

<https://eventos.utfpr.edu.br//sei/sei2020>

Síntese do copolímero de estireno *d*-limoneno em diferentes concentrações

Synthesis of the styrene *d*-limonene copolymer in different concentrations

RESUMO

As macromoléculas poliméricas possuem extensa aplicação nas mais diversas áreas industriais e comerciais. Assim a busca pela utilização de substâncias renováveis vem ganhando cada vez mais campo no desenvolvimento de projetos científicos em substituição dos produtos derivados do petróleo. A síntese de polímeros com monômeros de origem vegetal ou animal tem sido abordada como uma alternativa propícia na substituição dos derivados sintéticos, inclusive com reflexos do pós-consumo, como na biodegradação polimérica. Dentro destes monômeros verdes estão os produtos naturais de natureza hidrocarbônica não benzenóides denominados terpenos, que são derivados de isopreno com a fórmula geral C_5H_8 . No presente trabalho foi utilizado AIBN como iniciador para polimerização via radicalar em sistema estireno (derivado do petróleo) na presença de *d*-limoneno um monômero verde, não derivado do petróleo, desta forma, uma quantidade menor de estireno foi utilizada. Com a proporção determinada em até 15% deste terpeno, a polimerização foi efetiva e a produção do copolímero se mostrou mais eficaz em atmosfera inerte, com rendimento de 45,6% de copolímero sintetizado.

PALAVRAS-CHAVE: Química verde. Polimerização. Poliestireno.

ABSTRACT

Polymeric macromolecules have extensive application in the most diverse industrial and commercial areas, the search for the use of renewable substances has been gaining field in the development of scientific projects in substitution of petroleum products. The synthesis of polymers with monomers of vegetal or animal origin has been approached as a favorable alternative in the substitution of synthetic derivatives, including their effects in post-consumption in polymeric biodegradation. Within these green monomers are natural products of a non-benzene hydrocarbon nature named terpenes, which are derived from isoprene with the general formula C_5H_8 . In the present work, AIBN was used for radical polymerization in a styrene system in the presence of *d*-limonene, with the proportion determined until 15% of this terpene.

KEYWORDS: Green chemistry. Polymerization. Polystyrene.

Danilo de Araujo Vendrame
vendrame@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil

Paulo Rodrigo Stival Bittencourt
paulob@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil

Ivan José da Silva Junior
ivan.junior.r@hotmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

Direito autorial: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

As macromoléculas poliméricas possuem extensa aplicação nas mais diversas áreas industriais e comerciais, assim a busca pela utilização de substâncias renováveis vem ganhando cada vez mais campo no desenvolvimento de projetos científicos em substituição dos produtos derivados do petróleo. A síntese de polímeros com monômeros de origem vegetal ou animal tem sido abordada como uma alternativa propícia na substituição dos derivados sintéticos, inclusive com reflexos do pós-consumo, como na biodegradação polimérica, conforme SHARMA e SRIVASTAVA (2004, p. 2235).

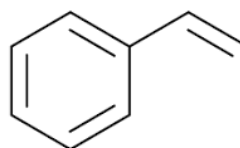
Ao passar dos anos fica claro a necessidade de se obter um polímero que não utilize 100% de sua matéria-prima, o petróleo, pois sabe-se que ele em algum momento deixará de existir nos forçando a viver sem este produto, forçando assim buscar meios alternativos para substituí-lo no futuro, tomando as medidas cabíveis para que essas mudanças não prejudiquem ainda mais a fauna e flora.

Como ainda dependemos muito do petróleo uma forma de minimizar riscos ao meio seria a implantação do estudo abordado nesse artigo juntamente com a reciclagem, uma forma a ser abordado para a reintrodução desse material na sociedade, onde nos permite reduzir o volume de lixo descartado no meio tendo em mente ainda que 15% dele é um monômero verde, ajudando também na economia energética e diminuição da necessidade de recursos naturais.

Ao observarmos a estrutura química do estireno na Figura 1, nota-se uma ligação insaturada, cada carbono estabelecendo uma ligação covalente com dois átomos de hidrogênio, completando assim o quarteto dando a estabilidade entre eles, com uma dupla ligação. Como esse polímero trata-se de um derivado de petróleo adicionou-se neste sistema 15% de *d*-Limoneno, um monômero verde e não derivado do petróleo usando, desta forma, uma quantidade menor de estireno, derivado do petróleo. Tendo como iniciativa a diminuição do consumo de monômeros derivados do petróleo, foi realizado esse estudo onde inclui-se 15% de *d*-limoneno, um monoterpene e o principal componente do óleo de frutas cítricas, de acordo com BICAS e PASTORE (2007, p. 563), e cuja estrutura química (figura 2) tem semelhança com o monômero estireno, sendo o precursor do poliestireno, um importante material sintético muito utilizado comercialmente, sendo utilizado para produção de materiais transparentes e isolantes elétricos.

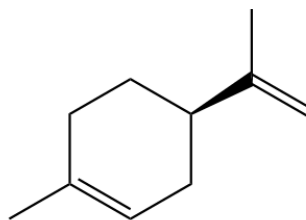
O estireno em si é um hidrocarboneto moldável (altamente solúvel em CO₂) que através dele pode se obter muitos subprodutos sendo utilizado das mais diversas formas.

Figura 1 - Estrutura química do estireno.



Fonte: Autor (2020).

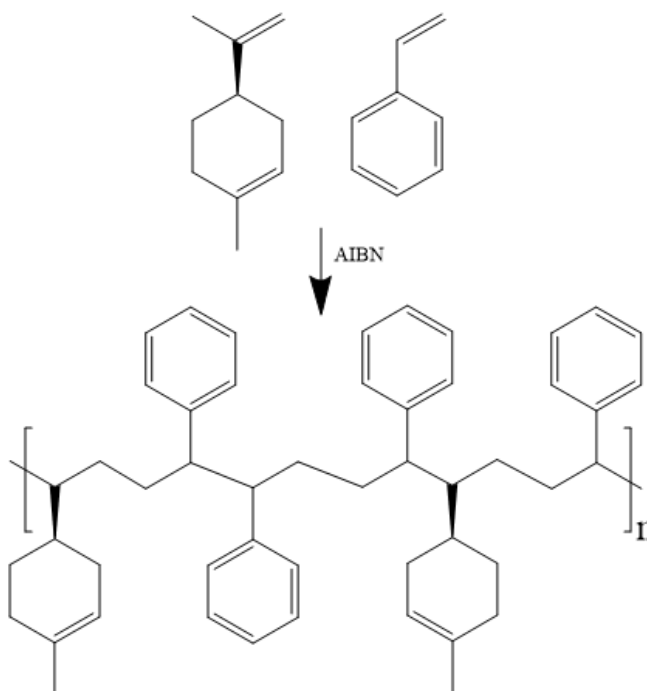
Figura 2 - Estrutura química do *d*-limoneno (quando exposto a elevada temperatura, sua viscosidade diminui).



Fonte: Autor (2020).

Desta forma, a proposta para a reação de copolimerização do estireno com o *d*-limoneno, realizada neste trabalho, pode ser esquematizada de acordo com a Figura 3.

Figura 3 - Reação de copolimerização utilizando estireno e *d*-limoneno como monômeros.



Fonte: O Autor (2020).

MATERIAS E MÉTODOS

Os materiais utilizados na polimerização radical foram os monômeros estireno 99% (Sigma-Aldrich), *d*-limoneno 97% - (Sigma-Aldrich) e iniciador AIBN (2,2'-AZOBIS,2-METILPROPIONITRILA) 0,2 mol L⁻¹ – solução em tolueno estabilizado (Sigma-Aldrich), e para a câmara de atmosfera inerte e pressão ambiente foi usado Nitrogênio gasoso, grau comercial (White Martins).

As soluções então foram colocadas em atmosfera inerte para realização da polimerização, todas as soluções foram cuidadosamente manuseadas para que não houvesse contato com o O₂, ou seja, mantendo as soluções fechadas até que fossem colocadas na câmara de atmosfera inerte, após isso foram colocadas em um reator de alumínio e mantido em temperatura constante de 80°C sobre agitação durante 8 horas sendo bombeado N₂ durante 5 min a cada 1 hora na câmara.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A quantidade de estireno polimerizado foi de 50 mL e usando o cálculo de densidade, é possível descobrir a massa de estireno que aquele volume equivale. Eq. (1)

$$D = m/V \quad (1)$$

Densidade do estireno=0,909 g cm⁻³

Assim, para 50 mL de estireno.

$$0,909 = m/50\text{mL} \rightarrow 45,45 \text{ g de estireno.}$$

Usando a relação de porcentagem, foi calculado o valor para 15 % dessa massa total de estireno.

45,45 g de estireno - 100% da massa

X g de estireno - 15 % da massa

$$X = 6,82 \text{ g de estireno}$$

O valor de 15% em massa de estireno, que foi substituído pelo *d*-limoneno, cuja densidade foi usado para calcular o volume necessário de *d*-limoneno na reação final.

Densidade do limoneno = 0,841g cm⁻³

$$0,841 \text{ g cm}^{-3} = 6,82 \text{ g}$$

$$V=8,10 \text{ mL}$$

Com os volumes calculados, foram preparados dois béqueres com 41,90 mL de estireno e 8,10 mL de *d*-limoneno, os quais foram colocados em câmara de atmosfera inerte para início da polimerização, vertidos em reator de alumínio aquecido a temperatura de 80 °C, e adicionado com 1 mL de solução AIBN, o sistema ficou sob reação por 8 horas.

Estes mesmo cálculos foram realizados para as proporções de 5% e 10% de limoneno nos copolímeros, os resultados e rendimentos são colocados na Tabela 1.

Tabela 1 – Massas, volumes e rendimento da reação de polimerização dos sistemas estireno/*d*-limoneno

PS (teor/%)	<i>d</i> -limoneno (teor/%)	rendimento/%
100%	0	39,3
95%	5%	44,2
90%	10%	40,0
85%	15%	45,6

Fonte: O Autor (2020).

Os resultados obtidos mostraram que a polimerização foi efetiva e a produção do copolímero se mostrou eficaz em atmosfera inerte, com rendimento de 45,6% de copolímero sintetizado, sendo que parte da perda de massa pode ser atribuída à volatilidade tanto do *d*-limoneno quanto do estireno, já que a reação foi realizada em reator aberto.

CONCLUSÕES

Neste estudo foi levado em consideração o maior rendimento e aproveitamento da polimerização, pois foram testados em concentrações diferentes, no entanto a condição utilizada mais efetivas foi o copolímero com 15% de limoneno dentre as demais, com a produção de um copolímero com características visuais macroscópicas homogêneas e, sensorialmente, rigidez característica do poliestireno puro.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica (PIBIC) concedida para a realização da pesquisa.

REFERÊNCIAS

BICAS, J. L.; PASTORE, G. M. Isolation and screening of *d*-limonene-resistant microorganisms. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 38 p. 563-567, 2007

SHARMA, S.; SRIVASTAVA, A. K. Synthesis and characterization of copolymers of limonene with styrene initiated by azobisisobutyronitrile. **European Polymer Journal**, v. 40, p. 2235-2240, 2004.

Gutiérrez, C.; Garcia, M. T.; Curia, S.; Howdle, S. M.; Rodriguez, J. F. The effect of CO₂ on the viscosity of polystyrene/limonene solutions. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 88, p. 26-37, 2014.

Schmidt, P. N.S.; Cioffi, M. O.H.; Voorwald, H. J.C.; Silveira, J. L. Flexural test on recycled polystyrene. **Procedia Engineering**. v. 10, p. 930-935, 2014.

Gutiérrez, C.; Rodríguez, J. F.; Gracia, I.; De Lucas, A.; García, M. T. Preparation and characterization of polystyrene foams from limonene solutions. **Journal of Supercritical Fluids**, v.88, p. 92-104, 2014.