortemente vinculado com os produtos que são utilizados no cotidiano dos brasileiros.

3.1.3 – Poliestireno de alto impacto (PSAI ou HIPS) e o processo de grafitização com polibutadieno

A produção do PS cristal se difere da produção do PSAI na adição de elastômeros de polibutadieno ao monômero de estireno. Primeiramente o elastômero é picado em um moinho para posterior alimentação com o estireno onde o elastômero deve ser dissolvido. Esta etapa, geralmente, é preparada em bateladas, sendo, então, a solução estireno – polibutadieno, transferida a um tanque pulmão para posterior envio aos reatores. Às vezes, dependendo da tecnologia utilizada anterior à etapa de reação, a mistura é introduzida em um recipiente com agitação vigorosa para tornar a mistura a mais homogênea possível. Já nos reatores, durante a polimerização, ocorre a formação de partículas microscópicas de borracha, que se dispersam na matriz de poliestireno, havendo o aumento da resistência ao impacto e da sua resistência química sob tensão. Em contrapartida, a adição do elastômero promove a perda da transparência do material.

Dependendo das características desejadas no produto final, é feita a escolha da proporção de polibutadieno a ser polimerizado junto ao estireno, e os valores desse balanço podem resultar em, por exemplo uma maior resistência ao impacto, ou em uma viscosidade não tão elevada, ou então melhorar resistência química (JACQUES, 2010).

As etapas finais são: separação seguida da peletização, ficando o produto pronto para ser comercializado. Na Figura 4, pode-se observar o fluxograma do processo de produção do PSAI.

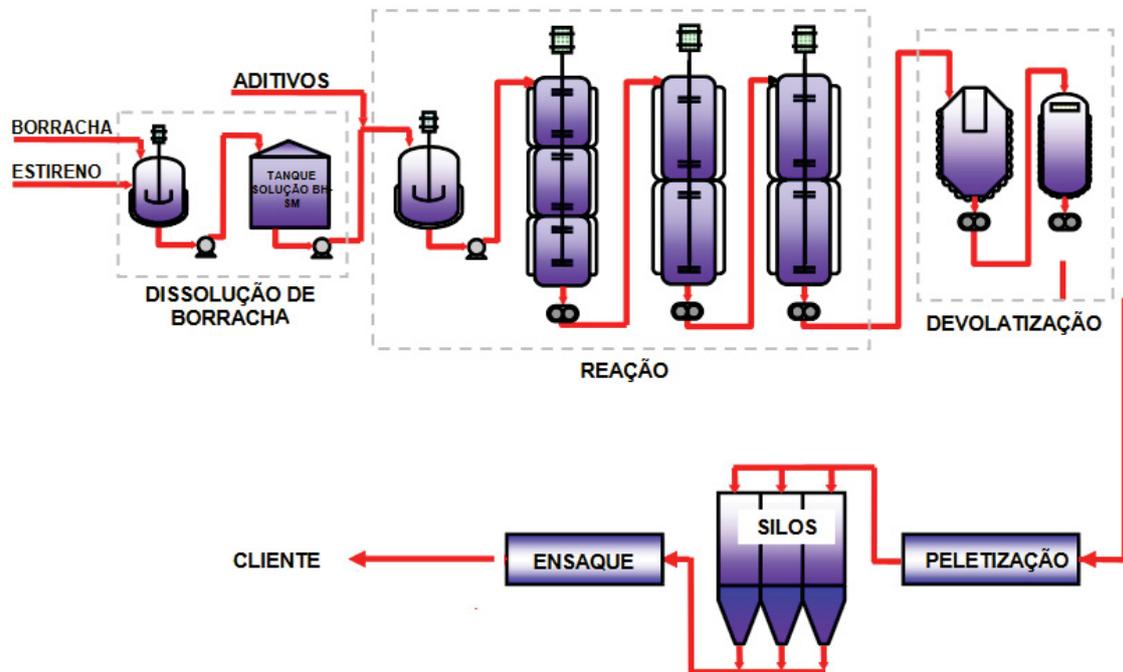
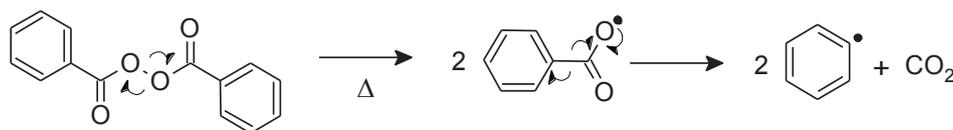


Figura 4 - Fluxograma do processo de produção do PSAI. (MONTENEGRO, 2002)

O PSAI é formado a partir de uma solução de 5 a 15% de polibutadieno no monômero de estireno (GRASSI, 2001). Os elastômeros do polibutadieno em formação reagem ao longo do processo químico conhecido como grafitação com o poliestireno, também em formação, e resultam na alteração das suas propriedades e o torna opaco e rígido. (ROVERE, 2007).

A grafitação ou enxerto é quando sobre a cadeia de homopolímero liga-se covalentemente a outra cadeia polimérica (VERONESE, 2013) na forma de cadeia lateral. Uma das formas de produzir um graft é conduzir a reação pelo mecanismo radicalar. Os radicais normalmente são obtidos pela dissociação homolítica de ligações O–O de compostos peroxídicos, como por exemplo o peróxido de benzoíla e sua dissociação, representada na Figura 5, forma radicais livres e gás carbônico como subproduto (COUTINHO, OLIVEIRA; 2006).

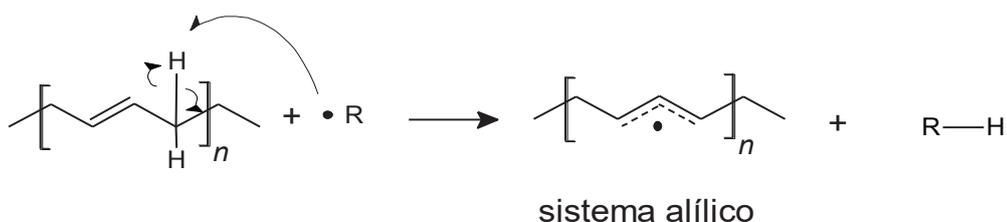
FIGURA 5 - DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO PERÓXIDO DE BENZOÍLA (PB)



Fonte: Amâncio (2017).

A grafitação do polibutadieno é iniciada pela abstração de átomos lábeis, como os hidrogênios alílicos do polibutadieno, por transferência de cadeia, Figura 6, por radicais livres gerados a partir do PB, seguida da adição de um macroradical de PS em crescimento na mesma (GRASSI, 2001).

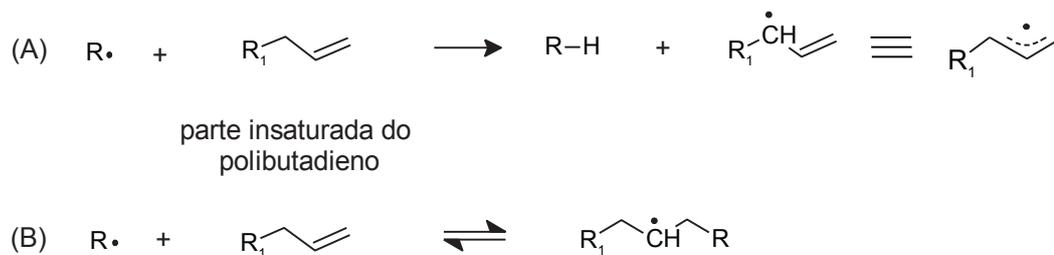
FIGURA 6 - ABSTRAÇÃO DO HIDROGÊNIO ALÍLICO DO POLIBUTADIENO PELO RADICAL LIVRE E FORMAÇÃO DO SISTEMA ALÍLICO



Fonte: Amâncio (2017).

Neste caso, além do processo de abstração, que requer menor energia de ativação, também ocorre a adição do radical à dupla ligação do polibutadieno. Desta forma, no sistema reacional existe uma competição entre as reações (A) de abstração e (B) de adição mostradas na Figura 7, sendo a adição um processo reversível que pode promover a isomerização, ou seja, a geração do isômero de conformação mais estável (COUTINHO; OLIVEIRA, 2006).

FIGURA 7 - POSSÍVEIS FORMA DE REAÇÃO ENTRE RADICAIS E POLIBUTADIENO



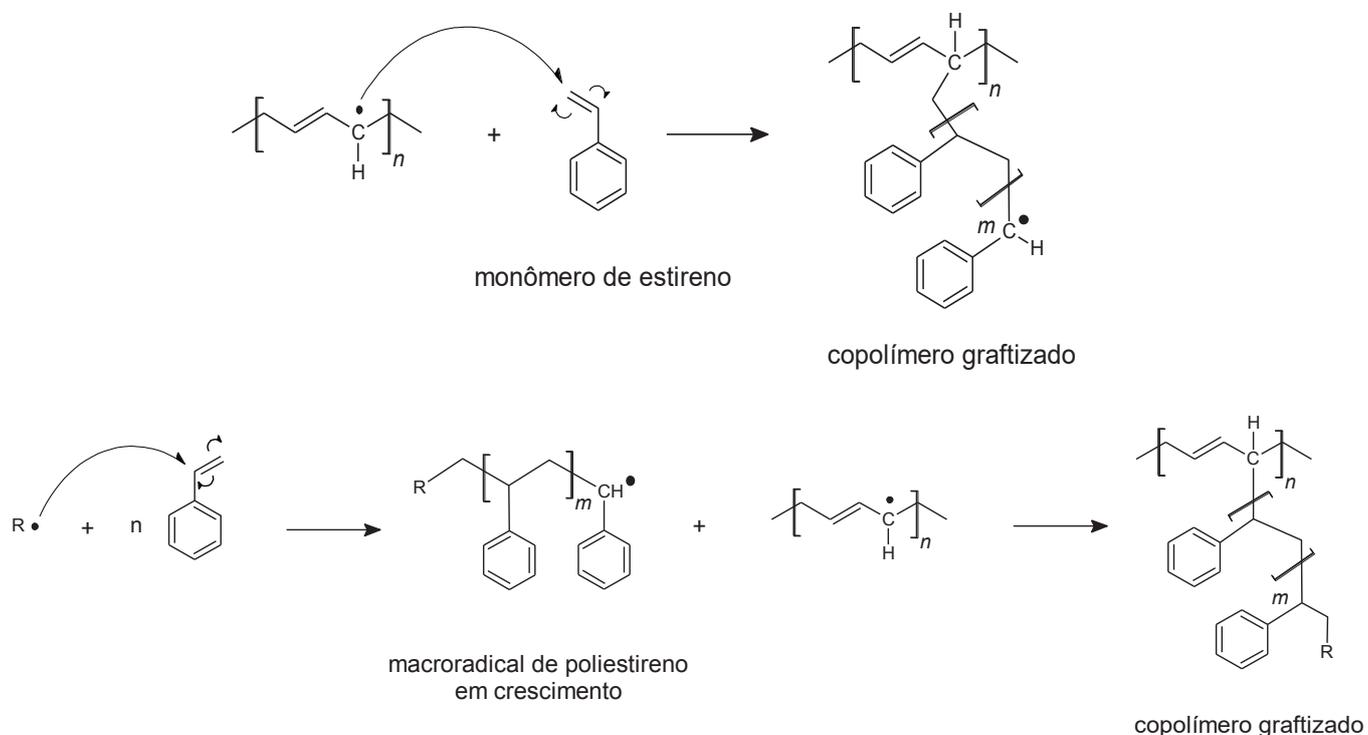
Fonte: Amâncio (2017).

A estabilidade característica do sistema alílico e uma temperatura mais elevada no sistema reacional fazem prevalecer os produtos da reação (A) em relação aos produtos da reação (B) (AMÂNCIO,2017).

Os radicais presentes no sistema podem, além da abstração do hidrogênio alílico, também promovem a abertura da dupla ligação vinílica do estireno, permitindo o crescimento da cadeia polimérica. Eventualmente ocorre o encontro da cadeia de poliestireno em crescimento com os radicais de polibutadieno, formando o copolímero grafitizado (Figura 8). O processo de polimerização pode acabar quando dois radicais se acoplam e finalizam o crescimento da molécula.

É possível, portanto, observar as três etapas que definem uma reação de polimerização via radicalar: 1) Etapa de iniciação: quando o PB dissocia para formar radicais; 2) Etapa de Propagação: quando há o consumo de radicais para a formação de novos radicais e o crescimento do polímero; 3) Etapa de Término: quando a molécula perde o radical. Na Figura 8 a etapa de término é denominada de terminação por acoplamento.

FIGURA 8 - MECANISMO DE FORMAÇÃO DO COPOLÍMERO GRAFITIZADO POLIBUTADIENO-PS, EM QUE R É UM RADICAL FORMADO PELO PB



Fonte: Amâncio (2017).

3.2 ÓLEOS VEGETAIS

Lipídeos são um grupo de compostos solúveis em solventes orgânicos, como clorofórmio ou acetona, e classificados como: gorduras (sólida) ou óleos (líquidas) dependendo do estado físico em função da temperatura; apolares (triglicerídeos) ou polares (fosfolipídios), sendo os polares compostos por uma cauda hidrofóbica e uma cabeça hidrofílica (FENNEMA, 2010).

Gorduras e óleos são ésteres derivados do glicerol e de ácidos graxos, que são ácidos orgânicos possuindo de 4 a 24 átomos de carbono. Eles podem ser de cadeia curta (4 a 6 átomos de carbono), ou média (8 a 12 átomos) ou longa (mais que 12 átomos). Além do tamanho da cadeia de carbono, os ácidos graxos se diferenciam pelo número e posição das ligações duplas (MARTINS, 1993). A estrutura genérica de um triglicerídeo é mostrada na Figura 9.

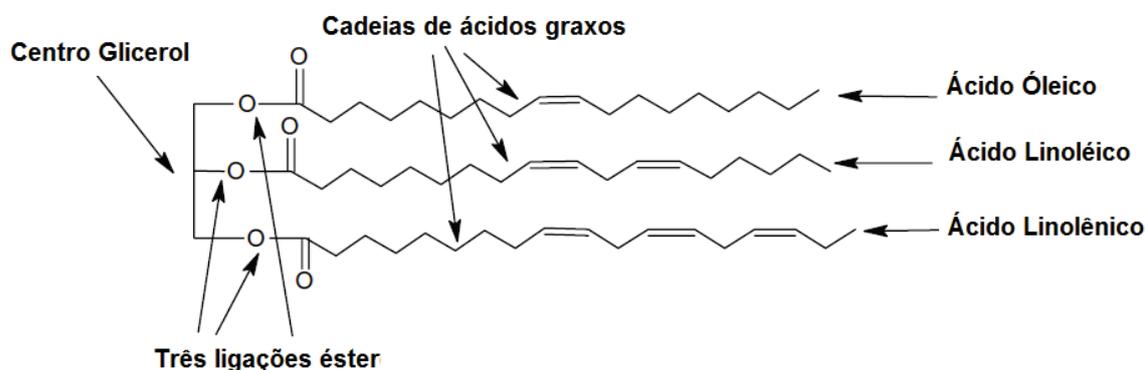
Ácidos graxos sem ligações duplas são conhecidos como saturados e aqueles que os possuem são chamados de monoinsaturados ou poli-insaturados (uma ou mais de uma ligação dupla, respectivamente). A Tabela 1 mostra os principais ácidos graxos presentes em óleos vegetais, representados na forma X:YΔZ sendo X número de átomos de carbono, Y número de insaturações e ΔZ a posição da dupla ligação.

TABELA 1 - COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS (% MASSA TOTAL) DE ALIMENTOS COMUNS

Alimento lipídico	Ácido Palmítico (16:0)	Ácido Palmitoléico (16:1Δ9)	Ácido Esteárico (18:0)	Ácido Oléico (18:1Δ9)	Ácido Linoléico (18:2Δ9)	Ácido Linolênico (18:3Δ9)
Oliva	13,7	1,2	2,5	71,1	10,0	0,6
Canola	3,9	0,2	1,9	64,1	18,7	9,2
Milho	12,2	0,1	2,2	27,5	57,0	0,9
Soja	11,1	0,1	4,0	23,4	53,2	7,8
Linhaça	4,8	0,0	4,7	19,9	15,9	52,7

Fonte: Adaptado de Fennema, 2010

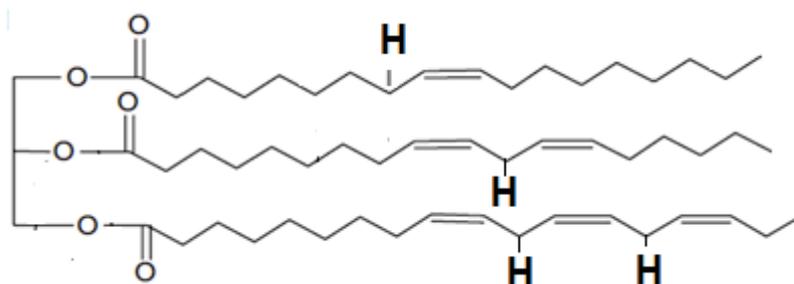
FIGURA 9 - ESTRUTURA DO TRIGLICERÍDEO COM EXEMPLOS DE ÁCIDOS GRAXOS UNIDOS POR UM CENTRO GLICEROL



Fonte: Adaptado Sharma; Kundu (2006)

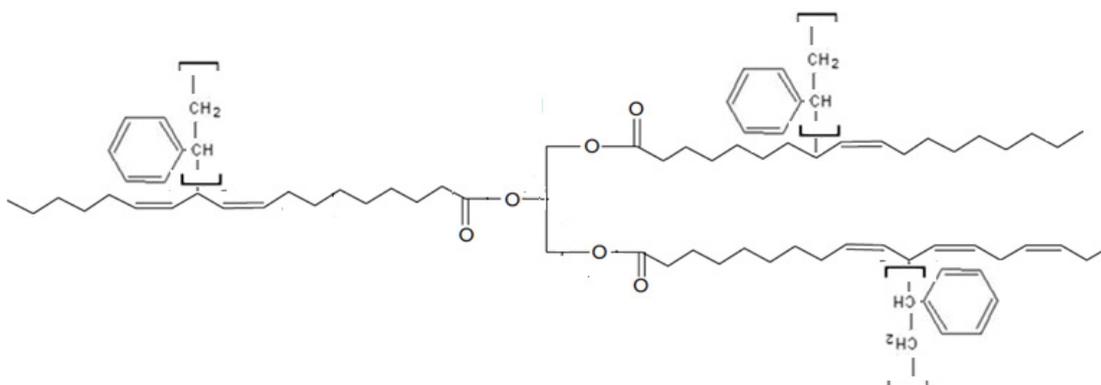
Estudos feitos por SHARMA e KUNDU (2006) questionaram a possibilidade da polimerização dos óleos vegetais, e revelaram que estes podem apresentar boas características para uma reação de polimerização radicalar, visto que possuem grandes quantidades de ligações duplas nos ácidos graxos e hidrogênios na posição alílica (Figura 10), por onde a copolimerização pode ocorrer, da mesma forma como na copolimerização do estireno com o polibutadieno.

FIGURA 10 - HIDROGÊNIO ALÍLICO LÁBEIS NA ESTRUTURA DO ÓLEO VEGETAL



Caso essa hipótese seja confirmada, o óleo vegetal terá a função de um agente reticulador na estrutura do polímero ligando, durante a reação, as cadeias de oligômeros do poliestireno (Figura 11).

FIGURA 11 – REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DA REAÇÃO ENTRE ESTIRENO E ÓLEO VEGETAL

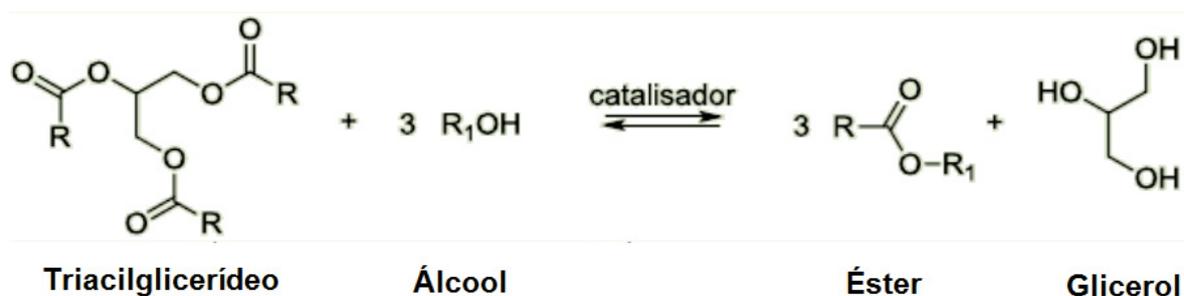


Caso a reação não ocorra, principalmente pelo impedimento estérico que o triglicerídeo proporciona, uma alternativa é modificar do óleo vegetal, para criar novos pontos de reação. Alguns métodos de modificação serão apresentados a seguir.

3.2.1 - Transesterificação via catálise básica

O processo mais comumente utilizado para a produção de monoésteres graxos a partir de óleos e gorduras é a transesterificação em meio alcalino, no qual se utiliza o hidróxido de sódio ou de potássio como catalisador (PEDROZO, 2009), mas também existe a reação em meio ácido ou através de processos enzimáticos. A reação genérica de transesterificação em meio alcalino está representada na Figura 12.

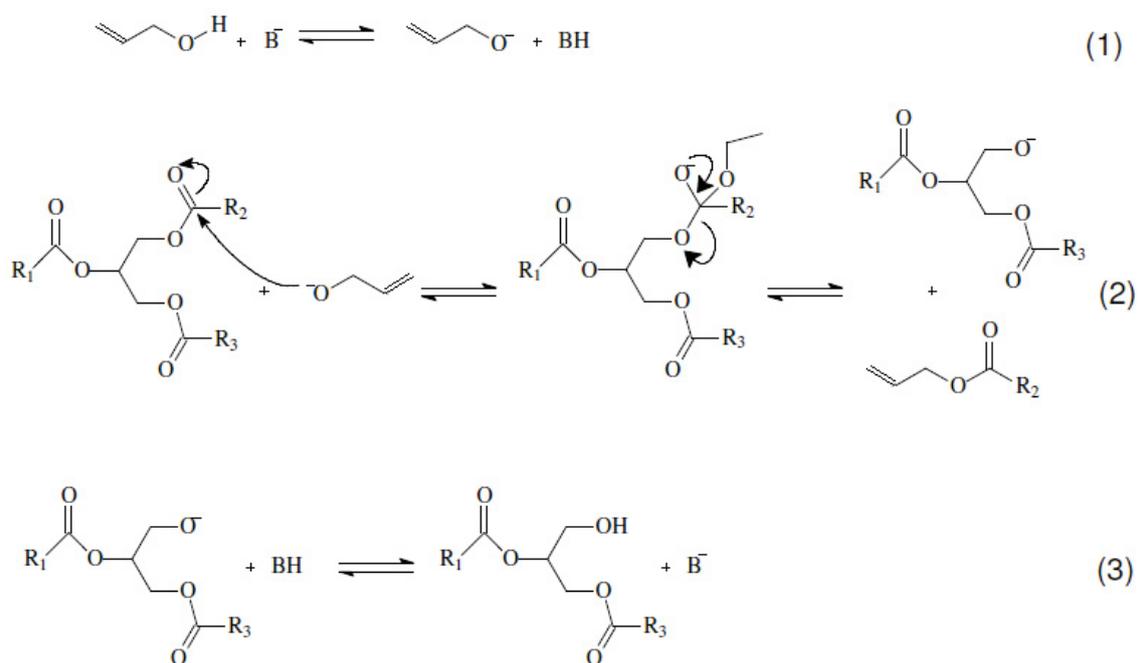
FIGURA 12 - REPRESENTAÇÃO GENÉRICA DA TRANSESTERIFICAÇÃO VIA CATÁLISE BÁSICA



Fonte: Adaptado de Sanli (2008), Dias (2008) e Morin (2007).

O álcool escolhido para a reação foi o álcool alílico (2-propen-1-ol), fato este justificado pela existência de uma dupla terminal que, após a transesterificação, aumentará a disponibilidade e a acessibilidade destas para a reação radicalar com o estireno. O mecanismo para a transesterificação entre o óleo vegetal e o álcool alílico é demonstrado na Figura 13.

FIGURA 13 - MECANISMO DE TRANSESTERIFICAÇÃO POR CATÁLISE BÁSICA.

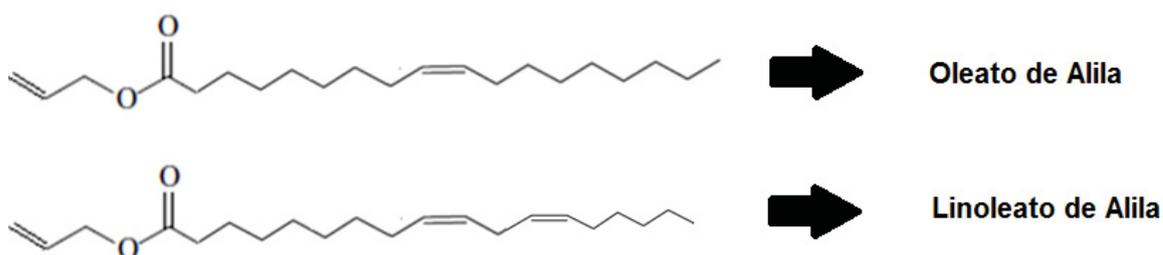


Fonte: Adaptado Schuchardt (1998).

Inicialmente, o OH^- (B^-) reage com o álcool alílico para produzir o alcóxido e a base protonada (H_2O) (1). Em seguida, ocorre o ataque nucleofílico do alcóxido ao carbono da carboxila do triacilglicerídeo (2). Com isso, o par de elétrons da insaturação é deslocado para o oxigênio formando um intermediário tetraédrico. Em seguida, o par de elétrons desloca-se para refazer a ligação dupla $\text{C}=\text{O}$ e simultaneamente há uma cisão heterolítica entre a ligação do carbono carboxílico e o oxigênio glicerídico, transformando o restante da molécula do triacilglicerídeo em um grupo abandonador. Há portanto a formação de uma molécula de éster alílico (2) e uma molécula de diacilglicerídeo (3). Por fim, ocorre a desprotonação do BH, regenerando a espécie ativa que, por sua vez, pode reagir com outra molécula de álcool alílico, iniciando outro ciclo do mecanismo. Pode-se também

nessa etapa ocorrer uma concorrência entre o hidrogênio da base protonada e a própria base do meio, o que resulta na formação de um sal de ácido graxo (sabão). O mecanismo pode ser iniciado também pelos diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos que, no final do processo, resultaram em uma molécula de glicerina e o éster. (SAMIOS, 2009; MARTYANOV, 2008; SAAD, 2005; SCHUCHARDT, 1998). Ao final de todo o processo haverá, para cada molécula de triacilglicerídeo, uma molécula de glicerina e três moléculas de éster alílico. Os principais ésteres alílicos formados a partir do óleo de milho são: oleato de alila e linoleato de alila (Figura 14).

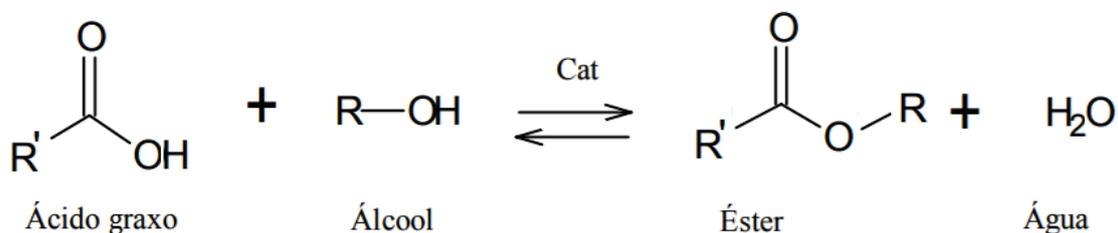
FIGURA 14 - PRINCIPAIS PRODUTOS DA TRANSESTERIFICAÇÃO



3.2.2 – Esterificação

A reação de formação de ésteres através de ácidos graxos é denominada esterificação, que consiste na obtenção de ésteres a partir da reação entre um ácido graxo e um álcool de cadeia curta, com formação de água como subproduto (Figura 15) (LEÃO, 2009).

FIGURA 15 - REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO CARBOXÍLICO



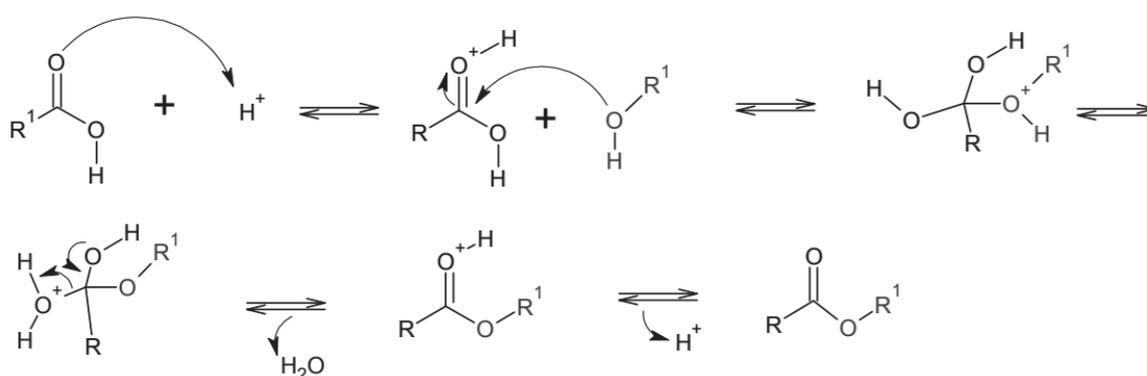
Fonte: Leão (2009).

A reação de esterificação é um processo reversível e o ácido catalisa tanto a reação direta (esterificação) como a reação inversa (hidrólise do éster). Assim, para deslocar o equilíbrio em favor dos produtos podem-se utilizar dois métodos,

considerando a temperatura de reação constante: remoção de um dos produtos, preferencialmente a água, ou utilizar um excesso de um dos reagentes (NEVES, 2008).

Nesta reação, no procedimento mais comum, o ácido carboxílico é protonado por um ácido de Brønsted, facilitando o ataque nucleofílico do álcool na carboxila, formando um intermediário tetraédrico que posteriormente sofre uma cisão com a perda de uma molécula de água e formando uma molécula de éster, como demonstrado na Figura 16.

FIGURA 16 - MECANISMO DA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS CATALISADAS POR ÁCIDOS DE BRØNSTED



Fonte: Neves (2008).

A esterificação é uma rota indicada quando o teor de ácidos graxos livres na matéria-prima é alto, ou mesmo para aproveitamento de resíduos de ácidos graxos. Apresenta taxas de reação superiores à transesterificação e permite o uso de catalisadores ácidos sem a ocorrência de saponificação (RASPE *et al*, 2014).

Esterificações utilizando catalisadores ácidos sólidos vem sendo muito empregados, principalmente com o uso de zeólitas e de à base zircônias. Também são utilizados catalisadores poliméricos com resina de troca iônica como por exemplo resinas sulfônicas de estireno e/ou divinilbenzeno (REIS *et al*, 2015).

Os ésteres formados, via transesterificação ou esterificação, terão algumas vantagens em relação ao uso do óleo de milho *in natura*, como um menor impedimento estérico, facilitado o acesso a ligação dupla e/ou ao hidrogênio alílico e o surgimento de um novo ponto de reação, a ligação dupla terminal. Esta ligação pode abrir em presença de radicais e reagir com o estireno.

3.3 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

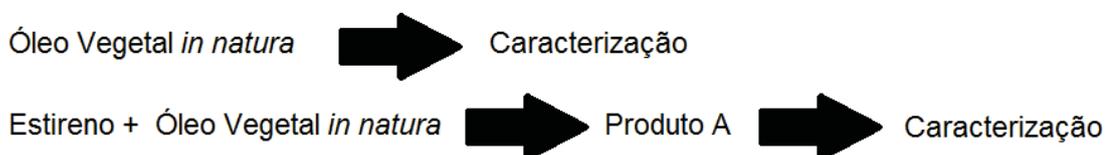
Após extensa busca, descobriu-se que há poucos dados na literatura relacionados ao uso de óleos vegetais/óleos modificados na polimerização do estireno. Nesse contexto, esta dissertação visa desenvolver um polímero, a partir do estireno com óleo vegetal e derivados, e verificar suas propriedades. Esse estudo apresenta um caráter inédito e valioso para a formação de novos materiais com vantagem econômicas e ambientais, visto que óleos vegetais possuem baixo custo e são renováveis. Assim, são apresentadas duas propostas de poliestireno modificado, sendo a primeira a reação entre o estireno e óleo de milho e a segunda uma reação entre estireno e óleo de milho modificado com álcool alílico.

4 – MATERIAIS E MÉTODOS

O objetivo principal é a preparação de um polímero com propriedades modificadas a partir de monômero de estireno introduzindo óleo vegetal *in natura* modificado, para avaliar suas propriedades físicas e químicas. Foram, portanto, estipuladas as seguintes etapas para a realização do estudo (Figura 17).

FIGURA 17 - RESUMO DAS ETAPAS

ETAPA 1



ETAPA 2



4.1 – MATERIAIS

4.1.1 – Reagentes e Solventes

- Acetona deuterada – 99,9% – Sigma Aldrich – CAS 666-52-4
- Álcool alílico – 98% – RPB – Carlos Erba
- Amberlyst-15 (catalisador sulfônico ácido) – 4,7mmol SO₃H.g⁻¹; área específica: 50m².g⁻¹; volume de poros: 0,40 cm³.g⁻¹; diâmetro médio de poros: 300Å; tamanho de partícula: 0,600 a 0,850 mm.
- Ácido Oléico – 90% - Sigma Aldrich – CAS 112-80-1
- Ácido sulfúrico – 95-97% – Merk – CAS 7664-93-3
- Cloreto de cálcio anidro – 99% – Vetec

- Clorofórmio – 99,8% – LabSynth – CAS 67-66-3
- Clorofórmio deuterado – 99,8% – Sigma Aldrich
- Enxofre – 99% – LabSynth
- Estireno – 99% – Sigma Aldrich – CAS 100-42-5
- Éter de petróleo – 99,9% – Reagen
- Éter etílico – 98% – Ecibra
- Fio de cobre comercial
- Heptano – 99% - Sigma Aldrich
- Hidróxido de potássio – 87% – Neon – CAS 1310-58-3
- MSTFA (N-metil- N-trimetilsiltrifluoracetamide) – 99% - Sigma Aldrich
- Óleo de milho refinado – Campestre (Corn products)
- Peróxido de benzoíla – 99%
- Sulfato de sódio anidro – 99% – Neon – CAS 7757-82-6

4.1.2 – Equipamentos

- Aparelhagem comum de laboratório.
- Agitador mecânico Fisaton.
- Analisador térmico - Calorimetria exploratória diferencial (DSC) – Netzch, modelo DSC 200F3 MAIA.
- Balança analítica – And, modelo HR-120.
- Balança analítica digital – Micronal, modelo B600.
- Cromatógrafo – CG-2010 *Plus* Shimadzu com injetor Split/Splitless, detector Ionizador de chama (DIC) e coluna Select biodiesel da Agilent com 15 m x 0,32 mm x 0,10 µm.
- Espectrômetro de Infravermelho com transformada de Fourier – Bomem MB Series.
- Espectrômetro de ressonância magnética nuclear (RMN) – Bruker, 200 MHz, 4,7 tesla.
- Placa de aquecimento e agitação magnética – Corning Stirrer / Hot Plate.
- Evaporador rotativo – Tecnal TE – 210

4.2 – MÉTODOS E TÉCNICAS

4.2.1 - Purificação do monômero de estireno

O estireno, antes de destilado, foi lavado em um funil de separação com solução aquosa de NaOH a 5%(m/v), a fim de retirar o inibidor fenólico. Após decantação, foram separadas as fases aquosas (coloração rosa) da orgânica (coloração amarela). O procedimento foi repetido por três vezes, ou até que não houve mais o desenvolvimento de cor. Em seguida, o monômero foi lavado com água destilada até que o pH da solução estivesse em torno de 7 (verificado com papel indicador Universal Merck). A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio e o monômero foi guardado na geladeira por cerca de 24h.

A destilação foi realizada da seguinte forma: foi colocado em um balão de 500 mL 30 g de enxofre sólido e 300 mL de estireno, o qual foi acoplada a uma coluna contendo em seu interior um fio de cobre. (MANO; DIAS; OLIVEIRA, 2004). A destilação foi então conduzida a um vácuo de 250 mmHg em banho de vaselina à temperatura de 80°C.

4.2.2 – Reação de polimerização do estireno com óleo de milho (Polímero A)

A reação foi conduzida em um balão de três vias de 250 mL com agitação magnética, acoplado a um sistema de refluxo em banho de vaselina. O peróxido de benzoíla foi solubilizado no óleo de milho a 40 °C e, em seguida, adicionou-se, gota a gota, o estireno. Ao final da adição iniciou-se a contagem do tempo. Todo o sistema foi colocado sob atmosfera de nitrogênio.

As condições das reações foram consideradas a partir da reação de polimerização do estireno puro com temperatura definida em 80°C, e foram estipuladas quatro condições distintas de reação. A reação foi mantida por tempo e proporção determinado conforme indicado na Tabela 2.

TABELA 2 – PLANEJAMENTO ESTATÍSTICO 2² PARA A REAÇÃO ESTIRENO/ÓLEO DE MILHO

Reações	Proporção de óleo em estireno	Tempo(h)	Temperatura(°C)
R1	12,5%(1:8)	4	80
R2	6,25%(1:16)	4	80
R3	12,5%(1:8)	6	80
R4	6,25%(1:16)	6	80
PC	9,75%(1:12)	5	80

4.2.3 – Reação de transesterificação do óleo de milho com álcool alílico

A transesterificação foi realizada via catálise básica com hidróxido de potássio (KOH), conduzida em um balão de 125 mL. Foi também montado um planejamento 2³ com oito condições distintas, como mostra a Tabela 3.

Inicialmente foi adicionado em um balão de fundo redondo o catalisador com o óleo e, em seguida, o álcool nas proporções especificadas. A temperatura foi controlada através de um banho de vaselina. Ao final do tempo de reação o excesso de álcool e a glicerina formada foram extraídas com água. A adição de água fez com que formasse uma emulsão e foi preciso esperar 24 h em um funil de separação para que a separação de fase ocorresse. Após a separação, o óleo foi colocado em um evaporador rotativo a fim para eliminar resquícios de água. O óleo foi então guardado em um dessecador (SAAD, 2005). O produto transesterificado foi posteriormente analisado por FTIR, CCD, RMN e CG.

TABELA 3 - PLANEJAMENTO ESTATÍSTICO 2³ PARA A REAÇÃO ÓLEO DE MILHO/ÁLCOOL ALÍLICO

Reações	Relação óleo/álcool	Tempo(h)	Temperatura(°C)
T1	1:6	2	60
T2	1:9	2	60
T3	1:6	2	80
T4	1:9	2	80
T5	1:6	4	60

T6	1:9	4	60
T7	1:6	4	80
T8	1:9	4	80
PC	1:7,5	3	70

NOTA: *Todas as reações foram realizadas com 0,5%(m/m de óleo) de KOH, como catalisador básico.

4.2.4 – Reação de esterificação entre ácido oleico e álcool alílico

A esterificação foi conduzida em um balão de 100 ml em um sistema aquecido por um banho de vaselina, agitado magneticamente e com refluxo acoplado. O catalisador ácido Amberlyst-15, previamente lavado com água e seco a 75 °C, foi pesado 5% $m_{cat}/m_{ácido\ oleico}$. Em sequência foi adicionado ácido oleico e álcool alílico em proporção 1:10. A reação foi realizada a 80 °C por 7 h. Após o tempo transcorrido o produto foi filtrado e submetido a uma destilação a vácuo a 110 °C para remoção do álcool. O produto então foi novamente submetido à nova reação de esterificação nas mesmas proporções, porém por 5 h novamente à 90 °C. A purificação ocorreu com a filtragem do catalisador e destilação a vácuo do álcool alílico. O produto da destilação foi colocado em um funil de separação e foi adicionado água para extração do residual de álcool. O produto de esterificação passou por nova extração com clorofórmio para remoção da água residual e após separação, foi colocado em um evaporador rotativo sob vácuo a 90 °C por 40 min para remoção do clorofórmio.

4.2.5 – Reação de polimerização do estireno com o éster de alila ou com éster de ácido oléico (Polímero B)

A reação de polimerização foi conduzida em um balão de duas bocas acoplado a um sistema de retenção de umidade, contendo cloreto de cálcio. O aquecimento do balão foi realizado através de um banho de vaselina com agitação magnética. O peróxido de benzoíla foi solubilizado no éster de alila a 120 °C por 1 h em atmosfera de nitrogênio. Ao final do tempo esperou-se o sistema resfriar até 90 °C para iniciar a adição, gota a gota, de estireno. O meio reacional foi mantido nessas condições até observar um aumento da viscosidade, indicando a formação de um polímero de massa molar elevada. O produto final foi então transferido para um molde e submetido à cura em uma estufa a 85 °C durante tempo variável.

TABELA 4 - PLANEJAMENTO PARA A REAÇÃO ENTRE ESTIRENO E OLEATO DE ALILA

Reações	% de oleato de alila	Tempo de reação	Tempo de Cura
EOS2%	2%	2 h 40 min	24 h
EOS5%	5%	3h 15 min	36 h
EOS10%	10%	3h 50 min	42 h
EOS15%	15%	4h 40 min	54 h

4.3 – CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO VEGETAL, PRODUTO DE TRANSESTERIFICAÇÃO E/OU ESTERIFICAÇÃO E DOS POLÍMEROS

4.3.1 – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier

As análises por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas em um espectrofotômetro Bomem MB Series. Os espectros foram obtidos com uma resolução de 4 cm^{-1} , 16 scans entre as regiões de infravermelho de $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$. As amostras foram analisadas na forma de filme, sob placa de KBr ou maceradas com KBr para formação de uma pastilha.

4.3.2 – Ressonância magnética nuclear

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de ^1H) e de carbono 13 (RMN de ^{13}C) foram obtidos em espectrômetro de RMN Bruker AVANCE® 200 MHz e 50 MHz com campo magnético de 4,7 tesla. Foram utilizados tubos de vidro de 5 mm de diâmetro, acetona ou clorofórmio deuterado como solvente e TMS como padrão interno. Estes procedimentos foram realizados no Centro de RMN da UFPR.

4.3.3 – Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial foi realizada no equipamento DSC 200 F3 Maia da NETZCH, a uma taxa de aquecimento constante igual a $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, desde a temperatura ambiente até $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ e resfriado até $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$, sob fluxo constante de nitrogênio em porta-amostra de alumínio. As condições específicas de aquecimento/resfriamento para cada amostra foram determinadas no momento da realização dos experimentos. Estes procedimentos foram realizados no Departamento de Química da UFPR.

4.3.4 – Cromatografia em camada delgada (CCD)

Para a realização desta técnica foram selecionadas cromatoplasmas contendo sílica cromatográfica na superfície. Com ajuda de um capilar, foi adicionada uma gota de produto sobre a placa e uma gota de óleo de milho, que serviu como referência. Em seguida a placa foi transferida para uma cubeta de vidro contendo uma solução de éter de petróleo/éter etílico 9:1 (fase móvel). Terminada a eluição, foi então retirada a placa e esperado a evaporação do solvente para posterior desenvolvimento das manchas. O desenvolvimento se deu com o borrifamento de solução de ácido sulfúrico 50% em metanol nas cromatoplasmas e aquecimento das mesmas.

4.3.5 – Cromatografia em fase gasosa (CG)

Foi utilizado o cromatógrafo CG-2010 *Plus* Shimadzu com injetor Split/Splitless (Temperatura de injeção: $380\text{ }^{\circ}\text{C}$, Volume de injeção: $1\mu\text{L}$ e Razão do Split: 10), detector Ionizador de chama (DIC) (Temperatura do detector: $400\text{ }^{\circ}\text{C}$) e coluna Select biodiesel da Agilent com $15\text{ m} \times 0,32\text{ mm} \times 0,10\text{ }\mu\text{m}$. A coluna foi programada para: a análise inicia-se com a coluna a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, seguido de um aquecimento de $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, posteriormente, a uma taxa de $7\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ a coluna atinge a temperatura de $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ e, a uma taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ atinge $380\text{ }^{\circ}\text{C}$, permanecendo nesta temperatura por 6 min. Esta programação resulta em tempo total de corrida de 36,81 min. Gás de arraste: hélio com vazão total de $29,2\text{ cm}^3/\text{min}$. Este procedimento foi realizado pelo LACTA – Laboratório de Cinética e Termodinâmica Aplicada – do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

4.3.6 – Índice de acidez

. O procedimento foi realizado por titulação com uma solução padronizada de NaOH $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ ($0,009043 \text{ mol.L}^{-1}$) em triplicata. A amostra foi preparada pesando duas gotas do produto (20-30 mg) e solubilizado em 5 mL de etanol com adição de duas gotas de fenolftaleína. A titulação procedeu-se até a viragem e então anotado o volume. Foi necessário descontar do volume titulado a acidez referente ao solvente etanol (0,3 mL). Com o volume é possível encontrar o número de mol e massa de ácido oléico remanescente

4.3.7 – Ensaio de extração

O ensaio de extração foi conduzido seguindo a norma ASTM D 543. Os corpos de prova dos polímeros testados tinham dimensões mínimas de 1 cm^2 e espessura de 0,3 cm. De acordo com a norma para cada cm^2 de amostra foi adicionado 6 a 8 mL de solvente. O solvente utilizado para o ensaio foi o éter de petróleo. As amostras ficaram em contato com o solvente por uma semana, com agitação diária. Após esse tempo as amostras ficaram na capela para evaporação do solvente por 24 h e depois mais 24 h em uma estufa a vácuo. As amostras foram novamente pesadas e calculou-se a diferença de massa. O solvente foi analisado por FTIR.

4.3.8 – Ensaio de resistência ao solvente

O ensaio foi conduzido em tubos de ensaio para as amostras de polímeros que obtinham massa entre 0,15 – 0,2 g para 2 mL de solvente. Os corpos de prova ficaram em repouso e imersos por, no mínimo, 12 h. Após o tempo transcorrido os tubos de ensaio foram agitados e analisado o comportamento. Para tal teste foi utilizado como solvente acetona e clorofórmio.

5 – APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 – ÓLEO DE MILHO E MODIFICAÇÕES

Para a reação com o estireno foi escolhido como óleo vegetal o óleo de milho por apresentar cerca de 75% de ácidos graxos insaturados. Além do óleo *in natura*, também foram utilizados como produtos de partida derivados do óleo de milho provenientes da reação de transesterificação (ésteres de alila) e da reação de esterificação do ácido oleico (oleato de alila), um dos ácidos graxos presente no óleo de milho.

5.1.1 – Reações de transesterificação

Os ésteres de alila foram produzidos por transesterificação em meio alcalino, utilizando álcool alílico em excesso e empregando hidróxido de sódio como catalisador e tendo possíveis subprodutos mono e diacilglicerídeos.

O planejamento fatorial 2^3 empregou razões molares álcool:óleo de 1:6 e 1:9, temperaturas de 60 e 80°C e tempos de reação de 2 e 4h e concentração de 0,5% (m/m) de KOH, sempre em relação à massa de óleo empregada. Como resultado, depois do processo de purificação, o óleo transesterificado ficou visualmente com o mesmo aspecto de cor e com viscosidade aparente menor que o óleo *in natura*.

Como avaliação preliminar foi feita uma cromatografia em camada delgada (CCD) ao final de cada experimento. A Figura 18 apresenta os resultados da CCD. Em todas as cromatoplacas a mancha da esquerda se refere ao óleo de milho puro e a mancha da direita aos produtos da transesterificação. Pode-se observar que o óleo de milho possui uma maior afinidade pela sílica, e portanto, durante a corrida cromatográfica, possui um menor deslocamento em relação aos produtos. Os ésteres de alila, dentre os produtos, é o que apresenta menor afinidade pela sílica e assim mostrou uma migração cromatográfica (R_f) maior. Portanto manchas na

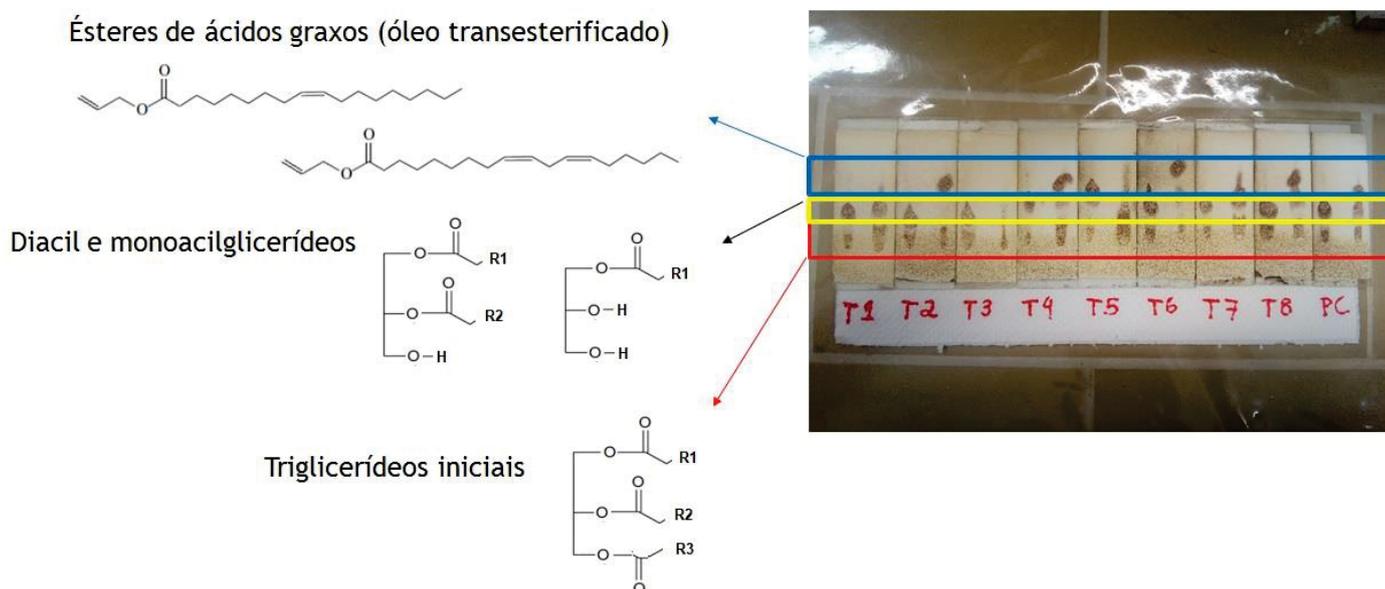
região dos produtos que apresentem um Rf intermediário são subprodutos mono e diacilglicerídeos e devem ser interpretados como um sinal de reação incompleta.

FIGURA 18 - CROMATOPLACAS RESULTANTES DA CCD, A ESQUERDA ÓLEO DE MILHO IN NATURA E A DIREITA ÓLEO TRANSESTERIFICADO



Os produtos das reações de transesterificação T2, T4, T6, T8 e PC apontaram para uma maior formação dos ésteres alílicos, contudo em T4, T6, T8 e PC também foram observadas manchas de subprodutos. Como T6 mostrou ter uma mancha de subproduto menos destacada que T4, T8 e PC, e este, juntamente com o produto T2 foram selecionados para as próximas etapas de caracterização.

FIGURA 19 - AS TRÊS SECÇÕES DAS CROMATOPLACAS E SUAS RESPECTIVAS COMPOSIÇÕES



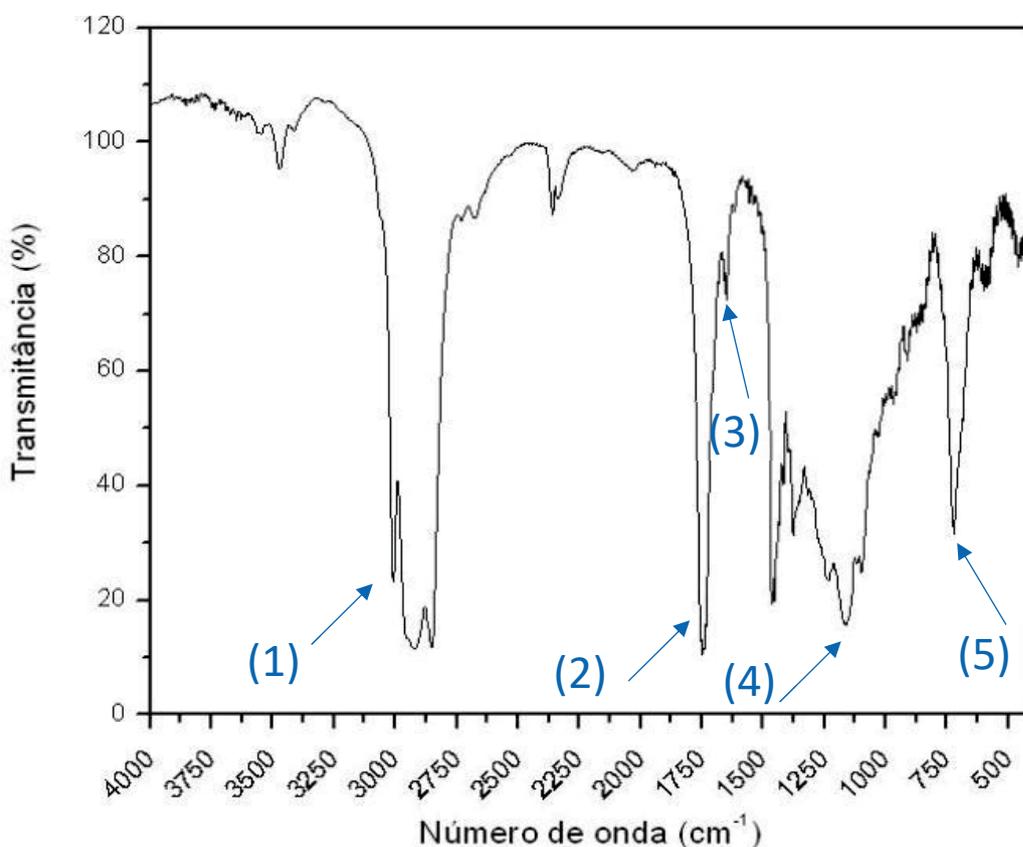
5.1.2 – Caracterização do óleo de milho e seus produtos de transesterificação T2 e T6

O óleo de milho e derivados foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), ressonância magnética nuclear (RMN de ^1H e de ^{13}C) e cromatografia em fase gasosa. Os resultados estão apresentados a seguir.

5.1.2.1 – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier

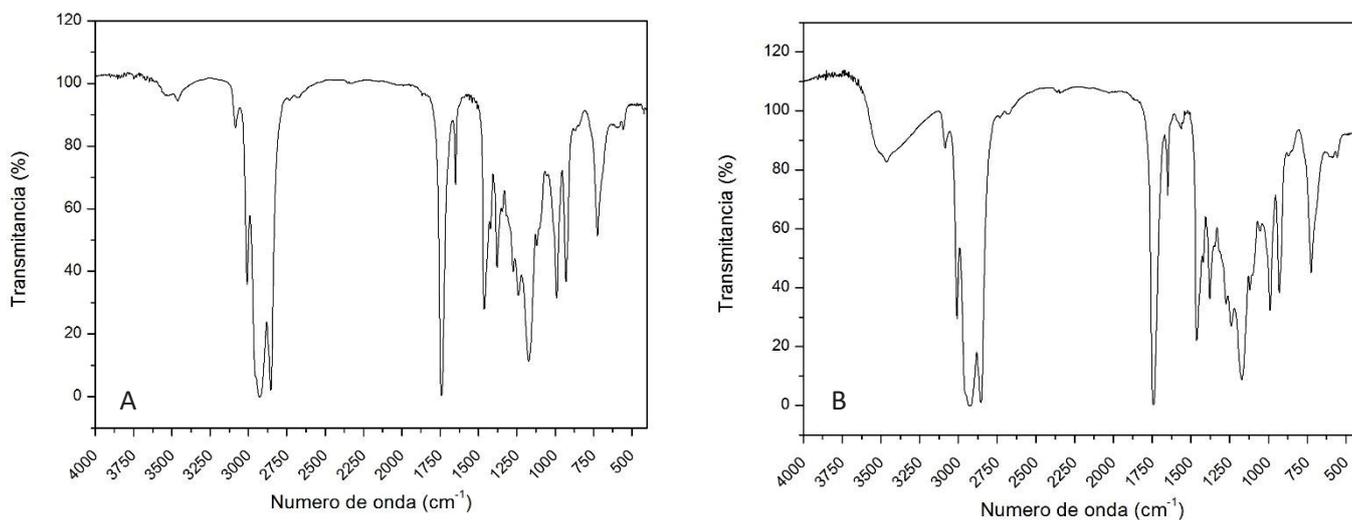
O espectro na região do infravermelho do óleo de milho (Figura 8) apresenta bandas pronunciadas em 3000 cm^{-1} referentes ao estiramento (1) C-H sp^2 ; 2890 cm^{-1} e 2810 cm^{-1} referentes ao estiramento H-C sp^3 ; (2) banda clássica em 1745 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação do grupo C=O; (4) estiramento de grupos éster -COO- em 1165 cm^{-1} . É possível visualizar também (3) uma banda fraca em 1600 cm^{-1} do estiramento C=C das insaturações presentes no óleo de milho. Ligações duplas com configuração Z, são comprovadas pela (5) banda forte de dobramento C-H próxima de 700 cm^{-1} (RAMPAZZO, 2015).

Figura 20 - Espectro no Infravermelho do óleo de milho



Para os produtos de transesterificação T2 e T6 os espectros estão apresentados na Figura 21.

FIGURA 21 - (A) ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO T2. (B) ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DE T6



Destacam-se as bandas fortes de 1745 cm^{-1} correspondente ao estiramento da ligação C=O de ésteres, as bandas fracas em 1610 cm^{-1} do estiramento das ligações C=C e o dobramento C-O com uma banda forte em 1180 cm^{-1} , revelando as características elementares de uma transesterificação. Outro ponto importante é o aparecimento de duas bandas média em 1020 cm^{-1} e 950 cm^{-1} mostrando do dobramento C-H referente a porção alílica. Porém no espectro apresentado na Figura 21 (B) há uma banda larga entre 3000 e 3500 cm^{-1} característico de O-H. Essa banda pode ser proveniente da presença de mono ou diacilglicerídeos remanescentes, assim como de água residual no produto.

De forma geral ambos os espectros ficaram muito semelhantes ao espectro do óleo de milho *in natura*. A única diferença mais significativa é o aumento da intensidade da banda em 1610 cm^{-1} das ligações C=C, o que indicaria a presença da dupla terminal do éster.

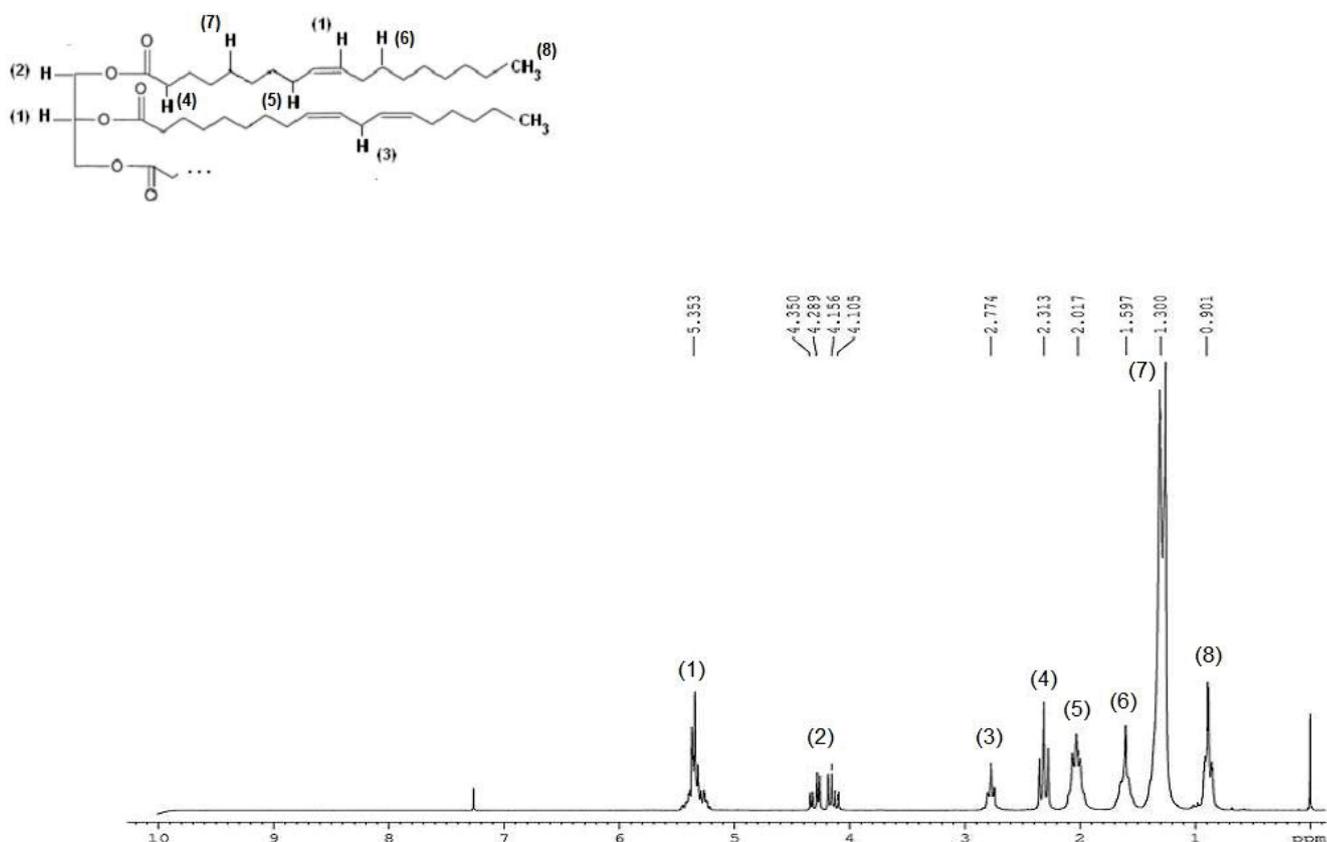
5.1.2.2 - Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

A espectroscopia de RMN de ^1H foi utilizada com o propósito de caracterizar os ésteres de alila obtidos por transesterificação alcalina a partir do óleo de milho.

Essa técnica permite observar a evolução da reação através de mudanças nos sinais característicos dos triglicerídeos, visto que, no início da reação, apenas estes sinais são observados. Assim, foi necessário obter o espectro do óleo de milho puro e do óleo transesterificado (T2) para uma análise comparativa.

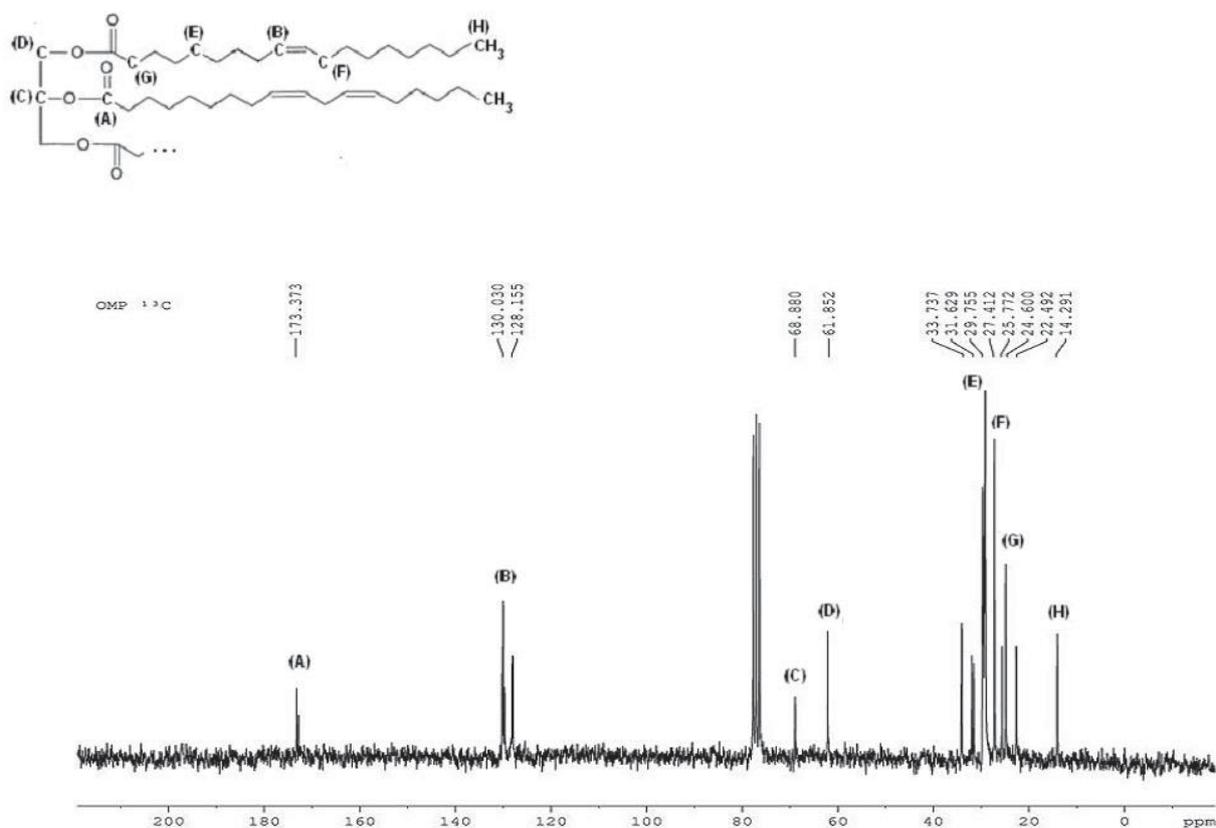
O espectro de RMN de ^1H do óleo de milho *in natura* (Figura 22) apresenta os seguintes conjuntos de sinais característicos: (1) hidrogênios oleofínicos e um hidrogênio metínico do glicerol de 5,1 a 5,5 ppm; (2) hidrogênios metilênicos do glicerol de 4,0 a 4,4 ppm; (3) hidrogênios dialilmetilênicos de 2,6 a 2,9 ppm; (4) grupos metilênicos α -carboxílicos de 2,2 a 2,4 ppm; (5) grupos metilênicos vizinhos ao carbono insaturado de 1,9 a 2,1 ppm; (6) grupos alílicos vizinhos de átomos de carbonos saturados de 1,5 a 1,7 ppm; (7) grupos metilênicos ligados a dois átomos de carbonos saturados de 1,1 a 1,4 ppm e (8) grupos metila terminais de 0,7 a 0,9 ppm (ZAMORA; GÓMEZ; HIDALGO, 2002).

FIGURA 22 - ESPECTRO DE RMN DE ^1H (200MHZ, CDCl_3 , TMS) DO ÓLEO DE MILHO



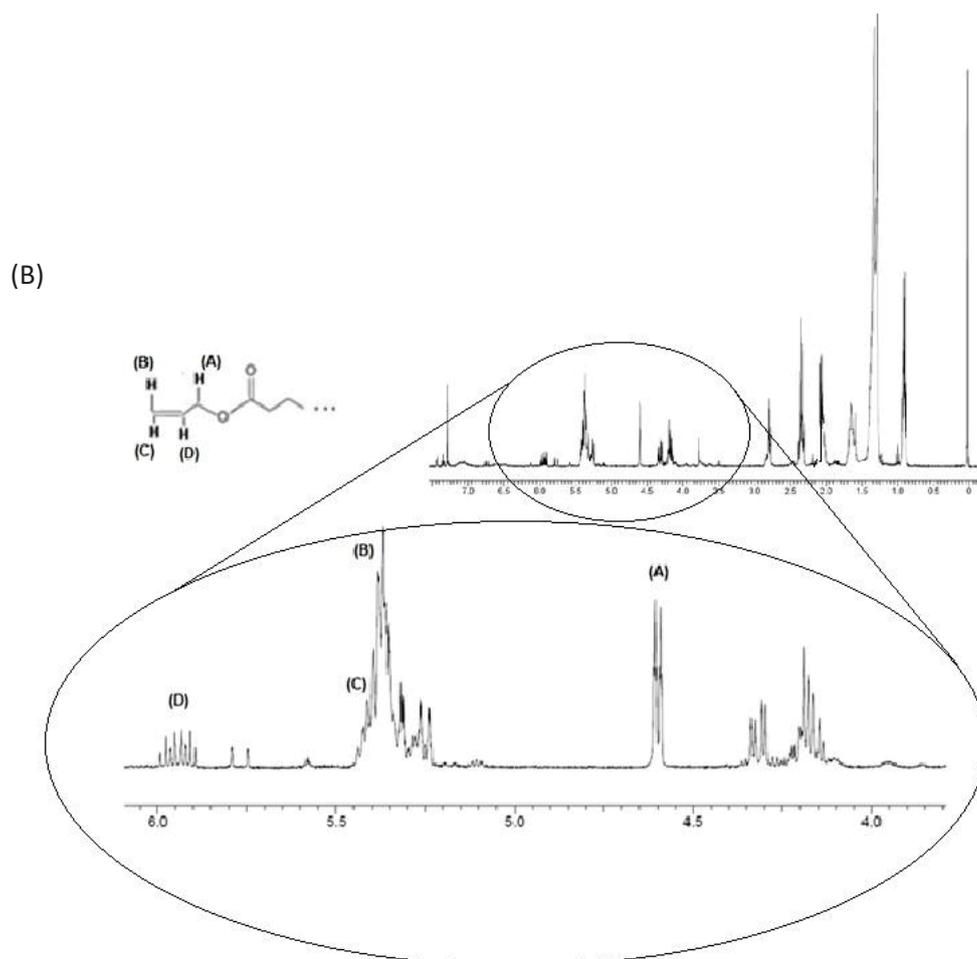
A análise da Figura 23 referente ao espectro de RMN de ^{13}C do óleo de milho *in natura* apresenta quatro regiões com deslocamentos químicos distintos: 173,3 ppm (A) referente aos carbonos de C=O dos ésteres, 130,0 e 128,2 ppm (B) característico de átomos de carbonos insaturados dos ácidos graxos, 68 (C) e 61 ppm (D) carbonos do glicerol (ZAMORA; GÓMEZ; HIDALGO, 2002). Em 29,8 ppm (E) encontram-se os grupamentos CH_2 , em 27,4 ppm (F) os CH_2 alílicos externos à $\text{C}=\text{C}$, em 25 ppm (G) carbono α -carbonílico e as metilas em 14,3 ppm (H) (SILVA, 2014).

FIGURA 23 - ESPECTRO DE RMN DE ^{13}C (50MHZ, CDCl_3) DO ÓLEO DE MILHO *IN NATURA*



Comparando o espectro de RMN de ^1H do óleo de milho *in natura* com o do produto transesterificado obtido na reação T2 (Figura 24-A) observa-se que houve uma modificação na região de 4,0 e 4,5 ppm, o que pode indicar uma conversão parcial dos triglicerídeos em ésteres, visualizado na Figura 24-B (SAAD, 2005). Outros sinais importantes foram observados em 4,7 ppm, referente aos átomos de hidrogênio alílicos vizinhos a um átomo de carbono insaturado terminal e a um átomo de oxigênio (A); de 5,8 a 6,0 referente ao átomo de hidrogênio (D) ligado diretamente a um átomo de carbono insaturado no qual acopla com hidrogênios vicinais (B) e (C) e com (A) gerando um duplo duplo-dublete, visualizado na Figura 24-B. Os hidrogênios (B) e (C) revelam sinais na faixa de 5,4 a 5,6 ppm. (PAVIA, 2010).

FIGURA 24 – (A) ESPECTRO DE RMN DE ^1H (200MHZ, CDCl_3 , TMS) DE T2. (B) AMPLIAÇÃO DA FAIXA DO ESPECTRO DE RMN DE ^1H DE T2 ENTRE 3,6 PPM E 6,2 PPM



O fato observado por FTIR e por RMN indicam uma reação parcial e que o rendimento da reação não é 100%. Para isso foi então feita uma análise de cromatografia em fase gasosa (CG).

5.1.2.3 – Cromatografia em fase gasosa (CG)

As amostras foram preparadas com alíquotas de 60 µL e diluídas em heptano para um volume final de 5 mL. Na sequência, em um vial (capacidade para 2 mL) foram transferidos 150 µL da amostra diluída, adicionando 150 µL do mix de padrões internos e 100 µL de MSTFA (N-metil- N-trimetilsiltrifluoracetamide). Agitou-se a mistura vigorosamente e, para garantir a derivatização dos componentes, a solução foi mantida em repouso durante 20 min, com agitação em intervalos de 5 em 5 min. Após o tempo, adicionou-se 1100 µL de heptano. Desta forma, a concentração de amostra na solução de injeção é de, aproximadamente, 1 mg.mL⁻¹.

Foram portanto analisadas os produtos das reações provenientes do planejamento 2³ e seus resultados de rendimento estão apresentados na Tabela 1.

TABELA 5 - RESULTADOS DA CG EM RENDIMENTO DE ÉSTERES DE ALILA.

AMOSTRA	RENDIMENTO (%)
T1	4,05
T2	32,08
T3	4,36
T4	12,53
T5	6,08
T6	19,91
T7	5,10
T8	16,44
PC	8,03

As reações T2 e T6 foram as que obtiveram os melhores valores de rendimento, como já era esperado pelas análises anteriores. Porém, os rendimentos foram muito abaixo do esperado (32% no melhor resultado). Assim, foram realizadas mais quatro reações em novas condições e reavaliadas por CG.

TABELA 6 - AMOSTRAS EM NOVAS CONDIÇÕES E AVALIAÇÃO DE RENDIMENTO POR CG

AMOSTRA	PROPORÇÃO ÓLEO:ÁLCOOL	TEMPERATURA (°C)	TEMPO (h)	RENDIMENTO (%)
TESTE I	1:9	80	6	24,70
TESTE II	1:9	80	8	31,96
TESTE III	1:9	100	6	27,13
TESTE IV	1:12	120	8	42,19

Com novas condições, mais severas, houve uma melhora no rendimento, mas ainda abaixo do esperado com apenas 42%. Dessa forma, o produto de transesterificação contém mais da metade de sua composição de subprodutos e impurezas não sendo viável para a reação com o estireno. Para obter o éster desejado, com melhores condições de rendimento e pureza, optou-se em realizar uma reação de esterificação com um ácido graxo insaturado.

5.1.3 – Reação de esterificação

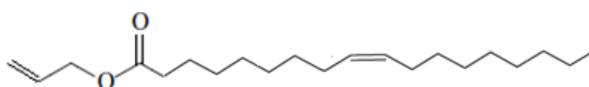
O éster oleato de alila (Figura 25) foi produzido através de uma esterificação do ácido oleico em excesso de álcool alílico com catalisador ácido Amberlyst-15. Uma das principais vantagens desse método é a pureza que o produto final possui e a fácil separação do catalisador em relação ao método de transesterificação, além da não formação de sabão durante a reação, o que facilita muito as etapas de purificação.

Para esse processo, foi desenvolvida uma metodologia própria empregando duas etapas de reação, a fim de otimizar o processo. Na primeira etapa os reagentes são misturados no balão e colocados nas condições de 80 °C por 7 h. Posteriormente o produto foi destilado para remoção da maior parte do álcool alílico. O rendimento da reação foi testada e concluiu-se que poderia ser melhorada, portanto uma segunda etapa foi utilizada e, no lugar do ácido oleico, foi colocado o produto da primeira etapa, mantendo as mesmas proporções dos outros reagentes e sob condições de 90 °C por 5h. Ao final do processo, foi novamente destilado e

na sequência extraído com água para remoção do álcool alílico. O produto final ainda passou por uma outra extração com clorofórmio como solvente para remoção de água residual. Para garantir a ausência de água foi adicionado um agente dessecante, sulfato de sódio seco, e colocado em repouso por 12h. Então, após filtração, foi posto em um evaporador rotativo para eliminar o solvente. Os valores de rendimento melhoraram e foram apresentados junto com o índice de acidez.

O produto final tem uma coloração caramelo, mais escura que o reagente de partida ácido oleico, com aparência menos viscosa e aroma levemente adocicado, característico de ésteres e muito diferente do odor irritadiço do álcool alílico.

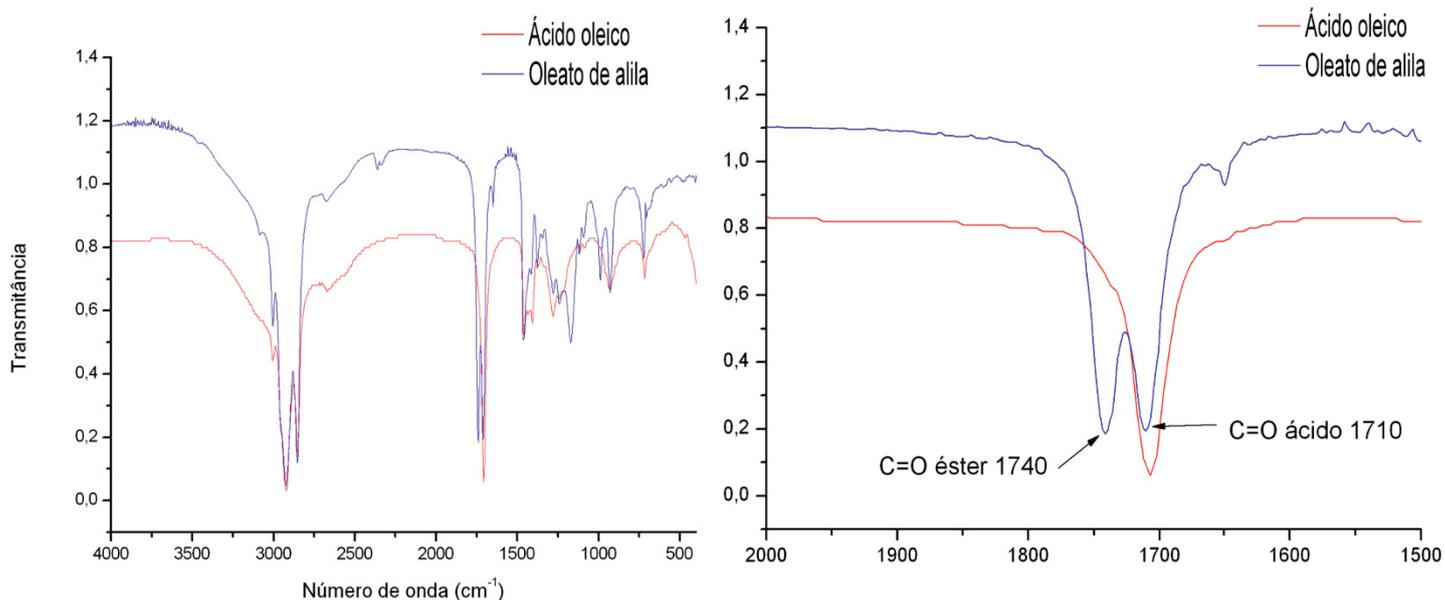
FIGURA 25 - ESTRUTURA DO OLEATO DE ALILA



5.1.3.1 – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier

Ao final de cada etapa uma amostra do produto foi analisada por FTIR para acompanhar a evolução da reação, visto que os sinais de ácido oleico deve desaparecer e os de éster devam surgir. Essas análises são apresentadas na Figura 26.

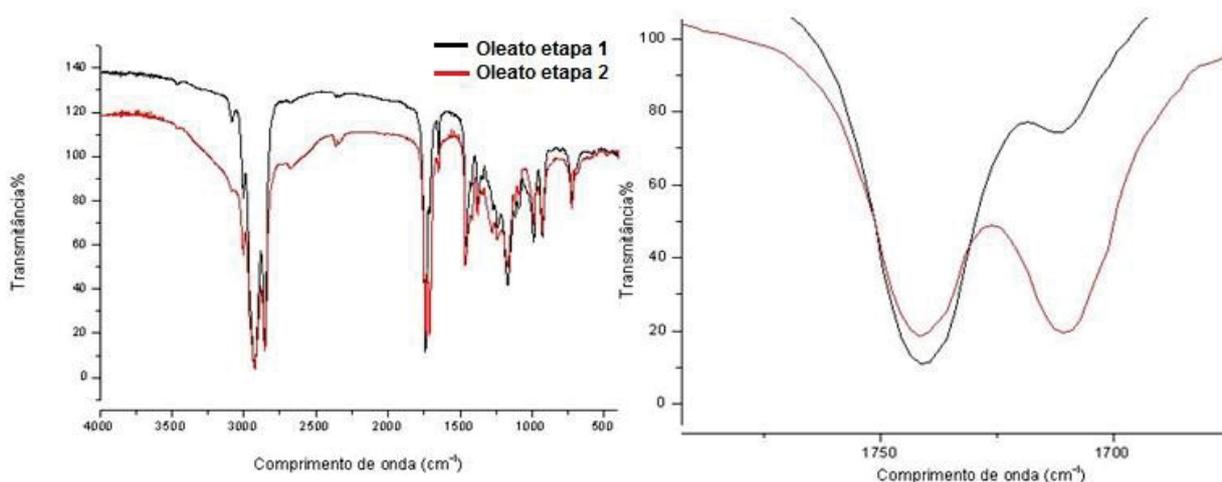
FIGURA 26 - INFRAVERMELHO DO ÁCIDO OLÉICO E OLEATO DE ALILA E COM DESTAQUE PARA REGIÃO 1500 A 2000 cm^{-1} DA PRIMEIRA ETAPA.



É possível comprovar a evolução da reação pelo aparecimento da banda de 1740 cm^{-1} referente ao éster de alila, e a diminuição da banda em 1710 cm^{-1} referente ao consumo do ácido oleico.

Ao final da segunda etapa a análise de FTIR (Figura 27) mostra uma diminuição ainda mais pronunciada na banda do ácido e um aumento na banda do éster, refletindo uma melhor conversão, o que justifica o emprego desta etapa. Para calcular o rendimento da reação foi utilizado o método de quantificação por RMN de ^1H (Rosset et al., 2013).

FIGURA 27 - INFRAVERMELHO DO PRODUTO DA PRIMEIRA ETAPA EM COMPARAÇÃO COM O PRODUTO DA SEGUNDA ETAPA E COM DESTAQUE PARA A REGIÃO ENTRE $1650\text{ A }1850\text{ CM}^{-1}$



5.1.3.2 – Quantificação de ésteres por RMN de ^1H

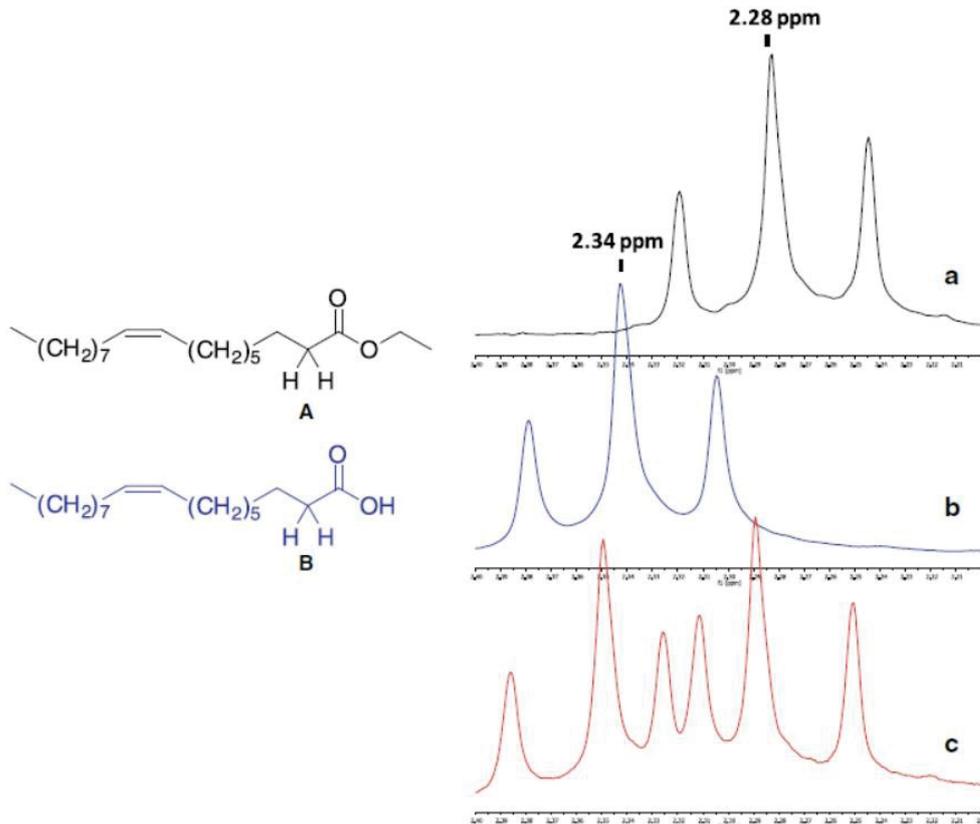
Este método compara o deslocamento de sinais referente aos hidrogênios do carbono α do ácido graxo utilizado com os do éster final (Figura 28). Caso haja uma mistura aparecerá, haverá sobreposição dos sinais. Esta sobreposição será deslocada dependendo do componente em maior proporção. A forma com o sinal também dependerá do tamanho da molécula de éster (Figura 29), um éster metílico contém 4 sinais enquanto um éster etílico contém 6 sinais.

De acordo com o método, a porcentagem de éster produzido ao final da reação pode ser calculado a partir dos valores referente as bases dos sinais (Figura

30) resultando na Equação 1, sendo A_1 o comprimento do sinal mais à direita e A_3 ao comprimento total do sinal.

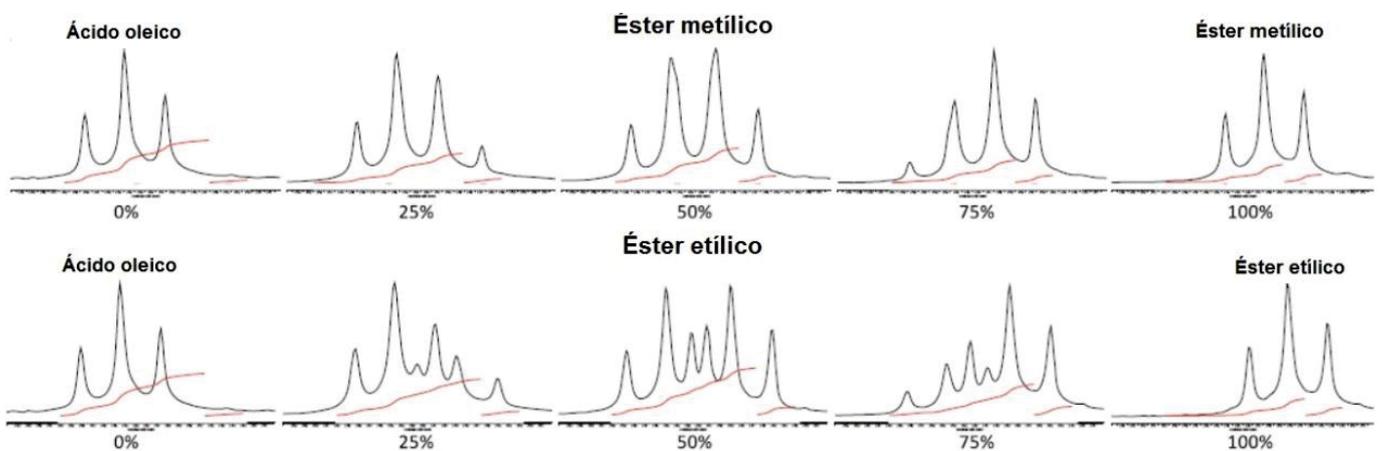
$$\%ester = \frac{4A_1}{A_3} \quad (1)$$

FIGURA 28 - SINAIS RELATIVOS AOS HIDROGÊNIO DO CARBONO A DO OLEATO DE ETILA (A) E DO ÁCIDO OLEICO (B) E EXEMPLO DE SOBREPOSIÇÃO (C). SINAIS ENTRE 2,2 E 2,4 PPM



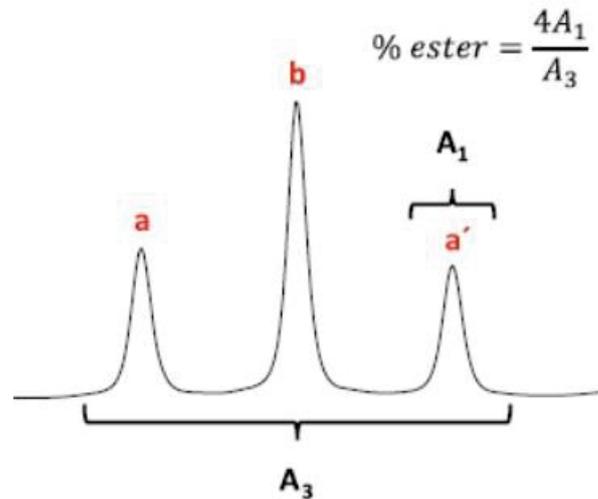
Fonte: Adaptado de Rosset *et al* (2013).

FIGURA 29 - EXEMPLO DE SOBREPOSIÇÃO DE SINAIS DOS ÉSTERES PRODUZIDOS A PARTIR DO ÁCIDO OLEICO EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES



Fonte: Adaptado de Rosset *et al* (2013).

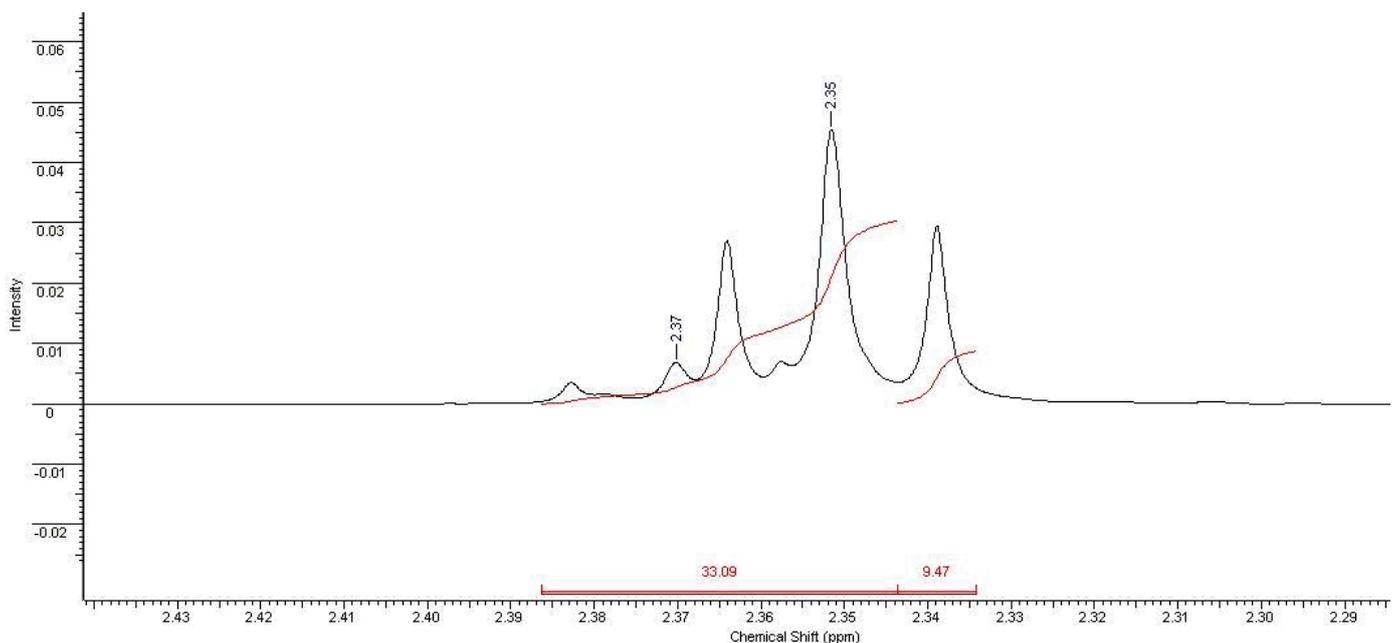
Figura 30 - EQUAÇÃO PARA QUANTIFICAÇÃO DIRETA E SUAS VARIÁVEIS



Fonte: Adaptado de Rosset *et al* (2013).

O resultado ao final das etapas de reação é mostrado na Figura 31. É possível notar que os sinais referentes ao éster está muito mais acentuado que os sinal do ácido, indicando uma maior proporção do éster. Calculado a %éster através da Equação 1 obteve-se um resultado de 89%, muito mais expressivo que o encontrado na transesterificação.

Figura 31 - ESPECTRO DE RMN DE 1H (200MHZ, C3D6O, TMS) DE PRODUTO FINAL DA ETAPA 2. AMPLIAÇÃO ENTRE 2,28 A 2,44 PPM.



$$\%éster = \frac{4A_1}{A_3} = \frac{4 \cdot (9,47)}{33,09 + 9,47} = \frac{37,88}{42,56} = 0,89 = 89,00\%$$

5.1.3.3 – Índice de acidez

Para complementar esses resultados foi feito calculado também o índice de acidez do produto de esterificação. O índice calcula a quantidade de ácido remanescente através de uma titulação em triplicata. O resultado foi subtraído e então calculado o rendimento médio. Obteve-se como melhor resultado um índice de acidez de 12,93%, ou seja, um rendimento de éster de 87,07%.

TABELA 7 – RENDIMENTO MÉDIO DE ÉSTER APÓS SUBTRAÇÃO DO ÍNDICE DE ACIDEZ

AMOSTRA	ETAPA 1	ETAPA 2
Esterificação 1	$\bar{\%} = 70,78\%$	$\bar{\%} = 87,07\%$
Esterificação 2	$\bar{\%} = 65,57\%$	$\bar{\%} = 76,11\%$
Esterificação 3	$\bar{\%} = 67,54\%$	$\bar{\%} = 78,44\%$
Esterificação 4	$\bar{\%} = 68,87\%$	$\bar{\%} = 82,41\%$
Esterificação 5	$\bar{\%} = 69,90\%$	$\bar{\%} = 84,15\%$

A variação do resultado deve-se ao procedimento de purificação, o qual pode ter sido mais eficiente em algumas amostras e também com a variação da massa de éster que não foi a mesma.

Com os valores de rendimento e pureza em mãos pode-se concluir que o procedimento de esterificação foi mais eficiente que o de transesterificação e,

portanto, o oleato de alila será utilizado para as etapas de formação do polímero com o estireno.

5.2 – SÍNTESE DOS POLÍMEROS

5.2.1 – Polímero à base de estireno e óleo de milho puro (Polímero A)

A proposta inicial da reação entre o óleo de milho e o estireno ocorreu por polimerização via radicalar, em que o radical proveniente do peróxido de benzoíla ($R\bullet$) abstrai um hidrogênio alílico da ligação dupla do óleo de milho, formando um novo radical. Este reage com o estireno, dando início ao processo de polimerização.

A partir do planejamento apresentado na Tabela 2 na parte experimental, foram realizadas reações com a finalidade de comprovar a proposta. Durante estas reações, não houve mudança de aspecto da mistura. Após o tempo transcorrido, o produto foi deixado em repouso por 24h, mostrando uma leve separação de fase.

Com o intuito de remover o excesso de monômero de estireno que não reagiu, foi utilizado um evaporador rotativo, porém a remoção não foi efetiva. Após 40 minutos, ainda no evaporador, os produtos mudaram aspecto, saído da coloração correspondente ao óleo de milho para coloração branca e coloidal. Os produtos finais foram então separado em líquido e sólido, sendo este último posto em acetona, para separar o monômero do polímero e então adicionado água destilada para precipitação. Em seguida, foi adicionado ao produto detergente para a remoção do óleo de milho.

Em todos os quatro produtos houve a formação de duas fases, uma líquida com aparência próxima à do óleo vegetal, e uma sólida com aspecto heterogêneo, amarelado e quebradiço (Figura 32).

Figura 32 - Aspecto do polímero A.



5.2.1.1 - Espectroscopia vibracional de infravermelho com transformada de Fourier para o Polímero A

Para a série de Polímeros A, os espectros de infravermelho foram feitos tanto da parte líquida quanto da parte sólida (Figura 33) e foram comparados com o espectro do óleo de milho e com o espectro do poliestireno puro apresentado na Figura 34. Para a fase líquida (Figura 33-A) não há as bandas características do poliestireno entre $1800 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ referente aos harmônicos de aromáticos e as bandas em 800cm^{-1} , 740cm^{-1} e 610cm^{-1} indicando que o anel aromático é monosubstituído (PAVIA, 2010). Bandas que estão presentes na fase sólida (Figura 33-B) juntamente com a banda em 1710 cm^{-1} referente a ligação C=O de éster do óleo de milho.

Na fase líquida as bandas são muito próximas as encontradas no óleo de milho e não apresentam sinal do poliestireno, portanto é apenas óleo de milho não reagido.

O aparecimento das bandas que foram destacadas da fase sólida sugere que, ao menos, os dois reagentes iniciais estão presentes, mas não é possível concluir se de fato reagiram.

FIGURA 33 - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DA FASE LÍQUIDA (A) E DA FASE SÓLIDA (B) DO POLÍMERO A.

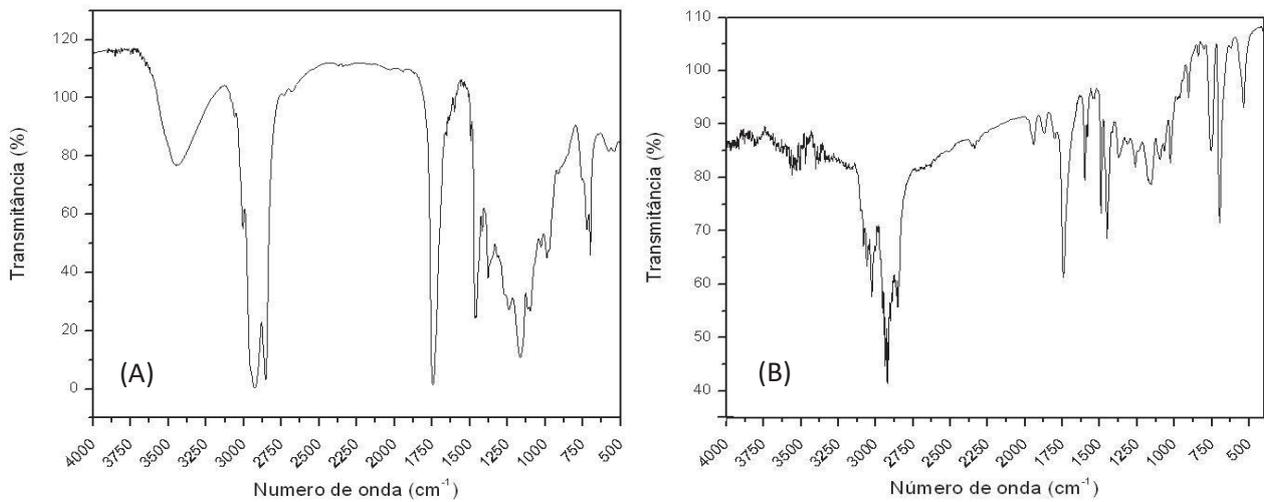
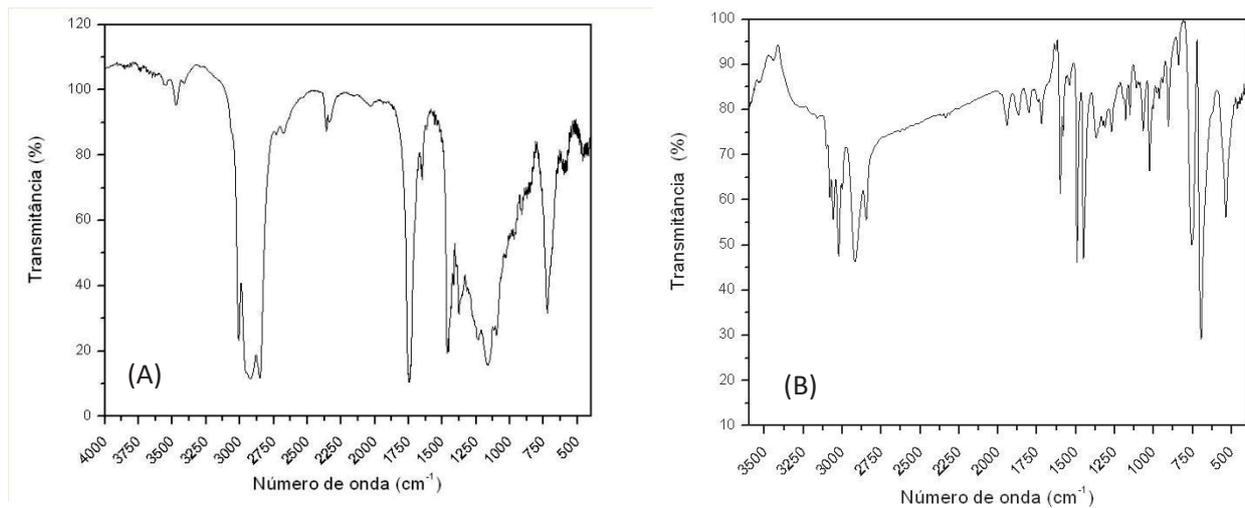


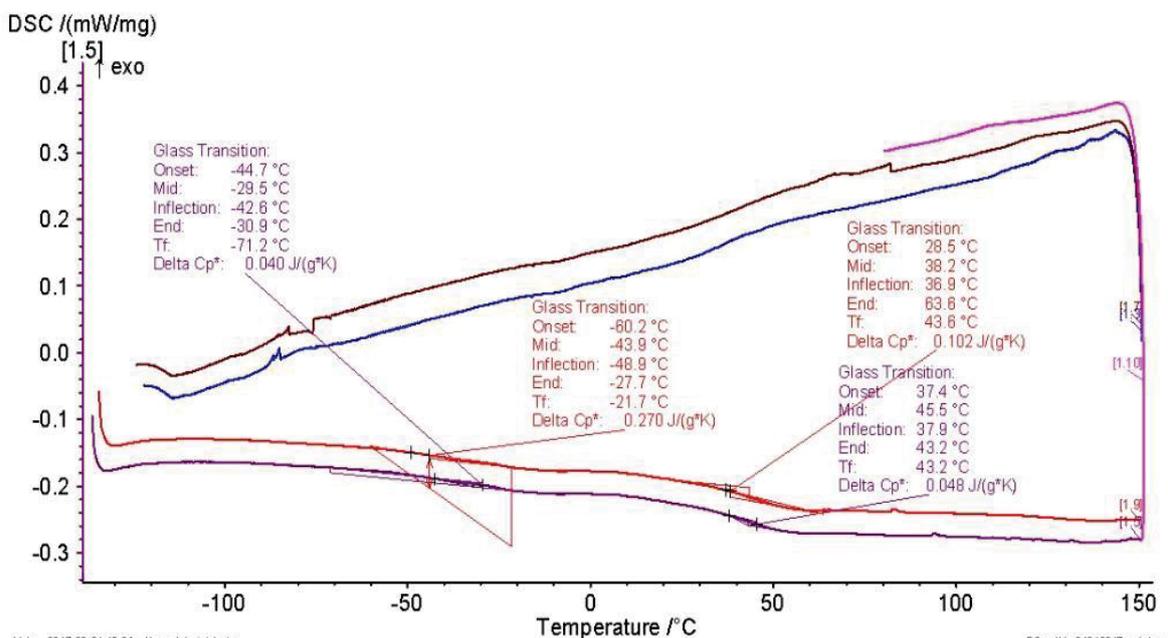
FIGURA 34 - INFRAVERMELHO DO ÓLEO DE MILHO (A) E DO POLIESTIRENO PURO (B)



5.2.1.2 - Calorimetria exploratória diferencial para o Polímero A

A análise de DSC foi realizada e com ela é possível avaliar se o polímero da fase sólida possui comportamento de uma mistura miscível ou imiscível (CANEVAROLO, 2004).

FIGURA 35 - TERMOGRAMA DE DSC DA FASE SÓLIDA DO POLÍMERO A



A avaliação térmica por DCS da fase sólida do polímero A (Figura 35) indicou duas transições de segunda ordem, tanto no 2º quanto no 3º aquecimento. Uma em torno de -43 °C e outra a 38 °C. Este comportamento sugere que um sistema imiscível tenha sido formado. O valor de baixa temperatura (-43 °C) pode ser correspondente ao óleo de milho e a de alta, 37 °C, pode ser atribuída ao PS, mesmo este apresentando uma T_g quando puro em torno de 100°C (MORAES, 2014), visto que as moléculas do óleo aumentam o espaçamento entre as cadeias do polímero e, conseqüentemente, reduzem a T_g .

Uma justificativa para que a reação entre o óleo de milho *in natura* e o estireno não tenha ocorrido é a necessidade de haver uma temperatura alta, em torno 180 °C, para que a dupla ligação do óleo seja suscetível à ação radicalar (RAMPAZZO, 2015). Porém, se a reação for levada a essa temperatura, em pressão atmosférica, o estireno estará vaporizado, já que seu ponto de ebulição é 145°C dificultando a interação entre as partes. Portanto, para as condições empregadas, a reação não ocorreu.

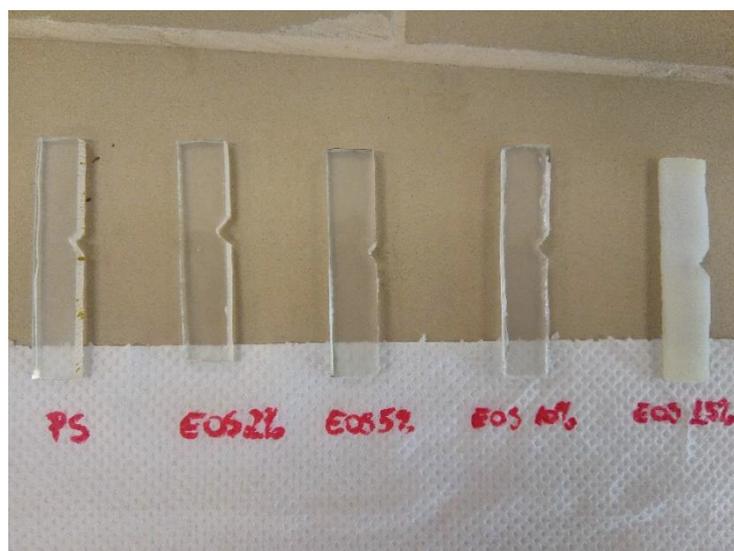
5.2.2 – Polímero à base de estireno e oleato de alila (Polímero B)

O polímero B foi sintetizado a partir de monômero de estireno e o oleato de alila. Por ter uma ligação dupla terminal, o oleato de alila possui uma forma adicional de reagir com o estireno via radicalar.

Durante as reações notou-se que, quanto maior a porcentagem de oleato de alila na formulação, maior era o tempo necessário para que a massa reacional chegasse em uma viscosidade adequada. O tempo de reação para cada porcentagem de oleato de alila está presente na Tabela 4.

O tempo de cura também está relacionada com a proporção de oleato de alila inserido. Os aspectos dos materiais (polímeros B e poliestireno puro) estão na Figura 36. Pode-se observar que, a temperatura ambiente, o poliestireno puro, EOS2% e EOS5% são translúcidos. O EOS10% é levemente turvo, enquanto o EOS15% é completamente turvo.

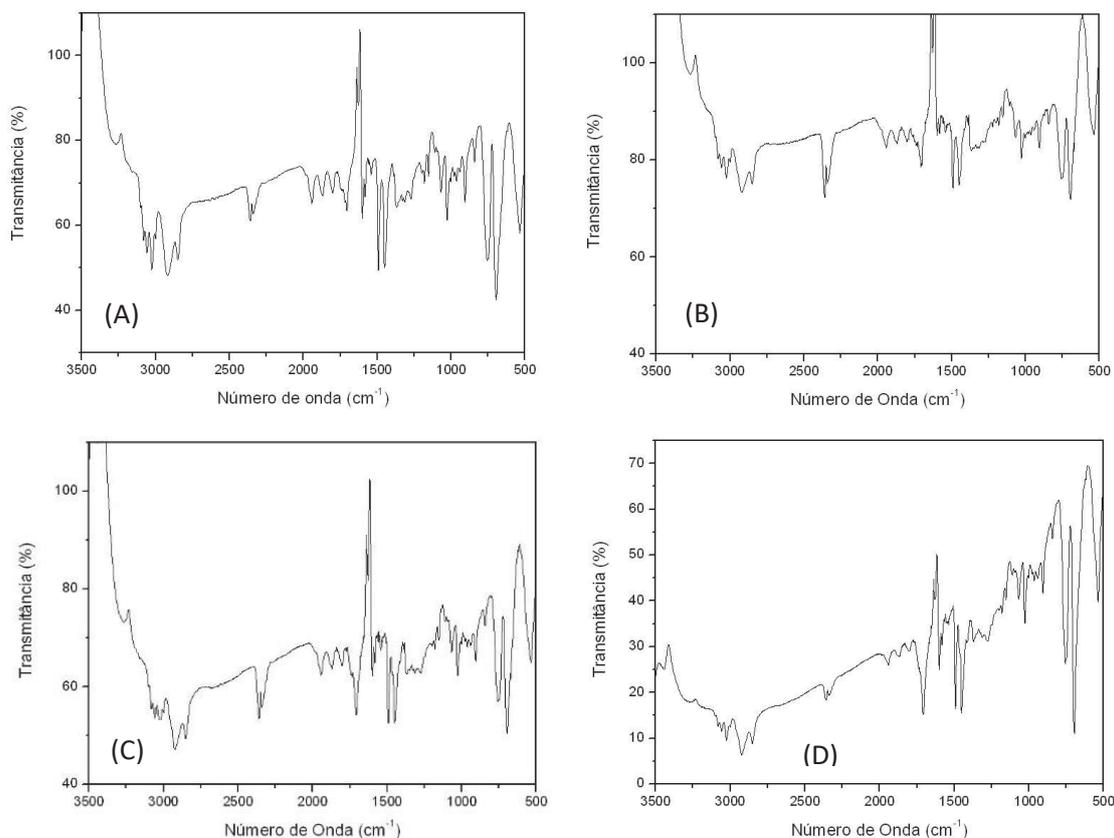
FIGURA 36 - ASPECTO DOS POLÍMEROS B



5.2.2.1 - Espectroscopia vibracional de infravermelho com transformada de Fourier para o Polímero B

Para os polímeros B, os espectros de infravermelho apresentam as bandas dos harmônicos do poliestireno entre 2000 e 1750 cm^{-1} e diferenciam-se na intensidade da banda de C=O em 1745 cm^{-1}

FIGURA 37 - ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DOS POLÍMEROS EOS2%(A), EOS5%(B), EOS10%(C) E EOS15%(D).



A banda de C=O, quando comparada proporcionalmente com as outras bandas no mesmo espectro, aumenta de intensidade a medida em que mais oleato de alila é utilizado para a polimerização. Novamente, com as bandas do poliestireno, há um primeiro indício de que a copolimerização entre o estireno e o oleato de alila tenha ocorrido.

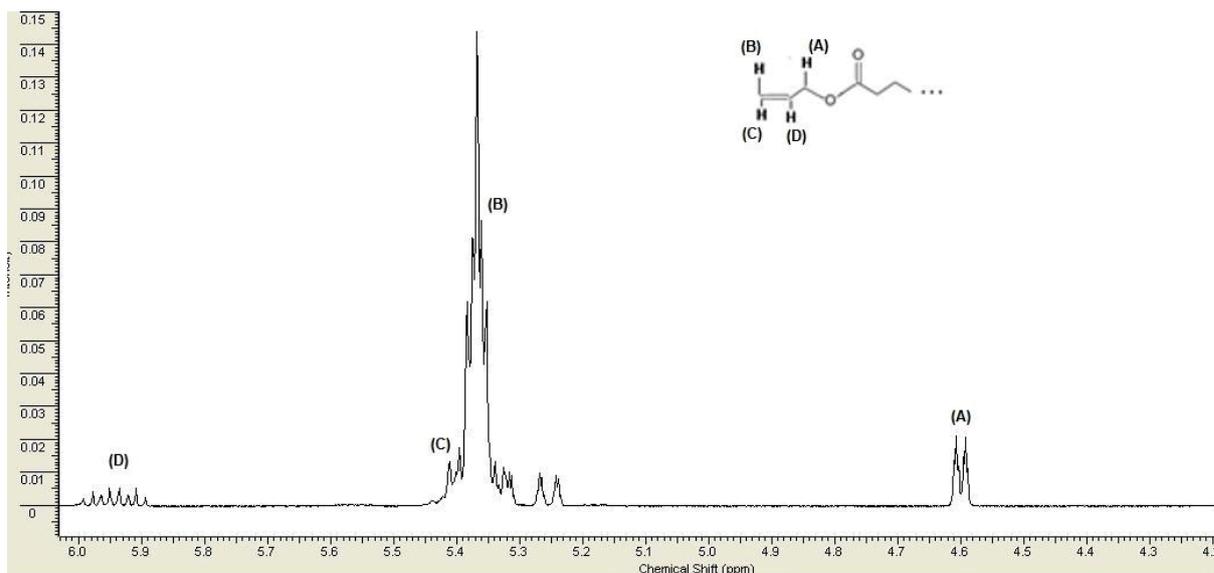
5.2.2.2 – Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) para o Polímero B

A espectroscopia de RMN de ^1H foi utilizada com o propósito de encontrar evidências da reação entre o estireno e o éster oleato de alila. Os sinais do RMN que confirmariam o encadeamento seria encontrado na região de 1,9 a 2,0 ppm, porém essa é uma região muito populosa e as interações intermoleculares podem camuflar muitos sinais (Anexo I). Uma alternativa proposta foi usar como referência a ligação dupla terminal da parte alílica e a ligação dupla interna do oleato de alila.

Esses são os pontos reacionais do éster e, se não forem encontrados, podem sugerir que a reação ocorreu.

Como o sinal da ligação dupla terminal, mostrado na Figura 38 são distintos e de fácil localização, esses sinais foram escolhidos para serem localizados nos RMN de ^1H dos polímeros B.

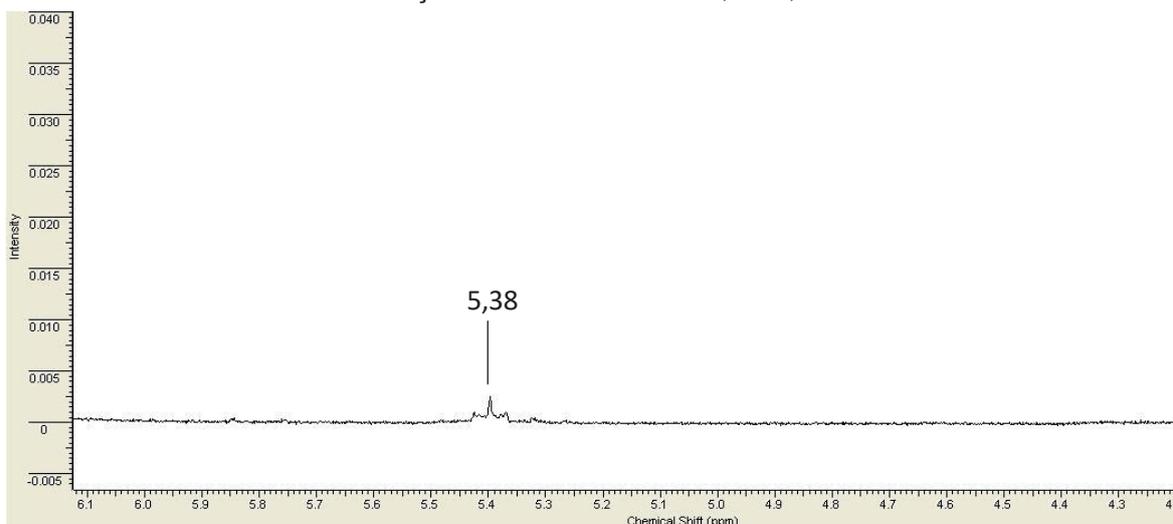
FIGURA 38 - ESPECTRO DE RMN DE ^1H (200MHZ, $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$, TMS) DO OLEATO DE ALILA. AMPLIAÇÃO NA REGIÃO DE 4,1 - 6,05 PPM



Como já citado, a ausência do sinal referente a ligação dupla da parte alílica pode comprovar que a reação de copolimerização tenha ocorrido. Existe também, apesar de remota, a possibilidade deste copolímero reticular durante a reação e assim, permitir com que outra cadeia de poliestireno se anexe a estrutura. Como os sinais de RMN de ^1H para os hidrogênios da ligação dupla interna do oleato estão na mesma região de aproximadamente 5,4 ppm que da dupla terminal, não é possível verificar essa possibilidade.

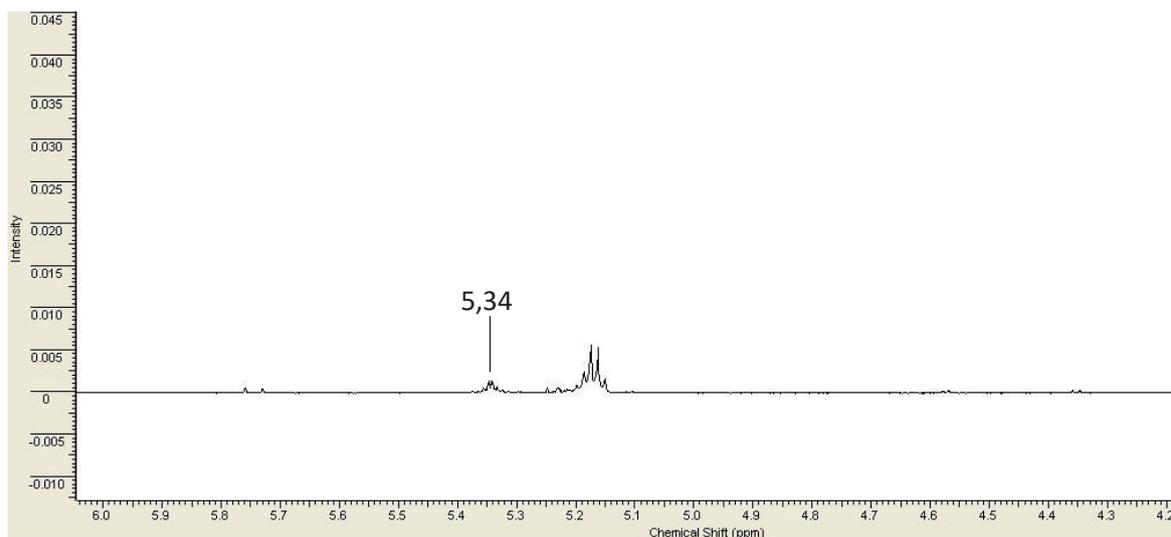
No espectro de RMN de ^1H do polímero EOS2% na região de 4,2 – 6,1 ppm, apresentada na Figura 39, há apenas um sinal em 5,38 ppm característico de hidrogênio de ligação dupla, porém pode ser proveniente de ambas as ligações duplas citadas anteriormente. Como não há os demais sinais da dupla ligação terminal conclui-se que a reação de copolimerização ocorreu para essas condições.

FIGURA 39 - ESPECTRO DE RMN DE ^1H (200MHZ, $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$, TMS) DO POLÍMERO EOS2% COM AMPLIAÇÃO NA FAIXA ENTRE 4,2 – 6,1 PPM.



No RMN de ^1H do EOS5% (Figura 40) é possível observar uma maior população de sinais na região 4,0 -6,0 ppm e pode-se observar o surgimento de pequenos sinais e o sinal correspondente a dupla ligação esta levemente deslocado para 5,34 ppm. Portanto, para EOS5% também conclui-se que a reação ocorreu.

FIGURA 40 - ESPECTRO DE RMN DE ^1H (200MHZ, $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$, TMS) DO POLÍMERO EOS5% COM AMPLIAÇÃO NA FAIXA ENTRE 4,2 – 6,1 PPM.



Já para as análises de RMN de ^1H do EOS10% e EOS15% foi possível encontrar os sinais relativos à dupla terminal na região entre 4,0 – 6,0 ppm (Figura 41 e 42) como em 4,57 ppm relativo ao hidrogênio alílico e para EOS15% os fracos sinais entre 5,84 a 5,95 ppm do hidrogênio vicinal.

FIGURA 41 - ESPECTRO DE RMN DE ^1H (200MHZ, $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$, TMS) DO POLÍMERO EOS10% COM ZOOM ENTRE 4,2 – 6,1 PPM

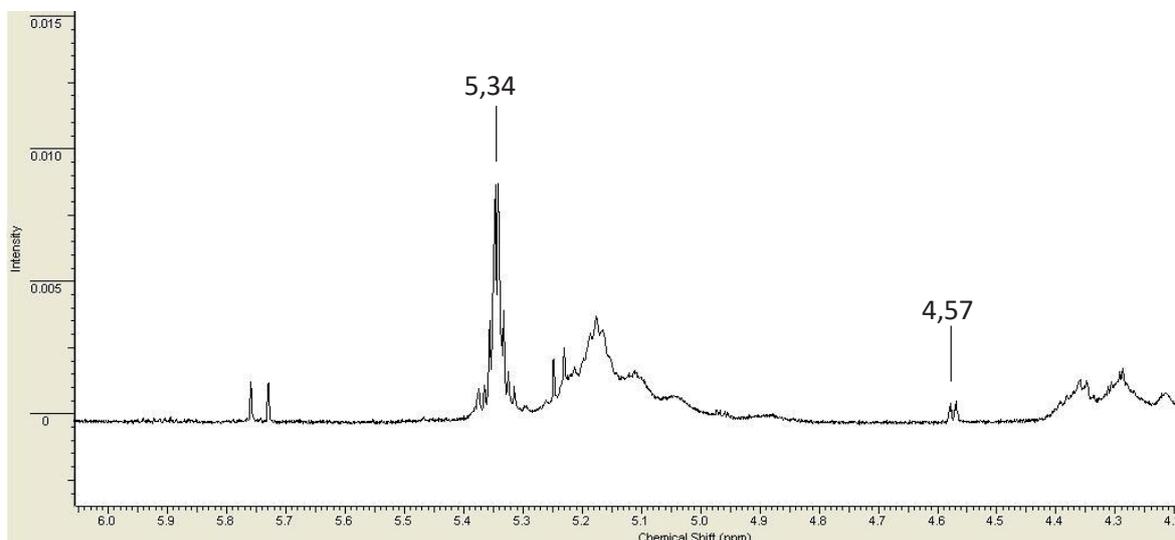
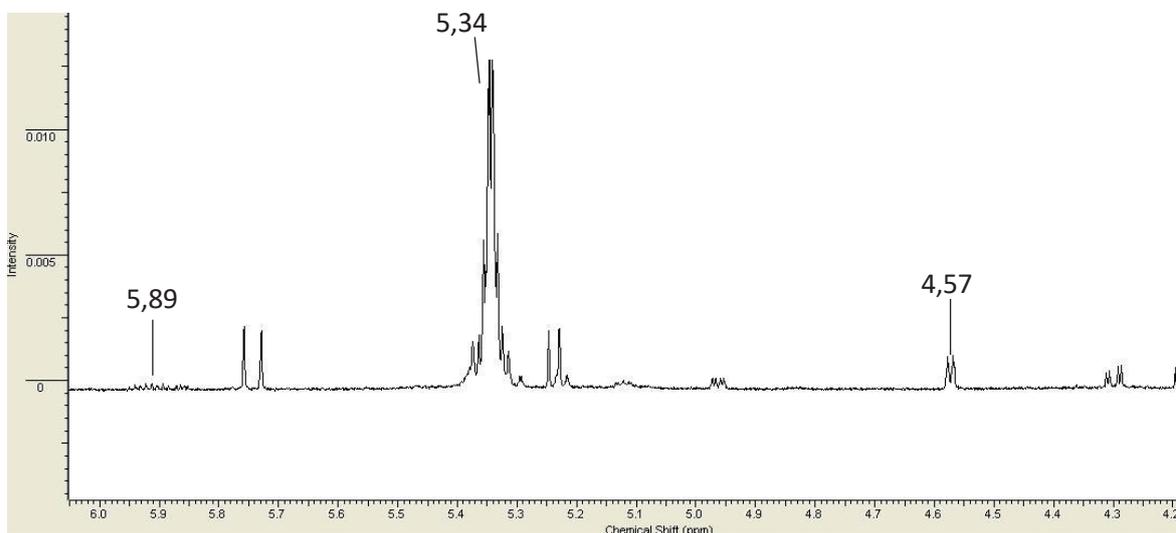


FIGURA 42 - ESPECTRO DE RMN DE ^1H (200MHZ, $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$, TMS) DO POLÍMERO EOS15% COM ZOOM ENTRE 4,2 – 6,1 PPM.



O desaparecimento dos sinais é um forte indício de que a reação ocorreu, porém, o fato de serem encontrados ainda sinais da dupla ligação terminal não descartou a possibilidade da reação ocorrer, mas mostra que em maior extensão o oleato se torna um reagente em excesso, ficando livre entre as cadeias poliméricas.

5.2.2.3 – Calorimetria exploratória diferencial (DSC) para o Polímero B

Os termogramas para os polímeros B (EOS2%, EOS5%, EOS10% e EOS15%) foram realizados e suas respectivas temperaturas de transição vítrea (T_g) são apresentadas junto com a do poliestireno puro e o oleato de alila na Figura 44. Foi possível observar que a T_g diminuiu com o aumento da quantidade de oleato de alila, como mostrado graficamente na Figura 43

FIGURA 43 - GRÁFICO DE TEMPERATURA DE TG POR CONCENTRAÇÃO DO OLEATO DE ALILA

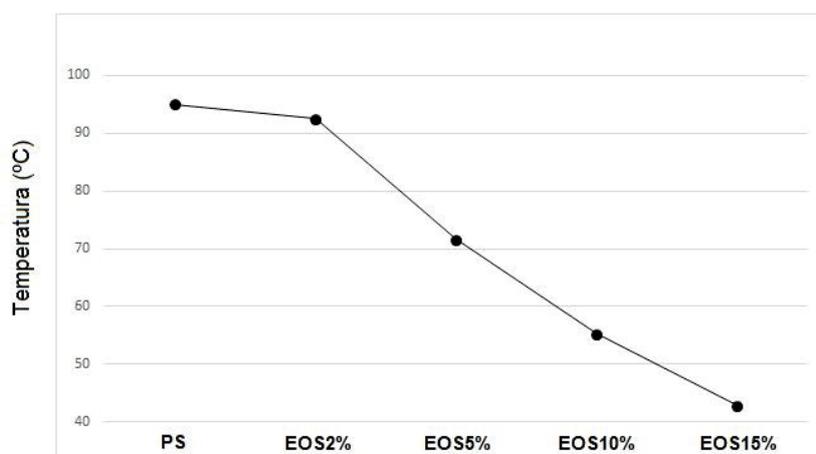
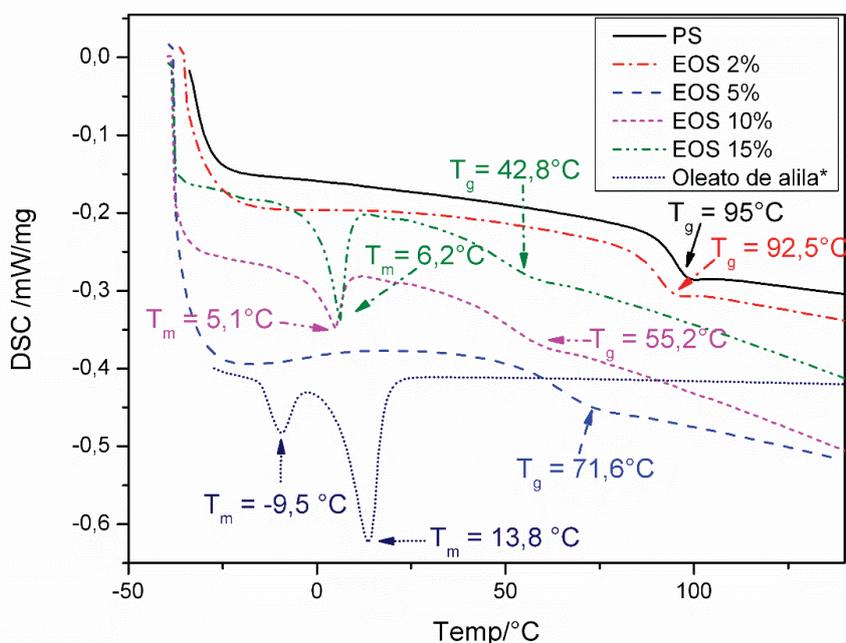


FIGURA 44 - CURVAS DE SEGUNDO AQUECIMENTO PARA OS POLÍMEROS B COM DESTAQUE PARA A TRANSIÇÃO VÍTREA.

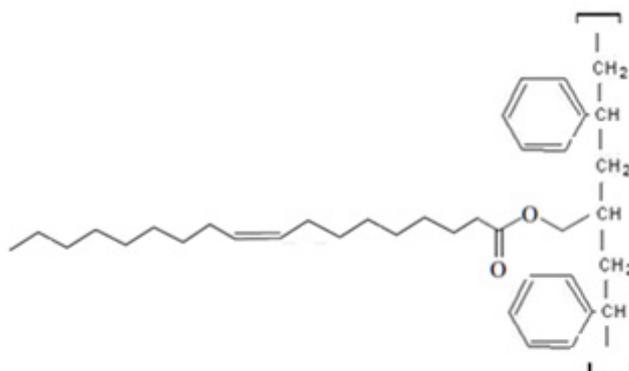


A curva de aquecimento para EOS2% e EOS5% apresentou apenas uma T_g mostrando serem polímeros microscopicamente homogêneos. No caso da reação

com EOS10% e EOS15% há um evento de fusão que se apresenta na mesma região do oleato. O aparecimento deste evento mostra que, para estas concentrações, o oleato de alila não esteja reagindo integralmente, apesar de seu aspecto mostrar homogeneidade em EOS10%, como já mencionado anteriormente na avaliação dos resultados de RMN. Portanto, para concentrações mais altas de oleato, parte deste não reage e se aloca entre as cadeias poliméricas, resultando em um maior espaçamento e reduzindo o valor da T_g .

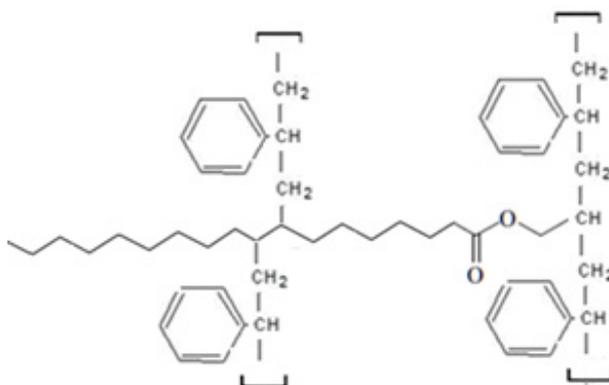
Com base nessas análises de RMN e DSC, uma proposta de estrutura para o copolímero entre estireno e oleato de alila foi apresentada na Figura 45.

FIGURA 45 – ESTRUTURA PROPOSTA PARA O COPOLÍMERO ENTRE ESTIRENO E OLEATO DE ALILA



Uma segunda proposta é a ocorrência da reticulação no copolímero através da ligação dupla interna do oleato, como apresentado na Figura 46.

FIGURA 46 - ESTRUTURA PROPOSTA PARA O COPOLÍMERO RETICULADO



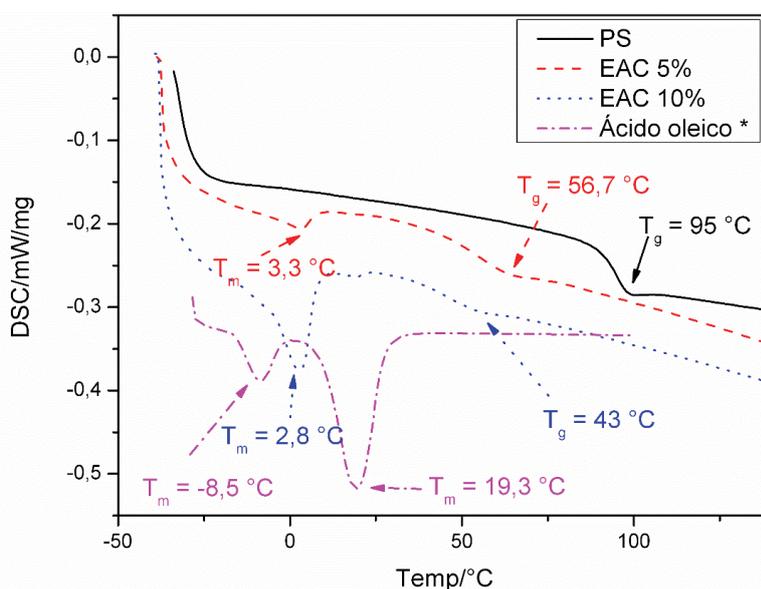
Para comprovar se a dupla ligação interna poderia reagir, foram realizadas duas reações entre o estireno e o ácido oleico. Como o ácido não possui ligação dupla terminal, o único modo da reação ocorrer seria pela abstração do hidrogênio alílico ou um ataque direto na ligação dupla. As reações foram realizadas nas mesmas condições empregadas para a obtenção do polímero B e utilizou as concentrações de 5% (EAC5%) e 10% (EAC10%) de ácido oleico.

Como resultado obteve-se um polímero turvo, amarelo, com aumento da intensidade da cor proporcional a porcentagem de ácido (Figura 47) e que levou muito mais tempo para a cura. Foram realizadas análises de DSC e as curvas de segundo aquecimento apresentadas na Figura 48.

FIGURA 47 - ASPECTO DOS PRODUTOS DE REAÇÃO ENTRE ESTIRENO E ÁCIDO OLEICO



FIGURA 48 - CURVAS DE SEGUNDO AQUECIMENTO PARA OS POLÍMEROS DERIVADOS DO ESTIRENO E ÁCIDO OLEICO, COM DESTAQUE PARA A TRANSIÇÃO VÍTREA (T_g).



Foi possível observar que, mesmo em baixas concentrações, houve uma diminuição da T_g maior que nos resultados apresentados para o polímero entre estireno e oleato de alila, além de já apresentarem o evento de fusão em região próxima ao do ácido oléico. Pode-se concluir que o ácido oleico interage com o poliestireno mas de forma não homogênea. Portanto, a dupla ligação interna, nas condições em que foram realizados os experimentos, não são propícias para reagirem com o estireno via radicalar.

5.2.2.4 – Ensaio de Extração para o Polímero B

O ensaio de extração foi realizado para avaliar se o oleato de alila está preso na matriz polimérica, isto é, comprovar a copolimerização, ou se está apenas presente como mistura física.

Foram testados alguns solventes para a realização do ensaio, sendo o solvente ideal aquele que solubiliza o oleato de alila, mas não solubilize o poliestireno. O solvente com comportamento próximo ao ideal foi o éter de petróleo.

O éter de petróleo consegue se difundir na matriz polimérica, provocando o inchamento do polímero e a consequente remoção do oleato, se este não estiver ligado diretamente ao estireno.

Os resultados obtidos do ensaio são mostrados na Tabela 8.

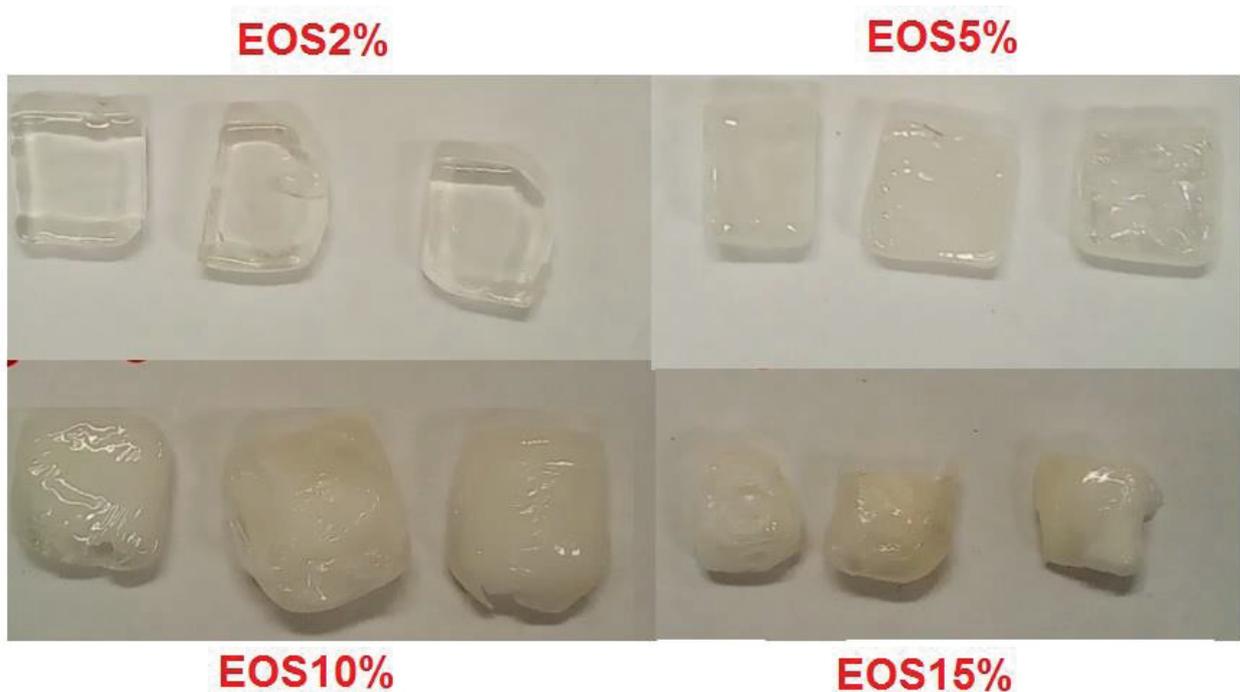
TABELA 8 - RESULTADO DO ENSAIO DE EXTRAÇÃO COM ÉTER DE PETRÓLEO

AMOSTRA	MÉDIA DA VARIAÇÃO (% massa)
Poliestireno	+3,07±0,21
EOS2%	+3,53±0,27
EOS5%	+4,69±0,10
EOS10%	+5,71±0,19
EOS15%	-5,07±0,39

LEGENDA: (+) absorção do solvente; (-) extração do oleato de alila

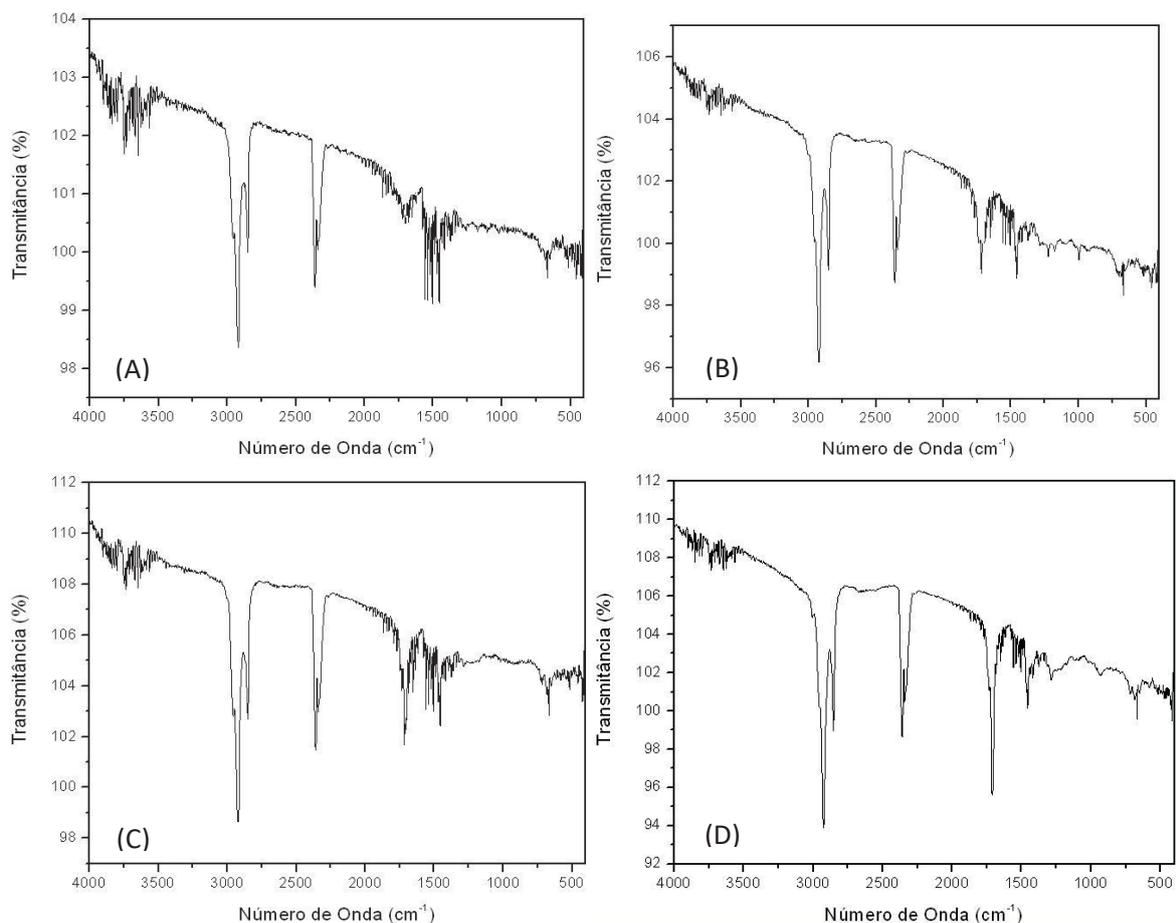
Como pode ser observado, houve a absorção do solvente para o poliestireno puro e para as amostras EOS2%, EOS5% e EOS10%. Porém houve perda de massa na amostra EOS15%. Pelo fato das moléculas do éter de petróleo conseguem penetrar entre as cadeias de poliestireno puro, mostra que há um ganho de massa natural para as amostras. Quando é adicionado o oleato de alila na cadeia polimérica, há um aumento na distância entre as cadeias o que resulta em uma maior facilidade do solvente percolar. Em certo ponto, a quantidade de oleato de alila que não reage com o estireno fica em excesso permanecendo entre as cadeia. Nesse momento o solvente interage com o oleato e o retira para fora da matriz. A amostra então começou a mostrar sinais de esgarçamento e, por fim, quebra (Figura 49).

FIGURA 49 - ASPECTO DOS CORPOS DE PROVA APÓS ENSAIO DE EXTRAÇÃO



Ao término da extração, o solvente foi levado para uma análise por FTIR. Os resultados encontram-se nas Figura 50.

FIGURA 50 - INFRAVERMELHO DO ÉTER DE PETRÓLEO PÓS ENSAIO DE EXTRAÇÃO.
(A) EOS2%, (B) EOS5%, (C) EOS10% E (D) EOS15%



É possível observar que não há as bandas características do poliestireno, ou seja, os harmônicos entre 1900 e 2100 cm^{-1} e os dobramentos C-H de ressonância entre 600 e 900 cm^{-1} . Isso reforça o fato de que, em éter de petróleo, o poliestireno, não se dissolve. Por outro lado, a banda em 1750 cm^{-1} referente a ligação C=O aparece com maior intensidade para EOS10% e EOS15%, com média intensidade para EOS5% e baixa em EOS2%.

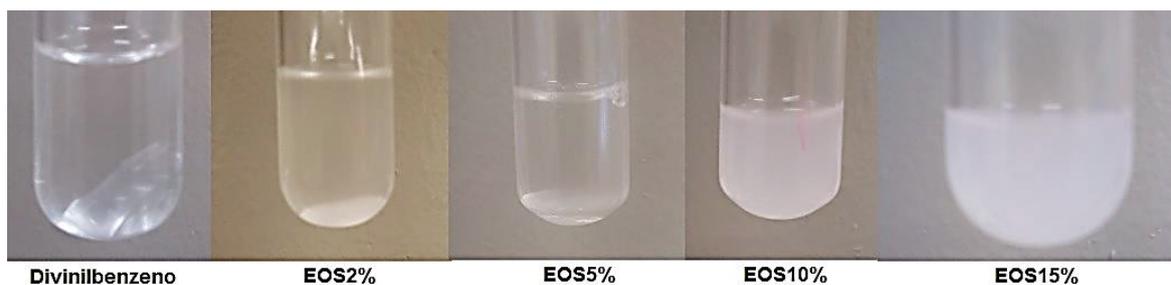
Esse resultado concluem que, em EOS2% e EOS5% a grande parte do oleato reagiu para a formação do copolímero. Em EOS10%, a presença do oleato livre interagiu com o solvente mas não saiu totalmente da matriz polimérica permanecendo dentro do polímero mesmo após seco. Para o polímero EOS15%, o solvente conseguiu, sem maiores problemas, retirar o oleato de alila.

5.2.2.5 – Ensaio de resistência ao solvente

As amostras foram submersas em tubos de ensaio contendo como solvente acetona ou clorofórmio. Foi utilizado como padrão de polímero reticulado o poliestireno com 2% de divinilbenzeno. A reticulação de um polímero faz com que o solvente não permeie em sua matriz, o tornando insolúvel.

E como esperado PS de 2% divinilbenzeno não teve nenhuma mudança de aspecto em nenhum dos solventes. Para a acetona (Figura 51), em EOS10% e EOS15%, o solvente ficou completamente turvo após a agitação, enquanto que para EOS2% e EOS5%, a turbidez foi menos intensa. Após repouso, foi possível notar a formação de um gel no fundo de todos os tubos.

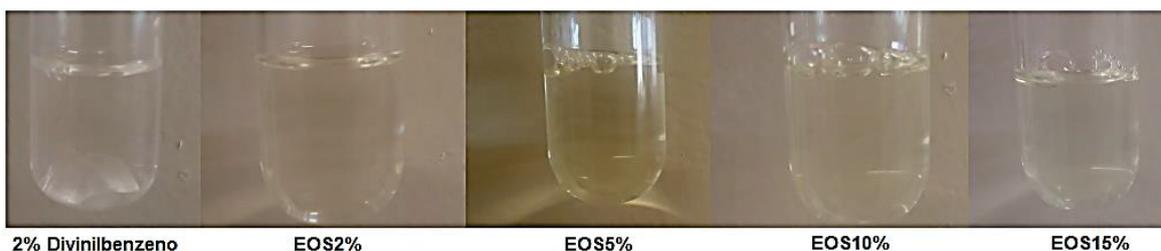
FIGURA 51 - TESTE DE SOLUBILIDADE EM ACETONA



Para o clorofórmio (Figura 52), apenas o padrão PS 2% divinilbenzeno não solubilizou. Os demais polímeros solubilizaram completamente após agitação, com aparência translúcida e sem formação de gel após repouso.

A suspeita de que o polímero poderia apresentar reticulação foi descartada, visto que em um dos solventes houve solubilização total dos corpos de prova.

FIGURA 52 - TESTE DE SOLUBILIDADE EM CLOROFÓRMIO



6 – CONCLUSÕES

As reações envolvendo óleo de milho *in natura* e estireno para a formação de um copolímero não mostraram resultados positivos. Observando o aspecto final da fase sólida, e através das análises realizadas, é plausível afirmar que houve apenas uma interação física entre o poliestireno e o óleo. Na fase líquida foi encontrada apenas óleo de milho.

A reação de transesterificação entre o óleo de milho e o álcool alílico indicou resultados satisfatórios, sob os aspectos qualitativos. Apesar de obter os ésteres de interesse, o rendimento da reação foi, no melhor resultado, de 42% e o restante correspondendo aos subprodutos e impurezas de difícil separação. Optou-se em realizar uma esterificação entre o ácido oleico (ácido insaturado) com o álcool alílico. A reação ocorreu com sucesso obtendo um rendimento de até 89% de oleato de alila.

A reação entre o estireno e o oleato de alila ocorreu para as porcentagens de oleato em 2%, 5%, 10% e 15%(m/m). Os polímeros finais foram caracterizados por FTIR, apenas mostrando que ambas as partes estavam presentes. Por RMN de ^1H , foi possível concluir que as reações EOS2% e EOS5% formaram um copolímero, visto que os sinais característicos de ligação dupla terminal não estão aparecendo. As análises com maiores concentrações de oleato há a formação do copolímero, porém o oleato não reagem completamente, gerando um excesso desse reagente e seus sinais ficam evidenciados.

Os resultados da análise de DSC concordam com os resultados do RMN de ^1H , mostrando que para EOS2% e EOS5% a reação de copolimerização ocorreu e houve abaixamento da temperatura de transição vítrea (T_g). Para EOS10% e EOS15%, há o surgimento de um evento de fusão do oleato de alila, comprovando que este está presente de forma livre.

O ensaios de extração mostrou que com maiores concentrações de oleato de alila, o solvente permeia com maior facilidade na matriz polimérica. Para EOS15% houve uma extração efetiva, enquanto que para EOS2% e EOS5% houve uma pequena absorção assim como na análise do poliestireno puro. Em EOS10% esperava-se que a massa final diminuísse, visto que há oleato livre na matriz,

porém houve um inchamento do corpo de prova que, mesmo após seco, adquiriu massa. Acredita-se que o solvente ficou preso no interior do corpo e, mesmo em um sistema a vácuo, não foi possível retirá-lo.

O ensaio de resistência ao solvente mostrou que o copolímero, nas condições de reação utilizadas, não é reticulado, pois em clorofórmio todas as amostras foram solúveis. Em acetona, após descanso, foi observado a formação de um gel no fundo do tubo, mostrando, portanto, não ser totalmente solúvel.

Dessa forma é possível concluir que existe uma forma de compatibilizar o estireno com uma matriz renovável, fácil de ser sintetizada e de custo acessível como o oleato de alila, para formação de novos compostos de poliestireno.

REFERÊNCIAS

AMÂNCIO J. M. Uso da mistura de polibutadieno hidroxilado com poliestireno do resíduo de isopor na preparação de espumas uretânicas, 2017, 88f. Dissertação (Mestrado em Química) Programa de Pós-Graduação em Química. Setor de Ciências Exatas. Universidade Federal do Paraná.

CANEVAROLO Jr, S. V. **Ciência dos Polímeros**. Artliber Editora, São Paulo – SP, 2002

CANEVAROLO Jr, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. Artliber Editora, São Paulo – SP, 2004

COUTINHO, F. M. B.; OLIVEIRA, C. M. F. **Reações de polimerização em cadeia: mecanismo e cinética**. 1ª ed. Interciência; Rio de Janeiro, 2006.

ESPINO-PÉREZ, E. Nanocomposites with functionalised polysaccharide nanocrystals through aqueous free radical polymerisation promoted by ozonolysis. **Carbohydrate Polymers**, n. 135, p. 256–266, 2016.

FENNEMA, O. R. **Química de Alimentos do Fennema**. 4ª ed. Editora Artmed, Porto Alegre – RS, 2010.

FROEHNER, S et al. Transesterification of vegetable oils: characterization by thin-layer chromatography and density. **Nova Química**. vol.30, n.8, 2007.

GENUALDI, S.; NYMAN, P.; BEGLEY, T. Updated evaluation of the migration of styrene monomer and oligomers from polystyrene food contact materials to foods and food simulants. **Food Additives & Contaminants: Part A**, vol. 31, p. 723 – 733, 2014.

GRASSI V.G. Aspectos Morfológicos e Relação Estrutura-Propriedade de Poliestireno de Alto Impacto. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 11, nº 3, p. 158 – 168, 2001.

GRASSI V.G. Estudo da Resistência Química de Poliestireno de Alto Impacto às Gorduras, 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia) Programa de Pós-

Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM. Departamento de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

HAGE JUNIOR, E. Aspectos Históricos sobre o Desenvolvimento da Ciência e da Tecnologia de Polímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. p. 6–9. Abr./Jun.1998.

HILLBURG, L. S. A universal route towards thermoplastic lignin composites with improved mechanical properties. **Polymer**, n. 55, p. 995–1003, 2014.

JACQUES, F.B. Mercado Brasileiro de poliestireno com ênfase no setor de eletrodomésticos, 2010. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia). Graduação de Engenharia Química. Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

KEKEZ, B. et al. Synthesis and characterization of a new type of levulinic acid-graft-polystyrene copolymer. **Carbohydrate Polymers**, n. 154, p. 20 – 29, 2016.

LEITE, A. L.; ZAWADZKI S.F. et al. Use of recycled polystyrene with polyurethane in polymer network compositions. **J Appl Polym Sci** n. 104 p. 2714 – 2719, 2007.

LEÃO, L. S., Estudo empírico e cinético da esterificação de ácidos graxos saturados sobre o ácido níobico, 2009, 84f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Escola de Química – EQ, 2009.

LI F.; LAROCK R. C. Synthesis, Structure and Properties of New Tung Oil-Styrene-Divinylbenzene Copolymers Prepared by Thermal Polymerization, **Biomacromolecules**. vol.4, n. 4, p. 1018 – 1025, 2003.

LOKENS GARD, E. **Plásticos industriais: Teoria e Aplicações**. Tradução da 5ª ed. norte-americana. Editora Cengage Learning, São Paulo, 2014.

MANO, E. B.; DIAS M. L.; OLIVEIRA, C.M.F. Química Experimental: **Polímeros** 1ª ed. Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 2004.

MARTINS, M.A. et al. Composição em ácidos graxos de margarinas brasileiras. **Arquivos de Biologia e Tecnologia**, vol. 36, n.3, p. 447 – 453, 1993.

MARTYANOV, I. N.; SAYARI, A.. Comparative study of triglyceride transesterification in the presence of catalytic amounts of sodium, magnesium, and calcium methoxides. **Applied Catalysis A: General**, v. 339, p. 45–52, 2008.

MASOOD, M. T. et al. Superhydrophobic high impact polystyrene (HIPS) nanocomposites with wear abrasion resistance. **Chemical Engineering Journal**. n. 322, p. 10 – 21, 2017.

MEN, Y. et al. Preparation of corn starch-g-polystyrene copolymer in ionic liquid:1-Ethyl-3-methylimidazolium acetate. **Carbohydrate Polymers**, n. 121, p. 348 – 354, 2015

MONTENEGRO R.S.P. et al. Poliestireno, 1997, disponibilizado em <http://www.bndes.gov.br>, 2002. Acesso em: 10 abr. 2016

MOORE, E.R., ed., Styrene Polymers, The Dow Chemical Company. **Encyclopedia of Polymer and Engineering**, v.16. p.1 – 246, 2ª ed. By John Wiley& Sons, Inc., 1989.

MORAIS, S. B. et al., Síntese e caracterização de nanocompósitos de poliestireno/hidroxissal lamelar. **Quim. Nova**, v.37. n. 1, p. 18 – 21, 2014.

NEVES, A. A. Avaliação do aproveitamento de óleos alimentares usados para produção de biodiesel na área metropolitana do Porto, 2008. Dissertação de Mestrado - Universidade do Porto. Porto – Portugal.

PAVIA, D. L. **Introdução à Espectroscopia**. Tradução da 4ª edição norte-americana. Editora Cengage Learning, São Paulo, 2010.

PEDROZO, T. H., Ésteres etílicos epoxidados do óleo de milho como plastificante alternativo para o PVC, 82f. Dissertação (Mestrado em Química) Programa de Pós-Graduação em Química. Setor de Ciências Exatas. Universidade Federal do Paraná.

PEREIRA G. B. et al. Featuring High Impact Polystyrene Composites Strengthened with Green Coconut Fiber Developed for Automotive Industry Application, **Lifescience Global**, vol. 6, n. 1, 2017.

RAMPAZZO, V., Avaliação da degradação térmica de óleos vegetais por termogravimetria, cromatografia gasosa e espectroscopia de infravermelho médio, 2015, 93f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná

RASPE *et al.* Esterificação homogênea dos ácidos graxos livres do óleo da polpa de macaúba (*acrocymia aculeata*), **e-xacta**, Editora UniBH, vol. 7, n. 1, p. 45 – 54, 2014.

REIS, M. C., *et al.* Produção de biodiesel a partir de ácidos graxos provenientes do refino de óleos vegetais via catálise ácida heterogênea e micro-ondas. **Quim. Nova**, vol. 38, n. 10, p. 1 – 6, 2015.

ROSSET I. G. *et al.* Enzymatic Esterification of Oleic Acid with Aliphatic Alcohols for the Biodiesel Production by *Candida antarctica* Lipase. **Catalysis Letter**, vol. 143, n. 9, p. 863 – 872, 2013.

ROVERE, J. et al. Caracterização morfológica do poliestireno de alto impacto. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 18, n. 1, p. 12 – 19, 2007.

SAAD, E. Etanolise do óleo de milho empregando catalisadores alcalinos e enzimáticos. Dissertação (Mestrado em Química) Programa de Pós-graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná. 2005.

SAMIOS, D. *et al.* Transesterification Double Step Process — TDSP for biodiesel preparation from fatty acids triglycerides. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 599– 605, 2009.

SCHUCHARDT, U., SERCHELI, R., VARGAS, R. M. Transesterificação of vegetable oils: a review. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 9, p. 199-210, 1998.

SHARMA, V.; KUNDU, P.P. Addition polymer from natural oils – A review. **Progress in Polymers Science**, n.31, p. 984 – 1008, 14 set. 2006.

SILVA, S. A. Síntese e caracterização de poliuretanos - espumas flexíveis puras e compósitos a partir de polióis de óleo de milho: epoxidado e transesterificado-epoxidado. E adesivos à base de derivados de óleo de rícino (dietilenoglicol e butanodiol). Tese (Doutorado em Química) Programa de Pós-graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná. 2014

TANOBE, V. O. A. Desenvolvimento de sorventes à base de espumas de poliuretanos flexíveis para o setor do petróleo. Tese (Doutorado em Química) Engenharia e Ciência dos Materiais Programa de Pós Graduação em Engenharia – PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, 2007

VAZQUES, Y., V.; BARBOSA S. E. Compatibilization Strategies for Recycling Applications of High Impact Polystyrene/Acrylonitrile Butadiene Blends. **J Polym Environ**, n. 25, p. 903 – 912, 2016.

VERONESE, V. B. Desenvolvimento de avaliação de propriedades de misturas de poliestireno PS e copolímeros em bloco estireno-butadieno-estireno SBS. Dissertação (Mestrado em Engenharia) 94 f. Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2013.

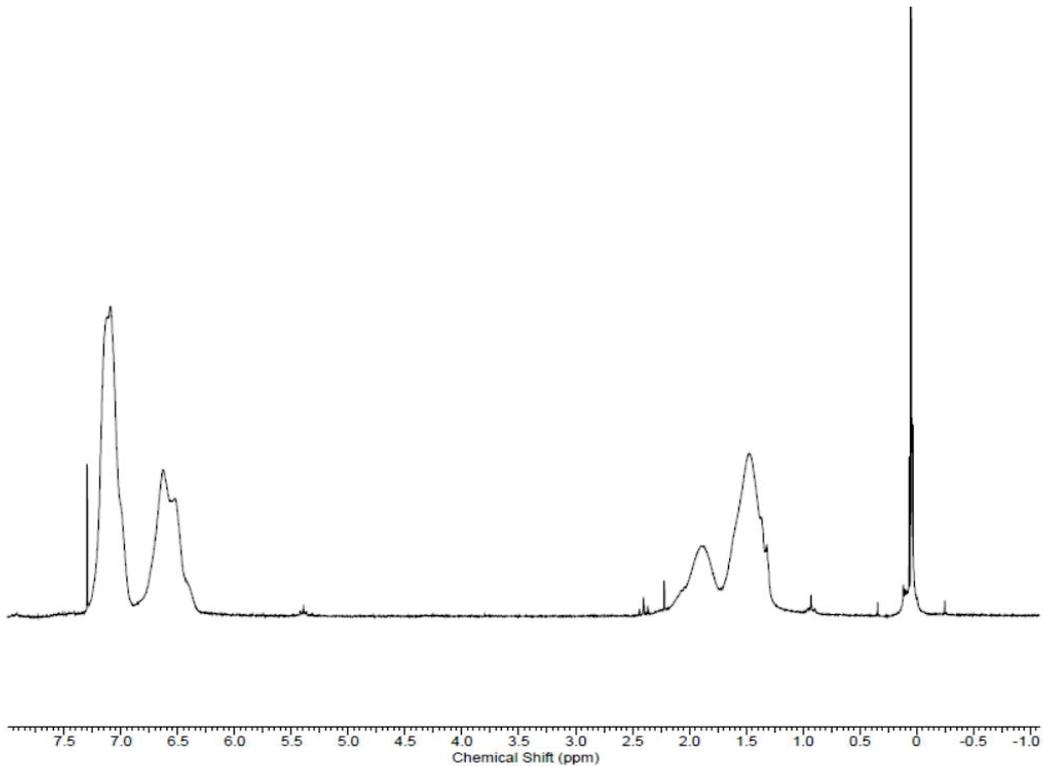
WARNER, A. J. Styrene, Its Polymers, Copolymers, and Derivates, in R. H. Bouny and R.F. Boyer eds., Reinhold Publishing Corp., Nova Iorque, p. 3, 1952.

ZAMORA, R; GÓMEZ G; HIDALGO F. J; Classification of Vegetable Oils by High-Resolution ¹³C NMR Spectroscopy Using Chromatographically Obtained Oil Fractions, **JAACS**, vol.79, no. 3, p. 267 – 271, 2002.

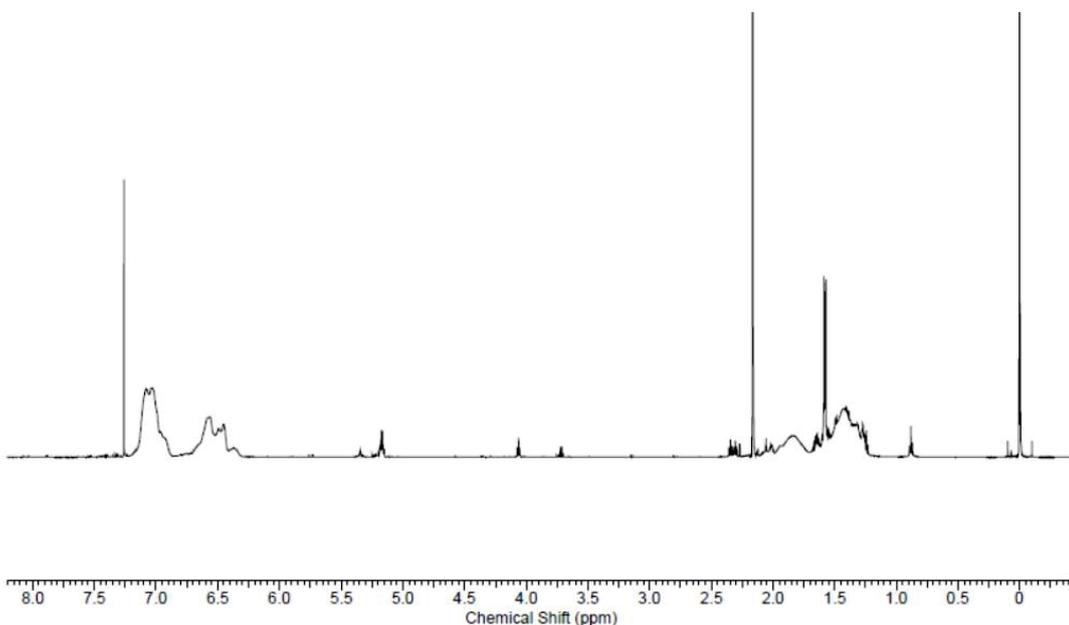
ANEXO I - RMN DE ^1H DOS POLÍMEROS A BASE DE ESTIRENO E OLEATO DE ALILA

Todos as análises de RMN foram utilizadas 40 mg de amostra para 0,5 mL de clorofórmio deuterado com TMS; Frequência de 200 MHz e campo do 4,7 T.

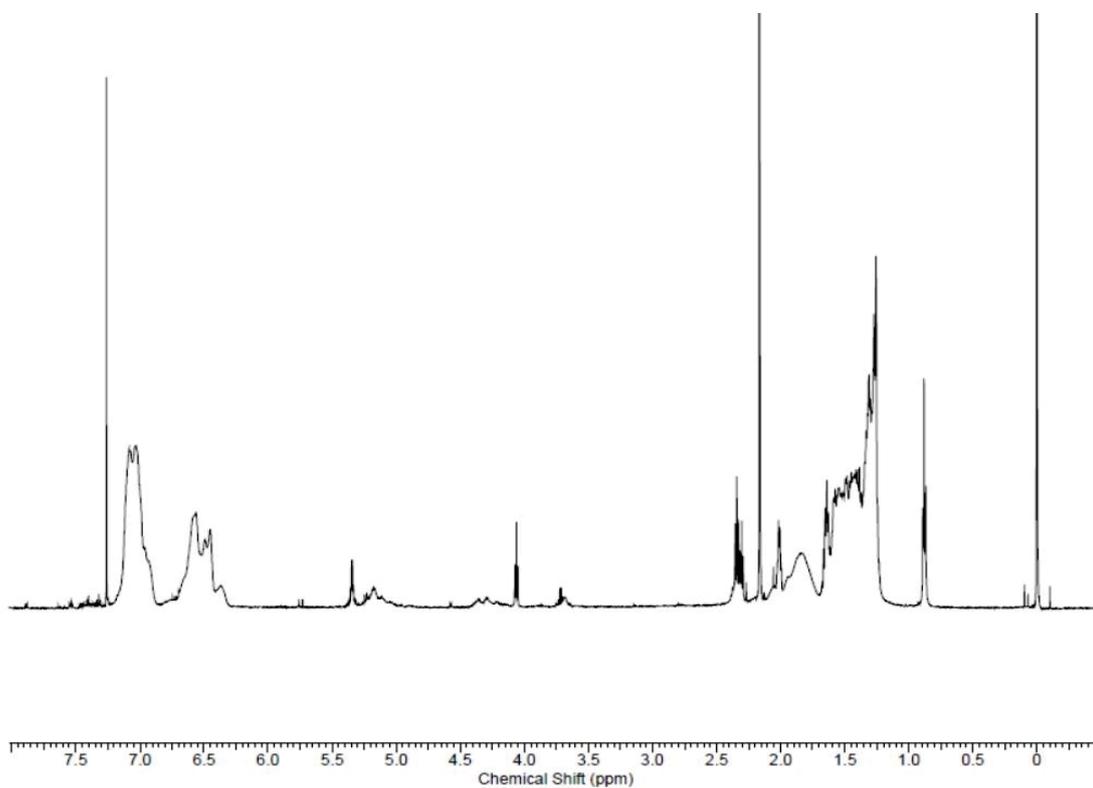
EOS2%



EOS5%



EOS10%



EOS15%

