

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

BRUNA GIRELLI

**POLIMERIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO UTILIZANDO CINZA
DE CASCA DE ARROZ COMO CARGA**

Porto Alegre, 2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

BRUNA GIRELLI

**POLIMERIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO UTILIZANDO CINZA
DE CASCA DE ARROZ COMO CARGA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do curso de Química Industrial como requisito parcial para a obtenção do grau de Químico Industrial.

Prof. Dr. Dimitrios Samios

Orientador

Porto Alegre, 2016 **AGRADECIMENTOS**

A Deus pela vida.

Ao professor Dimitrios Samios pela orientação prestada durante a realização desse trabalho e aos inúmeros conhecimentos a mim passados.

A Pós Doutoranda Quelen Bulow Reznautt pelo auxílio conferido a mim, para que esse trabalho pudesse ser concluído com êxito, pela amizade, dedicação e paciência.

Aos colegas de laboratório e amigos Mirian, Robelsa e Angeloni pela ajuda e incentivo.

A meus pais por terem dado a mim a oportunidade de chegar até aqui, abdicando se seus sonhos para poderem tornar o meu realidade, por sempre estarem ao meu lado me apoiando e incentivando nos momentos mais difíceis.

Ao meu noivo pelo carinho, paciência, compreensão e companheirismo, mesmo a distancia, durante todo o curso.

A minha amiga Karine pela convivência, risadas e ajuda nessa caminhada.

A minhas colegas Fernanda, Camila e Kelly, que ao longo do curso tornaram-se grandes amigas e companheiras.

RESUMO

Este trabalho é uma proposta de preparação de polímeros a partir do óleo de soja epoxidado (OSE), com utilização da cinza de casca de arroz (CCA) como carga nessa polimerização e subsequente avaliação das diferenças entre o polímero obtido sem a adição de carga e com diferentes proporções da CCA.

Para isso, primeiramente foi sintetizado o epóxido e através da análise de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H) foi avaliada a conversão das duplas ligações, existentes no óleo de soja (OS), em anéis epóxidos no OSE. Depois de ser obtido o OSE, foram realizadas as reações de polimerização, sem a utilização de CCA como carga, com a utilização de, aproximadamente 14 % e 25 % de CCA como carga. Os polímeros obtidos foram avaliados através das técnicas de Espectroscopia de Infra-vermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA).

Palavras-chaves: óleo de soja, óleo de soja epoxidado, polímero, cinza de casca de arroz.

ABSTRACT

This work proposes the preparation of polymers from epoxidized soybean oil (OSE), and the use of rice hull ash (RHA) as filler in this polymerization and subsequent examination of the differences between the obtained polymer without the addition of filler and with different proportions of the RHA

For this, we first measured the conversion of double bonds existing in soy oil (SO) and the transformation them in epoxide rings, by analyzing Nuclear Magnetic Resonance Hydrogen (NMR ^1H). Obtained the OSE the polymerization reactions carried out. Samples were produced using pure polymer and addition of approximately 14 % and 25 % of RHA to the polymer. The polymers and the blends were evaluated through the techniques: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetric Analysis (TGA).

Keywords: soybean oil, epoxidized soybean oil, polymer, rice husk ash. **LISTA DE**

ABREVIACOES

CA – Casca de arroz

CCA – Cinza de casca de arroz

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

2MI – 2-Metilimidazol

MM – Massa molar média

OS – Óleo de soja

OSE – Óleo de soja epoxidado

POL-A – Polímero sem carga

POL-B – Polímero com 1,25 g de carga

POL-C – Polímero com 2,50 g de carga

RMN ¹H – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

TGA – Análise Termogravimétrica

ATHF – Anidrido cis 1,2,3,6 Tetrahidroftálico

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE ESQUEMAS

LISTA DE EQUAÇÕES

SUMÁRIO

1. APRESENTAÇÃO

A utilização de recursos naturais, como óleos vegetais, tem se mostrado em constante crescimento como substituto de derivados petroquímicos. Esse interesse se dá ao apelo ambiental em busca de uma química mais limpa e menos agressora ao meio ambiente, além do petróleo ser uma fonte esgotável e de alto valor. Os óleos vegetais são uma fonte renovável e limpa, além disso, as moléculas de triglicerídeos de óleos podem gerar produtos com diferentes propriedades, dependendo da distribuição dos diferentes tipos de ácidos graxos, suas reatividades, propriedades e percentagens relativas, resultando em produtos com uma vasta gama de utilizações.

Os anéis epóxidos são um exemplo de produto que podem ser obtidos através da reação de epoxidação partindo-se de óleos vegetais. Essas moléculas apresentam uma grande facilidade de reagir, em função de possuir um anel de três membros altamente tensionado. A abertura desse anel pode gerar diversos produtos, entre eles os polímeros.

Os polímeros apresentam uma vasta aplicação na indústria em função de suas propriedades diversificadas, podendo gerar inúmeros produtos. A utilização de polímeros na vida cotidiana das pessoas está em constante crescimento, em função da praticidade que esses produtos oferecem. Desse modo a indústria necessita cada vez mais produzir polímeros para sanar o constante crescimento de sua procura. Com isso a utilização de fontes renováveis para a sua produção torna-se bastante interessante industrialmente, já que, suas propriedades são muito parecidas com os polímeros obtidos através de fontes fósseis, podendo ser amplamente utilizados na substituição dos mesmos.

A utilização de materiais como carga nos polímeros vem sendo estudada afim de melhorar as propriedades dos materiais poliméricos e, algumas vezes, para dar um destino a subprodutos da indústria. O uso de CCA para esse fim é uma maneira eficaz de reaproveitamento desse material, já que o mesmo é um subproduto amplamente produzido pelo vasto cultivo de arroz, inclusive no estado do Rio Grande do Sul. Como não possui benefícios, a casca do arroz (CA), não é incluída na culinária, mas pode ser utilizada como combustível, porém a CCA que sobra dessa queima não possui um destino, sendo descartada.

A produção de um polímero, através da epoxidação de um óleo vegetal, sem a utilização de um solvente orgânico, em um tempo reduzido de reação, que possui como carga um subproduto da rizicultura, mostra-se vantajosa industrialmente.

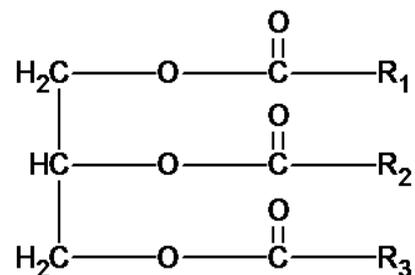
2. ESTADO DA ARTE

Neste capítulo será feita uma revisão sobre aspectos importantes para este trabalho, tais como a composição dos óleos vegetais, as reações de epoxidação, as reações de polimerização e a cinza de casca de arroz.

2.1. COMPOSIÇÃO DOS ÓLEOS VEGETAIS

Os óleos vegetais constituem-se basicamente de moléculas de triglicerídeos. O termo “óleo” é usado para triglicerídeos que são líquidos à temperatura ambiente. Estes são insolúveis em água. O triglicerídeo é um éster, constituído de uma molécula de glicerol ligada a três moléculas de ácidos graxos, o mesmo pode ser observado na Figura 1.

Figura - Esquema de uma molécula de triglicerídeo, onde R_1 , R_2 e R_3 representam as cadeias carbônicas de ácidos graxos.



Fonte: REIZNAUTT, 2008.

Os ácidos graxos, constituintes dos triglicerídeos, diferem entre si principalmente pelo tamanho da cadeia carbônica, que pode ter de 8 a 18 átomos de carbono, número e orientação das ligações duplas, que varia de 1 a 4. A variação da composição de ácidos graxos nas moléculas de triglicerídeos de óleos depende do tipo de planta de onde são extraídos, das condições de crescimento da planta, como estação do ano, tipo de solo, etc. Os ácidos graxos contribuem para 94-96 % do peso total de uma molécula de triglicerídeo de óleo (GÜNER, 2004). Os ácidos graxos mais comuns nas composições de óleos naturais são mostrados na Tabela 1.

Tabela - Estrutura química dos principais ácidos graxos presentes em óleos vegetais.

Nome	Fórmula	Estrutura
Ácido Mirístico	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH
Ácido Palmítico	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH
Ácido Palmitoleico	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Ácido Estearico	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH
Ácido Oleico	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Ácido Linoléico	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Ácido Linolênico	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	CH ₃ CH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH

Fonte: GÜNER, 2004.

Na Tabela 2, pode ser observada a composição química de alguns óleos vegetais em porcentagem de ácido graxo.

Tabela - Composição química de alguns óleos vegetais em porcentagem de ácido graxo.

Ácido graxo	Soja	Girassol	Linhaça	Oliva	Canola
Ácido Palmítico	12	6,0	5,0	13,7	4,0
Ácido Estearico	4,0	4,0	4,0	2,5	2,0
Ácido Oleico	24	42	22	71,1	65
Ácido Linoleico	53	47	17	10	26
Ácido Linolênico	7,0	1,0	52	0,6	1

Fonte: GÜNER, 2004.

Os óleos naturais são considerados uma das classes mais importante de fontes renováveis. São considerados ótimos substratos devido as suas funcionalidades carboxílicas e olefinicas, que permitem uma variedade de transformações, gerando uma ampla gama de espécies sinteticamente úteis (GÜNER, 2004).

2.2. REAÇÃO DE EPOXIDAÇÃO

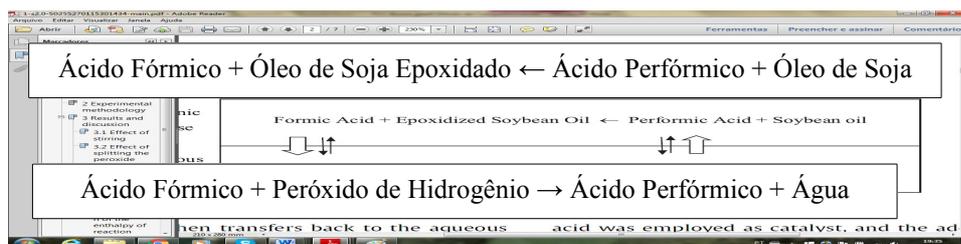
A epoxidação é a adição de uma ponte de oxigênio entre insaturações, isto é, ligações duplas / triplas. O anel altamente tensionado na molécula, a torna mais reativa do que outros éteres (CHAVAN, 2012). Epóxidos, também conhecido como oxiranos, são anéis de três membros constituídos por um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de carbono unidos

entre si. Óleos vegetais epoxidados e seus derivados, como os metil ésteres epoxidados, possuem várias aplicações como, por exemplo, estabilizantes e plastificantes em polímeros, aditivos em lubrificantes, componentes em plásticos e intermediários para um grande número de produtos (GÜNER, 2004).

A epoxidação de óleos vegetais pode ser classificada da seguinte forma: epoxidação com ácidos carboxílicos de cadeia curta, epoxidação com peróxidos orgânicos e inorgânicos e epoxidação com perácidos de aldeídos e oxigênio molecular. Entre estes métodos existentes, a epoxidação catalítica seletiva de óleo vegetal utilizando peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é atraente ambiental e economicamente, porque é de baixo custo, gera água como subproduto e tem um alto teor de oxigênio ativo. A fim de desenvolver um processo tecnológico e econômico de epoxidação verde, muitos sistemas catalíticos diferentes, utilizando peróxido de hidrogênio como oxidante foram desenvolvidos nos últimos anos. Os catalisadores utilizados nas epoxidação de óleo vegetal incluem catalisadores de titânio, catalisadores de manganês, catalisadores de rênio e peroxo fosfotungstato (PPT) (ZHANG, 2014).

O processo industrial mais utilizado emprega reações longas (mais de 8 horas de tempo total), com temperatura controlada, adição gradual de peróxido de hidrogênio. A reação ocorre num sistema de duas fases líquidas, com transferência de massa entre as fases, tal como apresentado na Figura 2 (QUADROS, 2015).

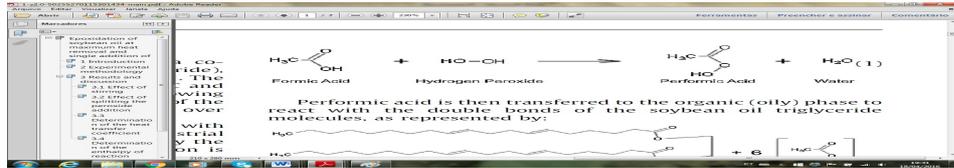
Figura - Esquema do modelo de duas fases e transferência de massa entre as fases.



Fonte: QUADROS, 2015.

Na fase aquosa, o ácido fórmico reage com o peróxido de hidrogênio para produzir ácido perfórmico, como mostrado no Esquema 1 (QUADROS, 2015).

Esquema - Formação do ácido perfórmico gerado in situ.

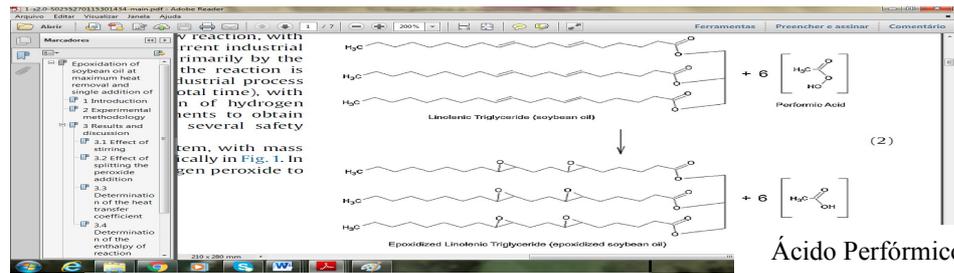


Ácido fórmico Peróxido de Hidrogênio Ácido Perfórmico Água

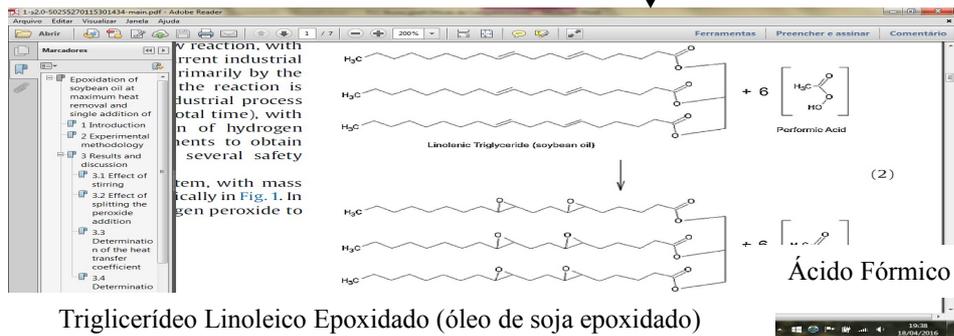
Fonte: QUADROS, 2015.

O ácido perfórmico é então transferido para a fase orgânica (oleosa) para reagir com as ligações duplas do triglicerídeo do óleo de soja (OS), o ácido fórmico resultante, em seguida se transfere de volta para a fase aquosa onde será novamente oxidado pelo peróxido de hidrogênio (QUADROS, 2015), essa reação pode ser observado no Esquema 2.

Esquema - Reação de epoxidação do OS.



Triglicerídeo Linoleico (óleo de



Triglicerídeo Linoleico Epoxidado (óleo de soja epoxidado)

Fonte: QUADROS, 2015.

A epoxidação de olefinas utilizando perácidos normalmente é realizada na presença de solventes apróticos de baixa polaridade como tolueno (NICOLAU, 2008), (NICOLAU, 2010), (NICOLAU, 2012) e benzeno (CAMPANELLA, 2006). Os solventes têm a função de proteger o anel oxirânico evitando que ocorra a reação de hidroxilação, além de tornarem a reação seletiva. Em contra partida, a utilização de solventes reduz a velocidade de reação, que

pode levar até 20 horas dependendo do teor médio de duplas ligações presentes nas cadeias a serem epoxidadas. A epoxidação do OS e seus derivados normalmente leva em torno de 7-8 horas (TORRES, 2012). Muitos dos solventes utilizados neste tipo de reação são tóxicos (REIZNAUTT, 2014).

2.3. REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

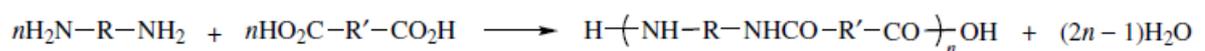
Polímeros são quantitativamente os produtos mais importantes da indústria química, usados em diferentes aplicações na vida cotidiana (WARWEL, 2001). Devido ao crescimento industrial das cidades, crescimento populacional e a necessidade crescente de praticidade (REIZNAUTT, 2008).

Durante o desenvolvimento da Ciência dos Polímeros duas classificações foram usadas para o entendimento desta área. Uma delas é baseada na estrutura dos polímeros e os divide em polímeros de condensação e adição. A outra se baseia no mecanismo de polimerização e divide as reações de polimerização em polimerização em cadeia e em etapas (ODIAN, 1991).

2.3.1. Classificação de acordo com a estrutura polimérica

Carothers em 1929 classificou os polímeros como sendo de condensação ou de adição. Os polímeros de condensação são formados a partir de monômeros poli funcionais, através de reações de condensação e com a eliminação de moléculas pequenas, como a água. As poliamidas são um exemplo de polimerização por condensação, elas são formadas pela reação de uma diamina e um diácido com a eliminação de moléculas de água conforme o Esquema 3 (ODIAN, 1991).

Esquema - Reação genérica entre uma diamina e um diácido formando uma poliamida (R e R' são grupos alifáticos ou aromáticos).



Fonte: ODIAN, 1991.

Polímeros de adição foram classificados como aqueles formados a partir de monômeros sem a perda de pequenas moléculas. A unidade de repetição de um polímero de adição tem a mesma composição que o monômero. A maior parte dos polímeros de adição é

formada pela polimerização de monômeros contendo ligações duplas carbono-carbono, formando polímeros cujos monômeros são chamados de vinílicos, como observado no Esquema 4 (ODIAN, 1991).

Esquema - Reação de formação de um polímero de adição.



Fonte: ODIAN, 1991.

Contudo o avanço dos estudos na área de polímeros mostrou que a classificação feita por Carothers não abrange todos os polímeros, o que resulta em classificações incorretas. A partir disso, foi proposto que os polímeros de condensação seriam aqueles que contêm grupos R ou R' intercalados entre grupamentos funcionais como $-\text{OCO}-$, $-\text{NHCO}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CONH}$, $-\text{O}-$, $-\text{OCOO}-$ e $-\text{SO}_2$. Por outro lado, os polímeros de adição seriam aqueles que não apresentam grupos funcionais na cadeia principal. Porém, algumas reações de polimerização geram polímeros que não possuem grupos funcionais na cadeia principal, entretanto eliminam moléculas pequenas como subprodutos (ODIAN, 1991).

Em síntese, um polímero de condensação é aquele que contém grupos funcionais como parte de sua cadeia polimérica, ou aqueles formados pela eliminação de uma molécula pequena. Caso o polímero não se enquadre nessas condições ele é classificado como um polímero de adição (ODIAN, 1991).

2.3.2. Classificação de acordo com o mecanismo de polimerização

De acordo com o mecanismo de polimerização temos a polimerização em etapas, polimerização em cadeia e polimerização por abertura de anel (COSTA, 2011). A polimerização em etapas ocorre pela reação sucessiva entre os grupos funcionais. A molécula vai aumentando seu tamanho lentamente, partindo de monômero, seguindo para o dímero, trímero, tetrâmero e assim por diante, resultando em uma macro molécula (ODIAN, 1991).

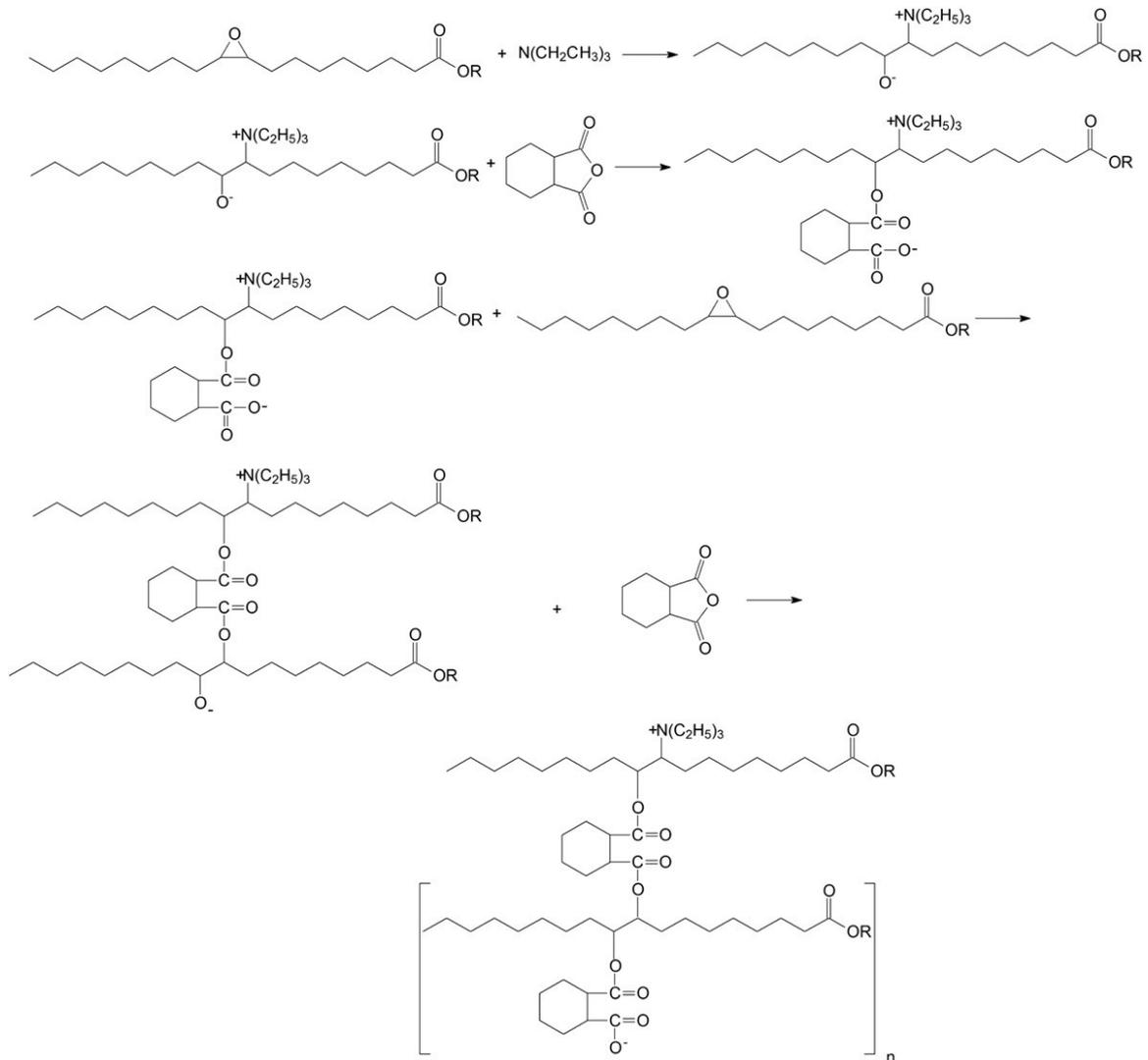
A polimerização em cadeia ocorre em três etapas principais: iniciação, propagação e terminação. Na etapa de iniciação é necessária a utilização de um reagente iniciador para promover a formação de um centro reativo, R', que pode ser um radical livre (polimerização radicalar), um cátion (polimerização catiônica), ou um ânion (polimerização aniônica). A polimerização se dá pela propagação do centro reativo com a sucessiva adição de um grande

número de moléculas em uma reação em cadeia. O crescimento da cadeia ocorre apenas pelo centro reativo formado. Um monômero reage apenas com a cadeia que possui o centro reativo propagador e nunca com outro monômero (ODIAN, 1991).

A polimerização por abertura de anel (ROP – do inglês ring-opening polymerization) é outro mecanismo bastante estudado, que ocorre quando há a presença de monômeros cíclicos, como éteres cíclicos, acetais, amidas (lactamas), ésteres (lactonas) e siloxanos. Os grupamentos epóxi podem ser polimerizados utilizando iniciadores aniônicos ou catiônicos devido à grande instabilidade gerada pela tensão do anel de três membros. Os anéis epóxidos são caracterizados por possuírem um oxigênio em ligação cíclica com dois carbonos (COSTA, 2011).

Em 2009 Nicolau e colaboradores propuseram um mecanismo para as reações de polimerização de oleato de metila epoxidado e ácido oleico epoxidado, utilizando anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico na presença de uma amina terciária. Este mecanismo é apresentado no Esquema 5 e pode ser atribuído também a outros ésteres de ácidos graxos epoxidados derivados de óleos vegetais (NICOLAU, 2010).

Esquema - Polimerização do ácido oleico epoxidado (R=H) e do oleato de metila epoxidado (R=CH₃) utilizando anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico em presença de uma amina terciária.



Fonte: NICOLAU, 2010.

2.3.3. Polímeros derivados de óleos vegetais

Polímeros são produtos importantes da indústria química, usados em diferentes aplicações na vida cotidiana. Devido ao crescimento populacional, industrial das cidades, e a necessidade crescente de praticidade, a produção anual de polímeros tem aumentado (REIZNAUTT, 2014). Em função de suas propriedades especiais, plásticos são indispensáveis para as sociedades industriais modernas. Simultaneamente, plásticos são problemáticos devido à sua utilização de tempo curto, por exemplo, sob a forma de material de embalagem em contraste com o seu longo tempo de poluição ambiental (WARWEL, 2001). Estes materiais são em sua maioria derivados de produtos petroquímicos, porém deve-se lavar em

consideração a disponibilidade desses recursos e sabe-se que o petróleo é um recurso não renovável (REIZNAUTT, 2014).

Dessa forma, a mudança de matérias-primas fósseis para recursos renováveis, tais como algas, gorduras animais e óleos vegetais, pode contribuir consideravelmente para o desenvolvimento sustentável (REIZNAUTT, 2014). Óleos vegetais e seus derivados têm adquirido atenção como matérias-primas em substituição aos produtos petroquímicos, devido a sua abundância e sua alta pureza (MARTINI, 2009). Portanto, partindo-se de óleos vegetais pode-se realizar uma série de reações químicas transformando-os em produtos que encontram aplicações em diversas áreas, dentre esses produtos encontra-se os polímeros, que podem ser usados de diferentes maneiras, como revestimentos de superfícies, tintas, borrachas, lubrificante, entre outros (REIZNAUTT, 2008).

2.4. CINZA DE CASCA DE ARROZ

A utilização da CCA como aditivo em borrachas (WALLAUER, 2011), materiais cerâmicos (TASHIMA, 2006) e outros polímeros (CBCTRDS, 2004), (CBECM, 2010), (MOURA, 2014), (NASCIMENTO, 2011) vem sendo bastante descrita na literatura, em função de ser um subproduto da rizicultura, bastante desenvolvida, inclusive no estado do Rio Grande do Sul.

O arroz, "*Oryza Sativa*", planta originária de espécies selvagens de gramíneas existentes na África, Índia e sudeste Asiático, contém grandes quantidades de silicatos. Do processo de obtenção do arroz, gera-se uma enorme quantidade de casca de arroz (CA). O aproveitamento da casca como combustível já é uma prática comum, porém o resíduo, CCA, ainda é depositado a céu aberto, demonstrando uma prática que não satisfaz às crescentes preocupações ambientais (TASHIMA, 2006).

A CA é um revestimento ou capa protetora formada durante o crescimento dos grãos de arroz, ela é removida durante o refino do arroz. Esta casca possui baixo valor comercial, pois o SiO₂ e as fibras contidas não possuem valor nutritivo e por isso não são usadas na alimentação humana ou animal (CBECM, 2010). A CA é uma capa lenhosa do grão, possui alta dureza e é altamente silicosa. Na sua composição encontram-se 50 % de celulose, 30 % de lignina e 20 % de sílica, em base anidra. No processo de combustão da CA a matéria orgânica (lignina e celulose) é perdida, restando principalmente sílica e algumas impurezas como carbono, potássio, cálcio e sódio (TASHIMA, 2006).

Este subproduto volumoso pode ser aproveitado de diversas maneiras. A CCA pode ser utilizada como carga de reforço em compostos de borracha natural, em substituição a outros materiais, para promover melhores propriedades mecânicas como tensão, dureza, alongação e acréscimo de massa, fornecendo assim, um composto de borracha com melhor desempenho (FOLETTTO, 2005).

O presente trabalho apresenta a epoxidação do OS e sua posterior polimerização, utilizando para isso o 2-Metilimidazol (2-MI) como iniciador na presença do Anidrido cis 1,2,3,6 Tetrahidroftálico (ATHF), além disso, foi analisada a utilização da CCA como carga, adicionada em diferentes proporções.

3. SITUAÇÃO ATUAL

Neste tópico, nas Figuras 3 e 4 são apresentados os números de trabalhos publicados em periódicos, a partir de palavras chaves do presente trabalho, nos últimos 20 anos. Estes dados foram compilados utilizando a base de dados *Web of Science*TM.

Figura - Gráfico da quantidade de publicações encontradas nos últimos 20 anos usando “epoxidized vegetable oils” associado ao tópico química.

Conforme pode ser observado na Figura 3, já existem registros de publicações com o termo óleos vegetais epoxidados associados à química. Nota-se que a partir de 2006 há um aumento no número de publicações, que segue crescendo ano a ano.

Figura - Gráfico da quantidade de publicações encontradas nos últimos 20 anos usando “polymer” e “rice husk ash” associado ao tópico química.

Através do gráfico na Figura 4 pode-se observar que a pesquisa relacionada à polimerização juntamente com a utilização de CCA inicia somente em 1998, com poucas publicações, e somente a partir de 2010 é que ela se intensifica, mas ainda assim com poucas publicações.

4. OBJETIVO

Em função da busca crescente por materiais derivados de fontes renováveis este trabalho tem como objetivo:

- a) produzir um polímero aplicável industrialmente, derivado da epoxidação do OS através de um método rápido que não utiliza solvente orgânico,
- b) utilizar a CCA como carga para produzir um composto polimérico, a fim de dar um destino a um subproduto sem valor comercial da rizicultura e,
- c) avaliar se esta carga confere benefícios às propriedades do polímero.

Será feita uma análise da viabilidade econômica deste produto para uma futura aplicação industrial.

5. PROPOSTA TECNOLÓGICA

As reações de epoxidação que utilizam peróxido de hidrogênio como agente oxidante, são amplamente empregadas em função do mesmo ser um bom oxidante e o subproduto de sua reação ser a água, o que o torna uma ótima escolha para essas reações (ZHANG, 2014).

A utilização de solventes orgânicos apróticos, como tolueno e benzeno nas reações de epoxidação é bastante comum, já que eles têm a função de proteger o anel oxirânico evitando que ocorra a reação de hidroxilação, além de tornarem a reação seletiva. Porém a sua utilização requer um tempo reacional muito longo (NICOLAU, 2008), (NICOLAU, 2010), (NICOLAU, 2012).

O uso de óleos vegetais epoxidados para a produção de polímeros tem a vantagem se utilizar uma fonte renovável e diminuir a utilização de materiais de origem fóssil (REIZNAUTT, 2014). A CCA como carga nas reações de polimerização vem sendo amplamente utilizada, pois pode melhorar ou aumentar as propriedades dos polímeros, além de dar um destino a um subproduto da rizicultura (FOLETTTO, 2005).

A proposta tecnológica deste trabalho é sintetizar polímeros derivados de OS utilizando CCA como carga e verificar as propriedades desses polímeros. Para esta síntese, primeiramente o OS foi epoxidado utilizando peróxido de hidrogênio e ácido perbórmico gerado *in situ*, sem a utilização de solventes orgânicos, a fim de promover uma diminuição no tempo reacional e no custo de produção final dos polímeros. Após a epoxidação, o OSE foi polimerizado juntamente com o ATHF, utilizando o 2-MI como iniciador da reação. Em algumas reações de polimerização houve adição da carga e as propriedades dos materiais obtidos foram analisadas.

6. METODOLOGIA

6.1. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

6.1.1. Óleo de Soja

Foi utilizado OS refinado comercializado para fins alimentares de marca Soya, da empresa Bunge-Brasil. O OS refinado possui densidade de $0,860 \text{ g.cm}^{-3}$.

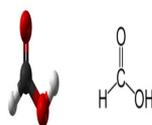
6.1.2. Peróxido de Hidrogênio

O Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2) utilizado foi da marca Synth, 30 %. Ele apresenta ponto de fusão de $-24 \text{ }^\circ\text{C}$ e ponto de ebulição de aproximadamente $107 \text{ }^\circ\text{C}$.

6.1.3. Ácido Fórmico

Foi utilizado ácido fórmico 85 % da marca Synth, cujo ponto de fusão é $-9 \text{ }^\circ\text{C}$ e ponto de ebulição é $107 \text{ }^\circ\text{C}$. A estrutura química do ácido fórmico pode ser observada na Figura 5.

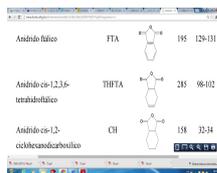
Figura - Estrutura química do ácido fórmico.



6.1.4. Anidrido cis 1,2,3,6 Tetrahidroftálico

O ATHF, 98 % utilizado, foi da marca Acros. Ele apresenta a estrutura observada na Figura 6.

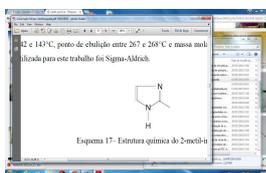
Figura - Estrutura química do ATHF.



6.1.5. 2-Metilimidazol

A estrutura química do 2-MI, que atua como iniciador nas reações de polimerização, está representada na Figura 7. Este reagente possui ponto de fusão entre 142 °C e 143 °C, ponto de ebulição entre 267 °C e 268 °C e massa molar de 82,11 gmol⁻¹. A marca utilizada para este trabalho foi Sigma-Aldrich.

Figura - Estrutura química do 2-MI.



6.1.6. Cinza da Casca de Arroz

A CCA é composta principalmente de sílica e algumas impurezas como carbono, potássio, cálcio e sódio (TASHIMA, 2006). A sílica corresponde por 95 % da composição da CCA, além disso, as cinzas ainda podem apresentar Fe₂O₃, Al₂O₃, MgO, CaO, Na₂O e K₂O nos 5 % restantes da sua composição (MOURA, 2014).

A CCA utilizada nesse trabalho foi cedida pela empresa Pileco.

6.1.7. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

A caracterização das estruturas químicas do OS e do OSE foi realizada através da técnica de Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹H), em um equipamento Varian Modelo Inova - 300 MHz. Amostras foram preparadas em

clorofórmio deuterado (CDCl_3). Através da análise quantitativa dos sinais de hidrogênio foi determinada a massa molar média do OS (BRASIL, 2008).

6.1.8. Análise Termogravimétrica

As Análises Termogravimétricas (TGA) foram realizadas a fim de avaliar a degradação dos polímeros obtidos. As mesmas foram realizadas em um equipamento da marca TA-Instruments, modelo TGA-50, no intervalo de temperatura de 25 °C a 900 °C sob atmosfera de N_2 . Em cada análise foram utilizadas aproximadamente 5 mg de amostra. A taxa de aquecimento usada foi de 10 °C/min para todas as amostras.

6.1.9. Calorimetria Exploratória Diferencial

A técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi utilizada para estudar o comportamento térmico das amostras sintetizadas, para isso aproximadamente 5 mg de amostra foram pesadas em uma cápsula de alumínio apropriada. As amostras foram analisadas em um calorímetro diferencial de varredura DSC Q-2000-TA Instruments. As análises foram realizadas em atmosfera inerte de N_2 partindo de -90 °C até 100 °C a uma taxa de 20 °C/min.

6.1.10. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

A fim de fazer uma comparação entre os polímeros obtidos, foi utilizada a análise de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). As análises de espectroscopia na região do Infravermelho foram realizadas no equipamento Spectrum 400 – Perkin-Elmer. Os espectros foram obtidos por medidas de transmitância, na faixa entre 4000 e 600 cm^{-1} .

6.2. REAÇÃO DE EPOXIDAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA

O OS foi epoxidado com ácido perfórmico gerado *in situ*. A razão molar de peróxido de hidrogênio/ácido fórmico/insaturação (duplas ligações) foi de 20/02/01. Foram adicionados 20 g de OS e 8,8 mL de ácido fórmico e deixados sob agitação magnética constante em temperatura ambiente, enquanto 153 mL de peróxido de hidrogênio eram adicionados gota a

gota. As reações foram realizadas após a adição de todos os reagentes em condensador acoplado com agitação magnética e temperatura controlada de 60 °C durante 2 horas. Após o término da reação foi adicionado 10 mL de bissulfito de sódio (10 % me massa), sob agitação, para a retirada do peróxido restante. Foi realizada a separação de fases em um funil de separação. A fase orgânica (fase superior) é neutralizada com solução de carbonato de sódio anidro (10 % em massa). Após, é realizada a separação de fases, lavagem com água destilada e nova separação de fases, até verificação de um pH neutro. Adicionou-se sulfato de sódio anidro na fase orgânica para a retirada do excesso de água e posteriormente é feita a filtração.

6.3. REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO

Foram sintetizados três polímeros diferentes (POL-A, POL-B e POL-C). Todos os polímeros foram sintetizados a partir de OSE, ATHF e 2-MI. Para a obtenção do POL-A não foi adicionada carga à mistura reacional (MR). Para a obtenção do POL-B e POL-C foram adicionadas diferentes quantidades de carga à MR, antes de iniciar o aquecimento. Para cada cinco gramas de óleo de soja epoxidado que foi utilizado, foram adicionados 1,25 g de CCA para obtenção do POL-B e 2,50 g de CCA para obtenção do POL-C. A Tabela 3 mostra a porcentagem mássica da MR em relação à quantidade de CCA utilizadas para obtenção dos polímeros.

A MR consiste na adição de OSE, ATHF, na presença de 2-MI. A fração usada foi de $X_{OSE}=0,25$, $X_{ATHF}=0,75$ e $X_{2MI}=4.10^{-3}$ (5 g de OSE, 2,44 g de ATHF e 0,007054 g de 2-MI). Essa composição foi escolhida a partir de estudos anteriormente realizados (COSTA, 2011).

Tabela - Fração molar de MR e CCA utilizados na síntese dos polímeros.

Amostra	% MR	% CCA
POL-A	100	0
POL-B	85,64	14,36
POL-C	74,88	25,12

Essas reações para a obtenção de polímeros com e sem carga foram realizadas em balões encaixáveis, forrados com papel alumínio, para que o polímero resultante pudesse ser removido. As reações ocorreram a 180 °C, variando o tempo até a observação visual da formação do polímero. Os tempos necessários foram de 17 minutos para a amostra POL-A, 16 minutos para a amostra POL-B e 7 minutos para a amostra POL-C.

7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos, primeiramente será avaliado o óleo de partida, sua conversão em epóxido e posteriormente o polímero obtido através do mesmo.

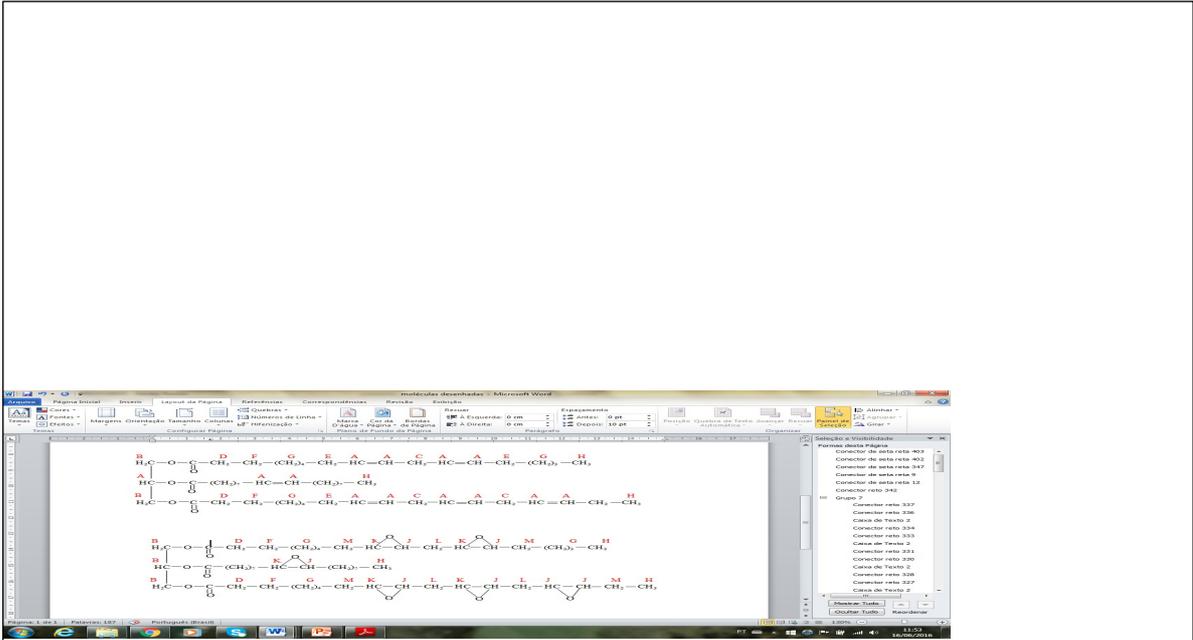
7.1. CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA E DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO

A estrutura química do OS e do OSE foi caracterizada pela técnica de RMN ^1H , através da mudança dos deslocamentos químicos observados entre os dois espectros.

7.1.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

O cálculo da massa molar média do OS e a caracterização da conversão dos triglicerídeos em epóxi-ésteres foram obtidos através da técnica de RMN ^1H . O OS possui massa molar média de $900 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Os espectros de RMN ^1H do OS e do OSE obtido a partir dele com indicações dos deslocamentos químicos são mostrados nas Figuras 8 e 10 respectivamente.

Figura - Espectro de RMN ^1H do OS.



ppm

Fonte:BRASIL,2008.

Para a determinação da massa molar média do OS (MM), utilizou-se a Equação 1.

Equação - Determinação da massa molar média do óleo.

$$MM = 15,034 \times \frac{H}{3 \times FN} + 14,026 \times \frac{C+D+E+F+G}{2 \times FN} + 26,016 \times \frac{A-FN}{2 \times FN} + 173,100$$

Fonte: BRASIL, 2008.

Onde, FN é o fator de normalização ou área por próton (eq. 2). O FN foi calculado a partir da área dos quatro hidrogênios dos grupos metileno do glicerol (Pico B da Figura 8), já que não possuem interferência de outros sinais;

H é a área do sinal dos hidrogênios dos grupos metila (de massa igual a 15,034 g.mol⁻¹) do triglicerídeo;

C, D, E, F e G são as áreas dos sinais dos hidrogênios dos grupos metilenos (de massa igual a 14,026 g.mol⁻¹) do triglicerídeo;

A é a áreas dos sinais de hidrogênios olefinicos, sendo descontado o valor da área referente ao hidrogênio do glicerol (destacado na estrutura química da Fig. 9), que aparece na mesma região. Este fragmento possui massa de 26,016 g.mol⁻¹ (BRASIL, 2008).

A fim de facilitar os cálculos, é atribuído o valor quatro para a integral do pico **B**, já que o mesmo se refere a quatro hidrogênios, isto torna o **FN** igual a um.

Equação - Fator de normalização.

$$FN = \frac{B}{4}$$

Fonte: BRASIL, 2008.

173,100 é o valor da massa molar do fragmento mostrado na Figura 9 (BRASIL, 2008).

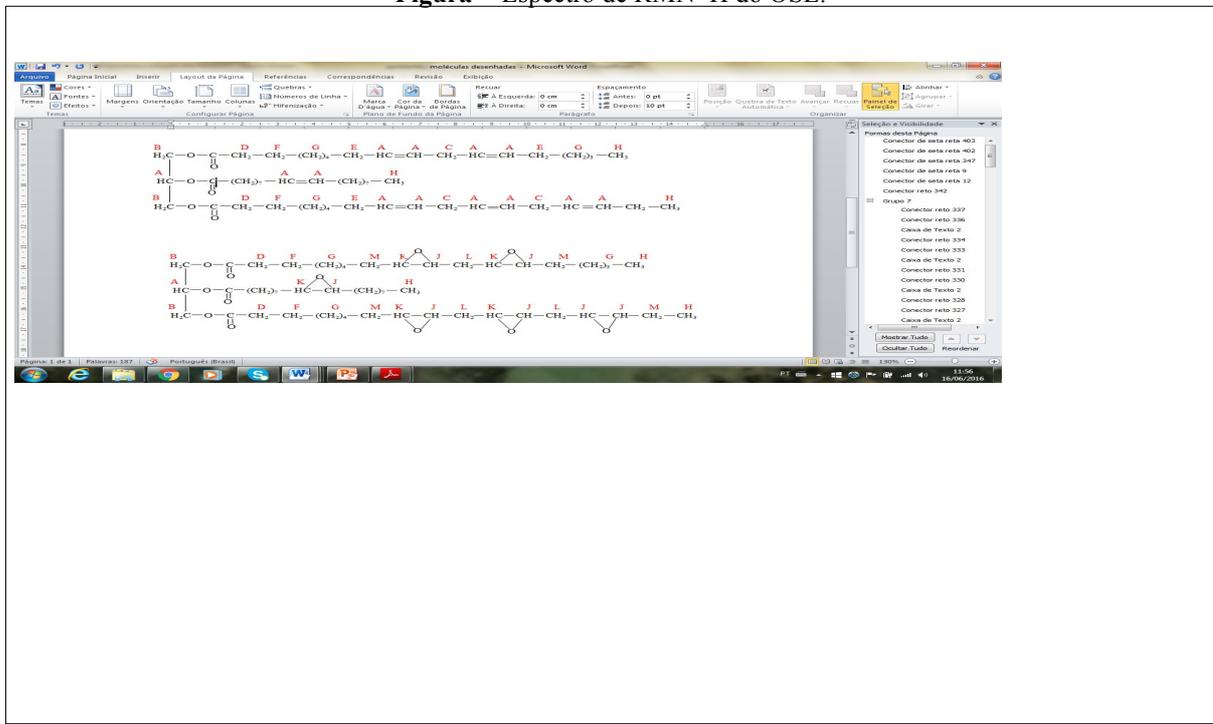
Figura - Fragmento do triglicerídeo.



Fonte: BRASIL, 2008

Para a análise de converção das duplas ligações do OS em anéis epóxidos foram comparados os picos no RMN ¹H do OSE, que pode ser observado na Figura 10.

Figura - Espectro de RMN ¹H do OSE.



ppm

Fonte: BRASIL, 2008.

A conversão das reações de epoxidação foi determinada através da análise quantitativa dos sinais de hidrogênio na região de duplas ligações de ambos os espectros de RMN ¹H do OS e do OSE. O aparecimento do deslocamento químico $\delta = 3,10 - 2,95$ ppm indica a conversão das ligações duplas em anéis epóxidos. O espectro da Figura 10 mostra que algumas ligações duplas presentes no óleo não foram convertidas (Pico A da Figura 10), a conversão foi calculada através da Equação 5. A seletividade foi calculada através da Equação 7, já que a reação de epoxidação pode levar a formação de dióis pela abertura do anel epóxido em meio ácido.

Para o cálculo do número de ligações duplas presentes no OS foi utilizado a Equação 3, na qual o FN pode ser calculado pela Equação 2 mostrada anteriormente. Os dados foram retirados da integração dos picos do espectro do OS (BRASIL, 2008).

Equação - Número de duplas ligações iniciais.

$$NDi = \frac{\frac{A}{2}}{FN}$$

Fonte: BRASIL, 2008.

Onde, **A** é a área dos sinais dos hidrogênios das duplas ligações. O **NDi** calculado para o OS foi igual a 4,37.

O número de número de ligações duplas finais é obtido através da Equação 4, cujos dados foram retirados da integração dos picos do espectro do OSE (BRASIL, 2008).

Equação - Número de duplas ligações finais.

$$NDf = \frac{\frac{A}{2}}{FN}$$

Fonte: BRASIL, M. C., 2008.

Onde, **NDf** é o número de ligações duplas restante nas cadeias de epóxido, seu valor foi obtido pela integração do pico **A** existente na Figura 10. O **NDf** calculado foi 0,495.

A Equação 5 é utilizada para o cálculo da porcentagem de conversão da reação de epoxidação, onde, **NDi** é o número de ligações duplas iniciais nas cadeias do OS e **NDf** é o número de ligações duplas que restaram nestas cadeias após a reação de epoxidação (BRASIL, 2008). A conversão obtida foi de 88,67%.

Equação - Porcentagem da conversão de duplas ligações em anéis epóxidos.

$$Conversão() = \frac{NDi - NDf}{NDi} \times 100$$

Fonte: BRASIL, 2008.

Como as reações de epoxidação podem levar a formação de sub-produtos a partir da abertura do anel epóxido foi calculada a porcentagem de grupos epóxidos formados, conforme a Equação 6 (BRASIL, 2008).

Equação - Porcentagem de epoxidação.

$$Epoxidação() = \frac{(K+J) \cdot i}{i}$$

Fonte: BRASIL, M. C., 2008.

Onde, **K** e **J** são as áreas dos sinais de hidrogênios dos grupos epóxidos, indicadas na Figura 8 (BRASIL, 2008). A epoxidação obtida foi de 88,56 %.

A seletividade das reações de epoxidação foi obtida através da Equação 7 (BRASIL, 2008).

$$Conversão = \frac{NDi - NDf}{NDi} \times 100$$

Equação – Porcentagem da seletividade.

$$Seletividade() = \frac{Epoxidação()}{Conversão()} \times 100$$

Fonte: BRASIL, 2008.

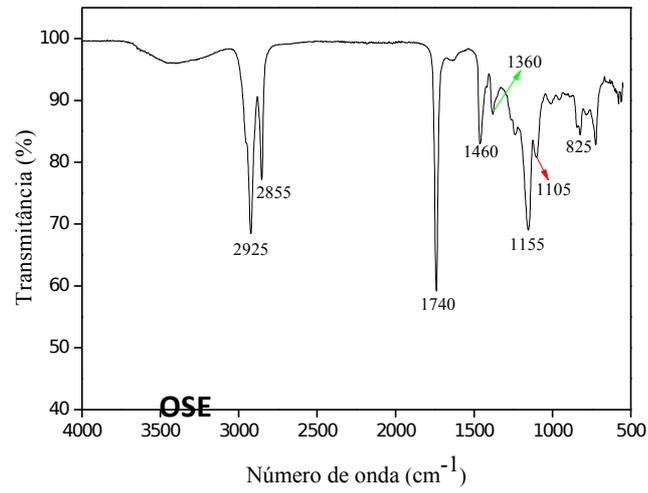
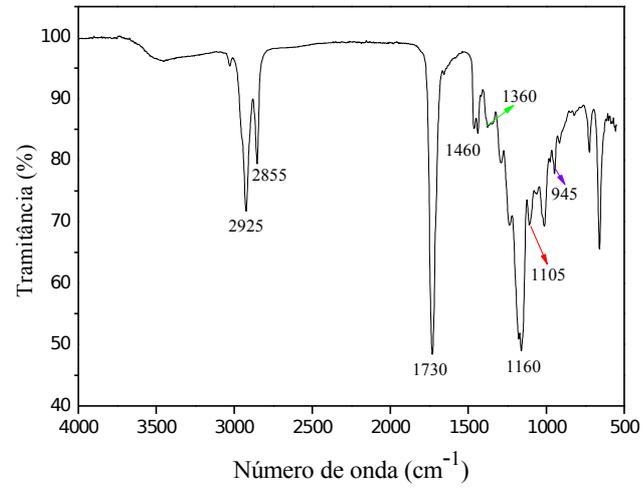
A seletividade obtida foi de 99,87 %, o que mostra que praticamente todas as duplas ligações foram transformadas em anéis epóxidos, com a ocorrência mínima da abertura dos anéis formados.

7.2. CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS OBTIDOS

O OSE e os polímeros obtidos através dele, POL-A, POL-B e POL-C foram caracterizados através da técnica de infravermelho.

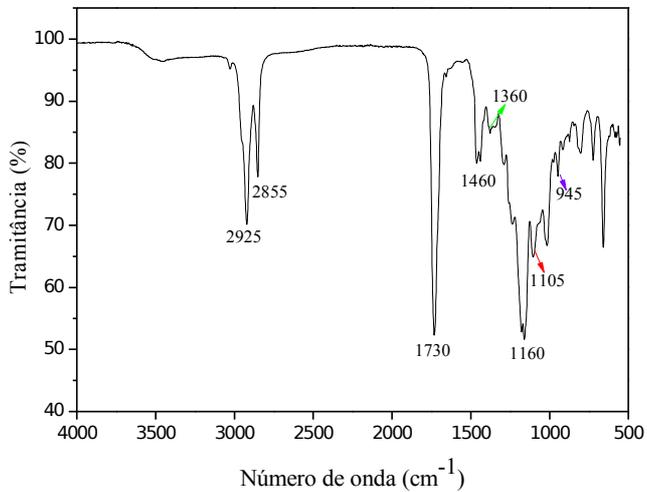
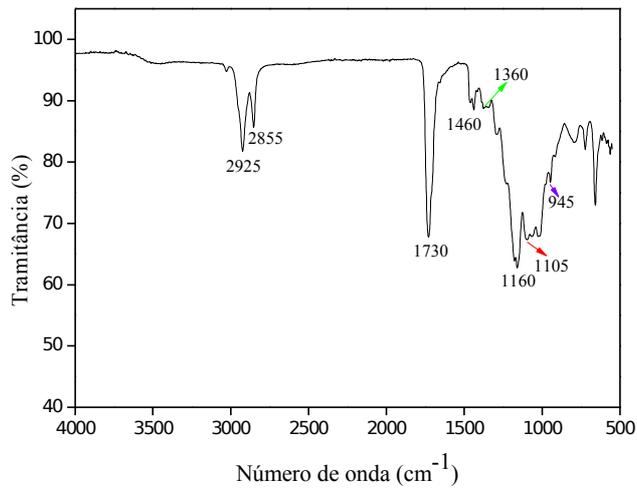
7.2.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

Figura - Espectro do infravermelho do OSE, POL-A, POL-B e POL-C.



POL-B

POL-C



Observa-se no espectro do OSE a presença de um pico em 1740 cm⁻¹ e, no espectro dos polímeros, em 1730 cm⁻¹. Estes sinais referem-se a presença de C=O de éster. Pelo fato dos picos estarem deslocados e terem mudado sua espessura, confirmamos que a reação aconteceu.

Em 1155 cm^{-1} no espectro do OSE e em 1160 cm^{-1} nos demais espectros, observa-se o estiramento C-O assimétrico do éster. Também houve uma mudança de posição entre o espectro do OSE e dos polímeros, o que demonstra que a reação ocorreu.

E em 1105 cm^{-1} tem-se o estiramento C-O simétrico de éster, o qual não varia consideravelmente de intensidade e mantém-se em todos os espectros.

Em 2925 cm^{-1} tem-se o estiramento assimétrico do grupo CH_2 e em 2850 cm^{-1} o estiramento simétrico do grupo CH_2 presente em todos os espectros (FARIAS, 2010).

O FTIR do OSE apresenta um pequeno pico em 825 cm^{-1} que representa os anéis epóxidos, esse pico desaparece nos polímeros (SIENKIEWICZ, 2015).

Os polímeros apresentam um pico em 945 cm^{-1} referente aos anidridos cíclicos (SILVERSTEIN, 2007).

Também se pode observar o desdobramento assimétrico característico de grupos CH_3 no pico 1460 cm^{-1} e seu desdobramento simétrico no pico em 1360 cm^{-1} , igual em todos os espectros (HERTER, 2010).

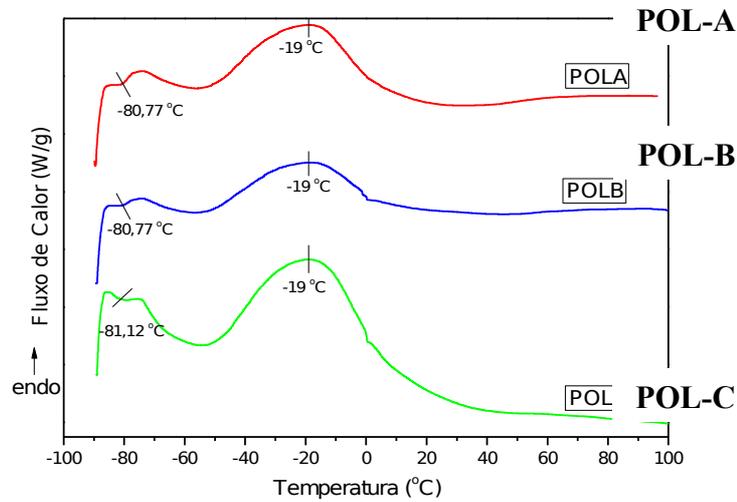
O desaparecimento do sinal referente aos anéis epóxidos em 825 cm^{-1} e o aparecimento do pico 945 cm^{-1} refere-se aos anidridos, confirmam a reação de polimerização. Além de se observar que alguns picos se deslocam, o que também indica a ocorrência da reação de polimerização.

7.3. ESTUDO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS

O estudo das propriedades térmicas dos polímeros POL-A, POL-B e POL-C, foi feito através das técnicas de DSC e TGA.

7.3.1. Calorimetria Exploratória Diferencial

Figura - Análise de DSC das amostras POL-A, POL-B e POL-C.



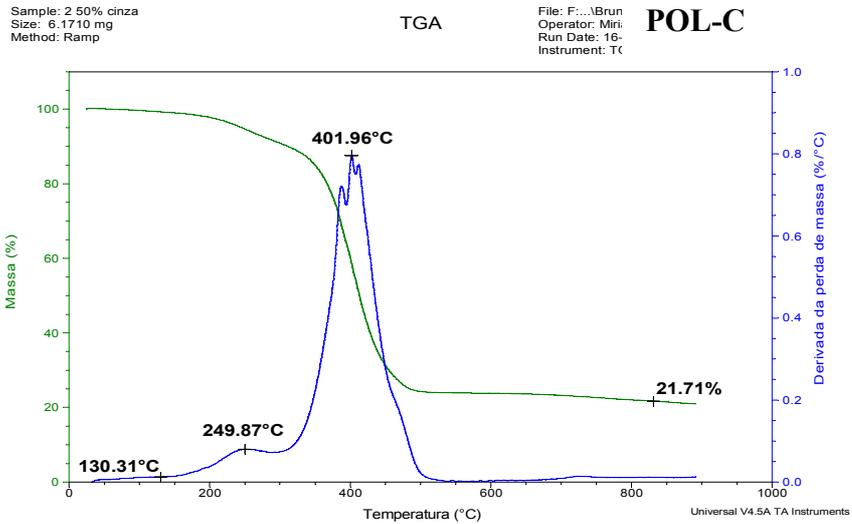
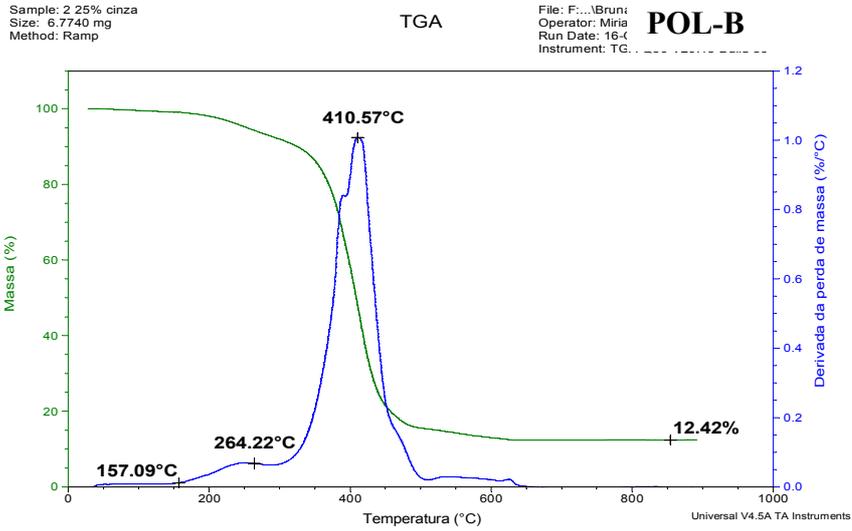
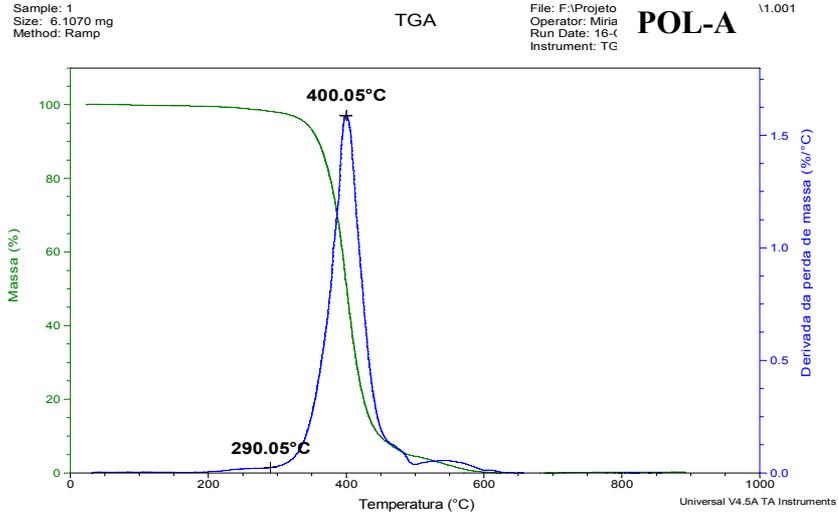
Observa-se que as análises de DSC do polímero sem carga e dos polímeros com diferentes proporções de carga são muito semelhantes, ambas apresentam picos endotérmicos que referem-se a relaxação das cadeias poliméricas. Nenhum dos polímeros apresenta transição sólido-líquido, mantendo-se sólidos até a degradação.

Por apresentarem tamanha semelhança é possível supor que a CCA não afeta a maneira como as cadeias poliméricas se comportam com o aumento da temperatura.

Em aproximadamente - 80 °C observa-se uma zona de transição vítrea (T_g), a qual é detectada por uma descontinuidade da linha de base, a T_g é observada nos três compostos. Essa transição indica o ponto onde ocorre um aumento na mobilidade das cadeias, deixando de ser rígidas para assumirem um comportamento borrachoso (REIZNAUTT, 2014).

7.3.2. Análise Termogravimétrica

Figura - Análise de TGA do POL-A, POL-B e do POL-C.



Através da análise de TGA podemos observar que os três polímeros apresentam diferentes comportamentos de perda da massa. O POL-A por ser completamente orgânico perde toda a sua massa até 600 °C.

Os polímeros POL-B e POL-C apresentaram uma massa residual acima de 600 °C devido à composição inorgânica da carga. A quantidade de resíduo após 600 °C para estes polímeros está de acordo com a porcentagem de massa total de carga adicionada à mistura reacional para obtenção do polímero (14,36% para o POL-B e 25,12 % para o POL-C). A diferença entre a porcentagem de resíduo após 800°C e a porcentagem de carga na mistura para obtenção do polímero está relacionada a quantidade de umidade absorvida pela carga.

A estabilidade térmica do polímero sem carga (POL-A) é maior, pois sua perda de massa inicia em torno dos 290 °C, e em torno dos 400 °C ocorre o auge da perda, onde se observa a degradação completa do polímero. O POL-B inicia sua perda de massa em torno dos 157 °C e possui outra pequena perda, ambas referentes à adição da CCA, sua principal perda ocorre em entre os 400 e 410 °C, que é referente a degradação do polímero. O POL-C inicia sua perda de massa 130 °C e apresenta outro pequeno pico de perda de massa, ambos referem-se a adição da CCA, o pico referente a degradação do polímero aparece em torno dos 400 °C.

A degradação do polímero é observada em torno dos 400 °C em todas as amostras, porém observa-se que nos polímeros onde houve a adição de carga há mais de um pico de perda de massa, que está relacionado com a carga.

8. AVALIAÇÃO DE CUSTOS

Para a produção dos polímeros foi realizada uma pesquisa dos valores de cada um dos reagentes empregados nas reações.

8.1. CUSTO DAS MATÉRIAS PRIMAS PARA A REAÇÃO DE EPOXIDAÇÃO

A Tabela 4 apresenta os valores dos reagentes necessários para a síntese do óleo de soja epoxidado. Esses valores foram calculados para a epoxidação de 20 g de óleo de soja.

Tabela - Reagentes utilizados, quantidades e valor gasto para a preparação do óleo de soja epoxidado.

Reagente	Quantidade por unidade	Valor (R\$)	Quantidade utilizada	Valor gasto para 20 g de óleo de soja (R\$)
Óleo de soja Soya	800 g	3,29	20 g	0,082
Peróxido de Hidrogênio (marca Synth)	1000 mL	19,34	8,8 mL	0,17
Ácido Fórmico (marca Synth)	1000 mL	27,94	153 mL	4,27
Total				5,50

8.2. CUSTO DAS MATÉRIAS PRIMAS PARA A REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO

A Tabela 5 apresenta os valores dos reagentes utilizados para a síntese de cada um dos polímeros. Tanto os polímeros que utilizaram a CCA, como o que não a utilizou, tiveram o mesmo custo, já que a CCA foi doada pela empresa Pileco. Esse valor foi calculado para a reação com 5 g de epóxido.

Tabela - Reagentes utilizados, quantidades e valor gasto para a preparação de cada um dos polímeros.

Reagente	Quantidade por unidade	Valor (R\$)	Quantidade utilizada	Valor gasto para 5 g de epóxido
2-Metilimidazol	100 g	199,00	0,007054 g	0,015
Anidrido cis 1,2,3,6 Tetrahidroftálico	100 g	716,00	2,44 g	17,47
Total				17,48

8.3. CUSTO TOTAL

Considerando uma conversão de 88,67 % obtida pela Equação 5, para se obter 5 g de epóxido são necessárias 5,64 g de óleo de soja, o que resulta em um custo de R\$ 1,27 para a reação de epoxidação. Para a produção de um polímero utilizando 5 g de epóxido são necessários R\$ 17,48. Resultando em um valor final de R\$ 18,75 para cada polímero obtido.

9. CONCLUSÃO

O presente trabalho mostrou a epoxidação do OS sem a utilização do solvente orgânico. Essa reação demonstrou uma conversão de 88,67 %, um grau de epoxidação de 88,56 % e uma seletividade de 99,87 %, mostrando que praticamente todas as duplas tornaram-se epóxidos, sem a ocorrência da abertura dos anéis formados, o que gera hidroxilas.

Foi possível sintetizar polímeros a partir do OSE sem a utilização da CCA como carga e com a utilização da mesma. Através das análises de FTIR foi possível observar que ocorreram as reações de polimerização em função do desaparecimento do pico 825 cm^{-1} referente aos anéis epóxidos e do surgimento do pico 945 cm^{-1} que se refere aos anidridos cíclicos.

Pela análise do DSC foi possível observar que a adição da CCA não altera a temperatura onde ocorre o pico endotérmico, referente à relaxação das cadeias poliméricas. A temperatura onde ocorre a transição vítrea também permanece na mesma faixa, indicando que os polímeros mudam seu comportamento do estado vítreo para o estado borrachoso de maneira muito semelhante com e sem a utilização da carga. Os polímeros não apresentam temperatura de fusão.

Através da técnica de TGA observou-se que o polímero sem a adição da carga apresenta uma degradação completa por ser um composto inteiramente orgânico. Os polímeros que possuem carga não apresentam sua degradação completa, restando certa massa que é referente à CCA, já que a mesma é um composto inorgânico. Conforme foi aumentada a quantidade de CCA adicionada, observou-se um aumento da quantidade de massa restante

após a degradação. Essa massa observada após a degradação é relativa a quantidade de carga adicionada em cada um dos polímeros. A estabilidade térmica do POL-A é maior do que a estabilidade dos demais polímeros, pois o mesmo apresenta um único pico de degradação próximo à 400 °C e os polímeros com carga apresentam outros pequenos picos de degradação, confirmando a presença da CCA.

Através desse trabalho foi possível observar que a adição de CCA aos polímeros não altera significativamente as propriedades dos mesmos. Ambos possuem uma alta temperatura de degradação, podendo ter uma gama de aplicações à temperatura ambiente, já que suportam altas temperaturas.

REFERÊNCIAS

BRASIL, M. C. **Estudo comparativo de sistemas de epoxidação do óleo de soja**. 2008. 77 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

CAMPANELLA, A.; BALTANÁS, M. A. Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils in liquid–liquid heterogeneous reaction systems. **Chemical Engineering Journal**, Santa Fé, v. 118, p. 141–152, jan. 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894706000313>>. Acesso em: 30 abr. 2016.

CHAVAN, V. P.; PATWARDHAN, A. V.; GOGATE, P. R. Intensification of epoxidation of soybean oil using sonochemical reactors. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, Mumbai, v. 54, p. 22–28, jan. 2012. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0255270112000244>>. Acesso em: 30 mar. 2016.

CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA EM RESÍDUOS E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL; 2004, Costão do Santinho. **Aproveitamento de resíduos da rizicultura (casca de arroz) em compósitos a base de polipropileno**. Santa

Catarina: Instituto de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável, 2004.

CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 19.; 2010, Campos do Jordão. **Caracterização do compósito de polipropileno com cinza de casca de arroz**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2010.

COSTA, M. B. R. **Estudo do processo e dos produtos da polimerização de biodiesel do óleo de soja com anidrido ftálico e 2-metilimidazol utilizando biodiesel como solvente**. 2011. 75 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

FARIAS, M. **Síntese, caracterização de catalizadores e estudo de suas atividades catalíticas na epoxidação de óleos vegetais**. 2010. 124 f. Dissertação (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

FOLETTTO, E. L.; HOFFMANN, R.; HOFFMANN, R. S.; PORTUGAL, U. L. J.; JAHN, S. L. Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. **Química Nova**, Santa Maria v. 28, p. 1055-1060, ago. 2005. Disponível em <http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol28No6_1055_20-RV04338.pdf>. Acesso em: 06 jun. 2016.

GÜNER, F.S.; BARANAK, M.; SOYTAS, S.; ERCIYES, A.T. Flow behavior of oil-modified polymer solutions. **Progress in Organic Coatings**, Istanbul, v. 50, p. 172–178, Dez. 2013. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030094400400061X>>. Acesso em: 16 mai. 2016.

HERTER, F. F.; **Desempenho de compósitos tri-componente epóxi/fibra de vidro/hidróxidos duplos lamelares**. 2010. 58f. Trabalho de diplomação (Escola de Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010. 25

MARTINI, D.S.; BRAGA, B.A.; SAMIOS, D. On the curing of linseed oil epoxidized methyl esters with different cyclic dicarboxylic anhydrides. **Polymer**, Porto Alegre, v. 50, p. 2919–2925, mar. 2009. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386109002353>>. Acesso em: 29 abr. 2016.

MOURA, A. S. **Estudo comparativo das propriedades mecânicas e térmicas entre compósitos de PHB (polihidroxibutirato) reforçados com casca de arroz ou fibra de coco**. 2014. 90 f. Dissertação (Mestrado em Integridade de Materiais da Engenharia) – Universidade de Brasília, Brasília, 2014.

NASCIMENTO, G. C. **Estudo da adição da cinza de casca de arroz como carga mineral em polipropileno**. 2011. 142 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

NICOLAU, A.; MARIATH, R. M.; MARTINI, E. A.; MARTINI, D. S.; SAMIOS, D. The polymerization products of epoxidized oleic acid and epoxidized methyl oleate with cis-1,2-cyclohexanedicarboxylic anhydride and triethylamine as the initiator: Chemical structures, thermal and electrical propertie. **Materials Science and Engineering C**, v. 30, p. 951–962, abr. 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0928493110001104>>. Acesso em: 30 abr. 2016.

NICOLAU, A.; MARIATH, R. M.; SAMIOS, D. Study of the properties of polymers obtained from vegetable oil derivatives by light scattering techniques. **Materials Science and Engineering C**, v. 29, p. 452–457, ago. 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092849310800218X>>. Acesso em: 30 abr. 2016.

NICOLAU, A.; SAMIOS, D.; PIATNICK, C. M. S.; REIZNAUTT, Q. B.; MARTINI, D. D.; CHAGAS, A. L. On the polymerisation of the epoxidised biodiesel: The importance of the epoxy rings position, the process and the products. **European Polymer Journal**, v. 48, p. 1266–1278, abr. 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305712001280>>. Acesso em: 30 abr. 2016.

ODIAN, G. **Principles of Polymerization**. 4. ed. Nova York: John Wiley, 1991. 768 p.

QUADROS, J. V. J.; GIUDICI, R. Epoxidation of soybean oil at maximum heat removal and single addition of all reactants. **Chemical Engineering and Processing**, v. 100, p. 87–93, nov. 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0255270115301434>>. Acesso em: 30 mar. 2016.

REIZNAUTT, Q. B. **Estudo da síntese de polieletrólitos a partir do biodiesel do óleo de girassol e do ácido oleico, caracterização físico química em massa e em solução**. 2014. 127 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

REIZNAUTT, Q. B. **Oligômeros de ésteres e poliésteres derivados de epóxi-ésteres do óleo de girassol: preparação e caracterização química e físico-química**. 2008. 88 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

SIENKIEWICZ, A. M.; CZUB, P. The unique activity of catalyst in the epoxidation of soybean oil and following reaction of epoxidized product with bisphenol A. **Industrial Crops and Products**, Poland, v. 83, p. 755-773, nov. 2015. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669015305719>>. Acesso em: 27 maio 2016.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. Ed. 7. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 490 p.

TASHIMA, M. M. **Cinza de casca de arroz altamente reativa: Método de produção, caracterização físico-química e comportamento em matrizes de cimento Portland**. 2006. 81f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2006.

TORRES, M.; OSÉS, G. J.; MAYORAL, J. A.; PIRES, E.; BLANCO, R. M.; FERNÁNDEZ, O. Evaluation of several catalytic systems for the epoxidation of methyl oleate using H₂O₂ as oxidant. **Catalysis Today**, Madrid, v. 195, p. 76–82, maio 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586112003513>>. Acesso em: 30 abr. 2016.

WALLAUER, F. A. **Estudo e avaliação da adição de cinza de casca de arroz à borracha EPDM**. 2011. 39 f. Trabalho de diplomação (Escola de Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

WARWEL, S.; BRÜSE, F.; DEMES, C.; KUNZ, M.; KLAAS, M. R. Polymers and surfactants on the basis of renewable resources. *Chemosphere, Münster*, v. 43, p. 39–48, 2001. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653500003222>>. Acesso em: 28 abr. 2016.

ZHANG, H.; YANG, H.; GUOA, H.; YANG J.; XIONG, L.; HUANGA, C.; CHEN, X.; MA, L.; CHEN, Y. Solvent-free selective epoxidation of soybean oil catalyzed by peroxophosphotungstate supported on palygorskite. *Applied Clay Science*, Guangzhou, v. 90, p. 175–180, jan. 2014. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131714000301>>. Acesso em: 30 mar. 2016.

ANEXOS

Figura - Imagem do POL-A.



Figura - Imagem do POL-B.



Figura - Imagem do POL-C.

