

ANÁLISE DAS PROPRIEDADES DE POLIÉSTERES FORMADOS A PARTIR DO
ÁCIDO SUCCÍNICO

Leonardo Campos de Palma

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto
Fernando Gomes de Souza Júnior

Rio de Janeiro
Julho de 2015

ANÁLISE DAS PROPRIEDADES DE POLIÉSTERES FORMADOS A PARTIR DO
ÁCIDO SUCCÍNICO

Leonardo Campos de Palma

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, D.Sc.

Prof. Fernando Gomes de Souza Júnior, D.Sc.

Prof. Marcio Nele de Souza, D. Sc.

Dr. Paulo Luiz de Andrade Coutinho, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JULHO DE 2015

Palma, Leonardo Campos de

Análise das Propriedades de Poliésteres formados a partir de Ácido Succínico/ Leonardo Campos de Palma. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2015.

XIX, 236 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Fernando Gomes de Souza Júnior

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2015.

Referências Bibliográficas: p. 228-236.

1. Poliésteres. 2. Ácido Succínico. 3. Policondensação.
I. Pinto, José Carlos Costa da Silva *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

Aos meus pais: Selma e Etevaldo
Ao meu irmão: Etevaldo Júnior

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Selma e Etevaldo, que me educaram e que sempre estiveram dispostos a me apoiar em todos os momentos. Muito obrigado por sempre estarem presentes.

Ao meu irmão, Etevaldo Júnior, que sempre esteve ao lado dos meus pais, cuidando e auxiliando em quaisquer problemas.

Aos meus amigos, por todos os momentos de descontração.

Ao meu orientador, José Carlos Costa da Silva Pinto, por seu conhecimento, paciência e acompanhamento ao longo da realização deste trabalho.

Ao meu orientador, Fernando Gomes de Souza Júnior, pelo auxílio e atenção disponibilizados durante o período de dissertação.

Ao Frederico Wegenast Gomes, por todo apoio fornecido na fase inicial do projeto e por todas as vezes que esteve disponível para conversar sobre o desenvolvimento do trabalho e fornecer sugestões.

Ao Ricardo, que forneceu suporte na montagem do aparato experimental e na resolução de diversas questões relativas à manutenção de equipamentos.

Às técnicas, Rhanayara e Nathalie, que ao longo do ano realizaram dezenas de análises em diversos tipos de equipamentos do Laboratório de Engenharia de Polimerização (ENGEPOL).

Ao Major Roberto Barbosa Souza, que não só permitiu a utilização do equipamento MALDI TOF do Instituto Militar de Engenharia (IME), como também forneceu todo suporte necessário para que as análises fossem realizadas em tempo hábil.

À Carla, pelo auxílio prestado na utilização do reômetro pertencente ao Laboratório de Engenharia Química (LADEQ).

Ao Bruno, pela realização de análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) no Laboratório de Apoio Instrumental (LAPIN) do Instituto de Macromoléculas (IMA).

Ao CNPq, pelo auxílio financeiro no desenvolvimento deste projeto.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

ANÁLISE DAS PROPRIEDADES DE POLIÉSTERES FORMADOS A PARTIR DO ÁCIDO SUCCÍNICO

Leonardo Campos de Palma

Julho/2015

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto
Fernando Gomes de Souza Júnior

Programa: Engenharia Química

A busca incessante pela sustentabilidade nos processos da indústria química tem intensificado a pesquisa por materiais que possam substituir os derivados do petróleo. Nesse cenário, os poliésteres têm atraído muita atenção devido às suas propriedades e à larga variedade de monômeros para formulação de resinas poliméricas. Dentre os materiais disponíveis, o ácido succínico é considerado um composto químico estratégico na obtenção de produtos renováveis. Devido a isso, o presente trabalho visa estudar as propriedades dos poliésteres originados a partir do ácido succínico. Foram selecionados oito alcoóis com diferentes características estruturais para reagir com o ácido succínico e produzir uma série específica de resinas poliéster. A polimerização ocorreu em duas etapas e diversos testes iniciais foram realizados para avaliar o aparato experimental e as condições de reação utilizadas. Um conjunto de técnicas e análises possibilitou a realização de um estudo comparativo das resinas, considerando a massa molar, as temperaturas de transição térmica (T_m e T_g), o percentual de cristalinidade, o comportamento reológico, a cor e a estabilidade térmica.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

ANALYSIS OF THE PROPERTIES OF POLYESTERS FORMED FROM SUCCINIC ACID

Leonardo Campos de Palma

July/2015

Advisors: José Carlos Costa da Silva Pinto
Fernando Gomes de Souza Júnior

Department: Chemical Engineering

The incessant pursuit of sustainability in the process of chemical industry has intensified the search for materials that can replace petroleum. In this scenario, the polyesters have attracted much attention due to its properties and the wide variety of monomers to formulate polymeric resins. Among the available materials, the succinic acid is considered a strategic chemical to obtain renewable products. For this reason, the present work aims to study the properties of polyesters originated from succinic acid. A group of eight alcohols with different structural characteristics was selected to react with succinic acid and produce a specific series of polyester resins. The polymerization occurred in two steps and different initial tests were conducted to evaluate the experimental apparatus and the reaction conditions used. A set of techniques and analysis made it possible to conduct a comparative study of the resins, considering the molar mass, the thermal transition temperatures (T_g and T_m), the percentage of cristallinity, the rheological behavior, the color and the thermal stability.

ÍNDICE

Introdução.....	1
1.1 Introdução	1
1.2 Objetivo da dissertação	3
1.2.1 Objetivo geral	3
1.2.2 Objetivos específicos.....	3
1.3 Estrutura da dissertação	3
Revisão Bibliográfica.....	5
2.1 Policondensação	5
2.2 Cinética da polimerização em etapas.....	7
2.3 Propriedades	9
2.3.1 Massa molar e índice de polidispersão	10
2.3.2 Cristalinidade, T _c , T _g e T _m	11
2.3.3 Viscosidade e comportamento reológico.....	12
2.3.4 Cor e degradação do polímero	13
2.3.5 Estabilidade térmica e perda de massa	14
2.4 Reagentes	15
2.4.1 Ácido succínico (AS)	15
2.4.2 Alcoóis.....	16
2.5 Resultados prévios.....	19
2.6 Comentários finais.....	30
Materiais e Métodos.....	33
3.1 Materiais	33
3.2 Aparato experimental.....	34
3.2.1 Unidade 1.....	35
3.2.2 Unidade 2.....	36
3.3 Polimerização	39
3.3.1 O processo	39
3.3.2 Variáveis avaliadas.....	39
3.3.3 Rota reacional	40
3.3.4 Condições propostas.....	41
3.4 Caracterização	43
3.4.1 Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	44

3.4.2 Cromatografia de permeação em gel (GPC).....	44
3.4.3 Processo de ionização por dessorção a laser assistida por matriz – tempo de voo (MALDI TOF)	45
3.4.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	47
3.4.5 Difractometria de raios-X (DRX).....	47
3.4.6 Viscosimetria	48
3.4.7 Análise da cor dos polímeros.....	49
3.4.8 Análise termogravimétrica (TGA)	49
Resultados e Discussões.....	51
4.1 Polimerização	51
4.1.1 Unidade 1.....	51
4.1.2 Unidade 2.....	53
4.2 Caracterização	62
4.2.1 Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	62
4.2.2 Cromatografia de permeação em gel (GPC).....	68
4.2.3 Processo de ionização por dessorção a laser assistida por matriz – tempo de voo (MALDI TOF)	76
4.2.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	84
4.2.5 Difractometria de raios X (DRX)	91
4.2.6 Viscosimetria	95
4.2.7 Análise de cor	100
4.2.8 Análise termogravimétrica (TGA)	105
4.3 Comentários finais.....	121
Conclusões e Sugestões.....	124
5.1 Conclusões	124
5.2 Sugestões para trabalhos futuros	128
APÊNDICE A.....	129
APÊNDICE B.....	137
APÊNDICE C.....	145
APÊNDICE D.....	148
APÊNDICE E.....	152
APÊNDICE F	156
APÊNDICE G.....	220
Referências Bibliográficas	228

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Distribuição de massas molares para uma amostra de polímero sintético (Fonte: COWIE, 1991).....	11
Figura 2.2 – Representação esquemática do fluxo de matéria sob ação de uma força tangencial (Fonte: NIETZ e ORTEGA, 2005).	13
Figura 2.3 – Derivados do ácido succínico (Adaptado de: XU e GUO, 2010)...	15
Figura 3.1 – (a) Aparato experimental, (b) Rotâmetro, (c) Bomba de vácuo, (d) Banho térmico, (e) Controlador de tensão.	35
Figura 3.2 – Diagrama esquemática da Unidade 1.....	35
Figura 3.3 – Retorno de condensados ao meio reacional.	36
Figura 3.4 – Tubo conector com resistência elétrica e isolamento térmico.....	37
Figura 3.5 – Diagrama esquemático da Unidade 2	38
Figura 3.6 – Descrição esquemática das etapas de (a) Esterificação e (b) Transesterificação	40
Figura 3.7 – Grupamentos “R” nas diferentes famílias de polímero analisadas, de acordo com a Tabela 3.1 e a Figura 3.6	41
Figura 3.8 – Placa de análise usada para as análises de MALDI TOF.....	46
Figura 3.9 – Exemplo de cálculo do percentual representativo da cristalinidade com o software Jade 5.....	48
Figura 4.1 – Polímeros produzidos na unidade 1 - (A) Esterificação; (B) Esterificação e Transesterificação	53
Figura 4.2 – Polímeros produzidos na unidade 2 - PES, PPS, PBS e PIS – (A) Esterificação; (B) Esterificação e Transesterificação	55
Figura 4.3 – Polímeros produzidos na unidade 2 – 12PPS, 12PBS, 13PBS e PDES – (A) Esterificação; (B) Esterificação e Transesterificação	56
Figura 4.4 – Evolução do recolhimento de condensado para o PES, PPS, PBS e PIS nas condições 3-2.	60
Figura 4.5 – Evolução do recolhimento de condensado para o 12PPS, 12PBS, 13PBS e PDES nas condições 3-2.	61
Figura 4.6 – FTIR de amostras de PES, PPS, PBS e PIS obtidos na proporção 4-3 com esterificação e transesterificação	64
Figura 4.7 – FTIR de amostras de 12PPS, 12PBS, 13PBS e PDES obtidos na proporção 4-3 com esterificação e transesterificação	65

Figura 4.8 – FTIR de amostra de ácido succínico	66
Figura 4.9 – FTIR de todos os alcoóis utilizados na polimerização.....	67
Figura 4.10 – FTIR de amostra do PIS obtida na proporção 2-1, usando esterificação e transesterificação: exemplo de polimerização ineficiente.....	68
Figura 4.11 – Comparação da curva de calibração do GPC com o espectro de PPS produzido na proporção 4-3, usando esterificação	69
Figura 4.12 – Análises de GPC de amostras de PES, PPS, PBS E PDES produzidas em diferentes condições	72
Figura 4.13 – Análises de GPC de amostras de 12PPS, 12PBS, 13PBS E PDES produzidas em diferentes condições	74
Figura 4.14 – MALDI TOF sem pico de massa detectado	77
Figura 4.15 – Análise de MALDI TOF: verificação de unidades de repetição para o polímero PES produzido na proporção 4-3 usando esterificação e transesterificação	81
Figura 4.16 – Análise de MALDI TOF da amostra de PBS produzido na proporção 1-1, usando somente esterificação.....	82
Figura 4.17 – Análise de MALDI TOF de uma amostra de PDES produzida na proporção 3-2, usando somente esterificação.....	82
Figura 4.18 – Análise de MALDI TOF de uma amostra de PBS produzida na proporção 4.3, usando esterificação e transesterificação	83
Figura 4.19 – Mecanismo de quebra da cadeia polimérica durante a análise de MALDI TOF	84
Figura 4.20 – Análise de DSC de amostra de PBS produzida na proporção 3-2 usando somente esterificação	88
Figura 4.21 – Análise de DSC de amostra de PPS produzida na proporção 3-2 usando somente esterificação	88
Figura 4.22 – Análise de DSC de amostra de PES produzida na proporção 3-2 usando somente esterificação	89
Figura 4.23 – Análise de DSC de amostra de PIS produzida na proporção 1-1 usando esterificação e transesterificação.....	90
Figura 4.24 – Análises de DSC de amostras de polímeros líquidos produzidos na proporção 2-1 usando esterificação e transesterificação	91
Figura 4.25 – Análises de DRX de amostras de PES, PPS, PBS e PIS produzidas na proporção 1-1 usando esterificação e transesterificação	93

Figura 4.26 – Cadeias emaranhadas no estado amorfo (Fonte: AKCELRUD, 2007)	95
Figura 4.27 – Comportamento aparentemente reopéxico do PDES produzido na proporção 1-1 usando somente esterificação.....	97
Figura 4.28 – Comportamento Newtoniano da amostra de 12PBS produzido na proporção 1-1 usando esterificação e transesterificação	100
Figura 4.29 – Fotografia do monômero isosorbide em balão aquecido	102
Figura 4.30 – Análises de TGA de amostras de PES produzidas em diferentes condições	106
Figura 4.31 – Análises de TGA de amostras de PPS produzidas em diferentes condições	107
Figura 4.32 – Análises de TGA de amostras de PBS produzidas em diferentes condições	108
Figura 4.33 – Análises de TGA de amostras de PIS produzidas em diferentes condições	109
Figura 4.34 – Análises de TGA de amostras de 12PPS produzidas em diferentes condições	111
Figura 4.35 – Análises de TGA de amostras de 12PBS produzidas em diferentes condições	112
Figura 4.36 – Análises de TGA de amostras de 13PPS produzidas em diferentes condições	113
Figura 4.37 – Análises de TGA de amostras de PDES produzidas em diferentes condições	114
Figura 4.38 – Cisão das ligações de hidrogênio α e β para poliésteres alifáticos derivados de 1,3-propanodiol e ácido azelaico. Adaptado de: DIAZ (2014).....	117
Figura 4.39 – PBS comercial x amostras de PBS	120
Figura A1 – Evolução de recolhimento de condensado nas reações de PES....	129
Figura A2 – Evolução de recolhimento de condensado nas reações de PPS....	130
Figura A3 – Evolução de recolhimento de condensado nas reações de PBS ...	131
Figura A4 – Evolução de recolhimento de condensado nas reações de PIS.....	132
Figura A5 – Evolução de recolhimento de condensado nas reações de 12PPS	133
Figura A6 – Evolução de recolhimento de condensado nas reações de 12PBS	134
Figura A7 – Evolução de recolhimento de condensado nas reações de 13PBS	135
Figura A8 – Evolução de recolhimento de condensado nas reações de PDES.	136

Figura B1 – Análises de DSC das amostras de PES	137
Figura B2 – Análises de DSC das amostras de PPS.....	138
Figura B3 – Análises de DSC das amostras de PBS	139
Figura B4 – Análises de DSC das amostras de PIS	140
Figura B5 – Análises de DSC das amostras de 12PPS.....	141
Figura B6 – Análises de DSC das amostras de 12PBS	142
Figura B7 – Análises de DSC das amostras de 13PBS	143
Figura B8 – Análises de DSC das amostras de PDES.....	144
Figura C1 – Análises de DRX das amostras de PES.....	145
Figura C2 – Análises de DRX das amostras de PPS	146
Figura C3 – Análises de DRX das amostras de PBS.....	147
Figura D1 – Análises de reologia a 25 °C das amostras de 12PPS	148
Figura D2 – Análises de reologia a 25 °C das amostras de 12PBS.....	149
Figura D3 – Análises de reologia a 25 °C das amostras de 13PBS.....	150
Figura D4 – Análises de reologia a 25 °C das amostras de PDES	151
Figura E1 – Análises de reologia a 100 °C das amostras de 12PPS.....	152
Figura E2 – Análises de reologia a 100 °C das amostras de 12PBS	153
Figura E3 – Análises de reologia a 100 °C das amostras de 13PBS	154
Figura E4 – Análises de reologia a 100 °C das amostras de PDES.....	155
Figura F1 – Análises de MALDI TOF das amostras de PES – Somente Esterificação na proporção 2-1	156
Figura F2 – Análises de MALDI TOF das amostras de PES – Somente Esterificação na proporção 3-2.....	157
Figura F3 – Análises de MALDI TOF das amostras de PES – Somente Esterificação na proporção 4-3.....	158
Figura F4 – Análises de MALDI TOF das amostras de PES – Somente Esterificação na proporção 1-1	159
Figura F5 – Análises de MALDI TOF das amostras de PES - Esterificação e Transesterificação na proporção 2-1.....	160
Figura F6 – Análises de MALDI TOF das amostras de PES - Esterificação e Transesterificação na proporção 3-2.....	161
Figura F7 – Análises de MALDI TOF das amostras de PES - Esterificação e Transesterificação na proporção 4-3.....	162

Figura F8 – Análises de MALDI TOF das amostras de PES - Esterificação e Transesterificação na proporção 1-1	163
Figura F9 – Análises de MALDI TOF das amostras de PPS – Somente Esterificação na proporção 2-1	164
Figura F10 – Análises de MALDI TOF das amostras de PPS – Somente Esterificação na proporção 3-2	165
Figura F11 – Análises de MALDI TOF das amostras de PPS – Somente Esterificação na proporção 4-3	166
Figura F12 – Análises de MALDI TOF das amostras de PPS – Somente Esterificação na proporção 1-1	167
Figura F13 – Análises de MALDI TOF das amostras de PPS - Esterificação e Transesterificação na proporção 2-1	168
Figura F14 – Análises de MALDI TOF das amostras de PPS - Esterificação e Transesterificação na proporção 3-2	169
Figura F15 – Análises de MALDI TOF das amostras de PPS - Esterificação e Transesterificação na proporção 4-3	170
Figura F16 – Análises de MALDI TOF das amostras de PPS - Esterificação e Transesterificação na proporção 1-1	171
Figura F17 – Análises de MALDI TOF das amostras de PBS – Somente Esterificação na proporção 2-1	172
Figura F18 – Análises de MALDI TOF das amostras de PBS – Somente Esterificação na proporção 3-2	173
Figura F19 – Análises de MALDI TOF das amostras de PBS – Somente Esterificação na proporção 4-3	174
Figura F20 – Análises de MALDI TOF das amostras de PBS – Somente Esterificação na proporção 1-1	175
Figura F21 – Análises de MALDI TOF das amostras de PBS - Esterificação e Transesterificação na proporção 2-1	176
Figura F22 – Análises de MALDI TOF das amostras de PBS - Esterificação e Transesterificação na proporção 3-2	177
Figura F23 – Análises de MALDI TOF das amostras de PBS - Esterificação e Transesterificação na proporção 4-3	178
Figura F24 – Análises de MALDI TOF das amostras de PBS - Esterificação e Transesterificação na proporção 1-1	179

Figura F25 – Análises de MALDI TOF das amostras de PIS – Somente Esterificação na proporção 2-1	180
Figura F26 – Análises de MALDI TOF das amostras de PIS – Somente Esterificação na proporção 3-2.....	181
Figura F27 – Análises de MALDI TOF das amostras de PIS – Somente Esterificação na proporção 4-3.....	182
Figura F28 – Análises de MALDI TOF das amostras de PIS – Somente Esterificação na proporção 1-1.....	183
Figura F29 – Análises de MALDI TOF das amostras de PIS - Esterificação e Transesterificação na proporção 2-1.....	184
Figura F30 – Análises de MALDI TOF das amostras de PIS - Esterificação e Transesterificação na proporção 3-2.....	185
Figura F31 – Análises de MALDI TOF das amostras de PIS - Esterificação e Transesterificação na proporção 4-3.....	186
Figura F32 – Análises de MALDI TOF das amostras de PIS - Esterificação e Transesterificação na proporção 1-1.....	187
Figura F33 – Análises de MALDI TOF das amostras de 12PPS – Somente Esterificação na proporção 2-1.....	188
Figura F34 – Análises de MALDI TOF das amostras de 12PPS – Somente Esterificação na proporção 3-2.....	189
Figura F35 – Análises de MALDI TOF das amostras de 12PPS – Somente Esterificação na proporção 4-3.....	190
Figura F36 – Análises de MALDI TOF das amostras de 12PPS – Somente Esterificação na proporção 1-1.....	191
Figura F37 – Análises de MALDI TOF das amostras de 12PPS - Esterificação e Transesterificação na proporção 2-1.....	192
Figura F38 – Análises de MALDI TOF das amostras de 12PPS - Esterificação e Transesterificação na proporção 3-2.....	193
Figura F39 – Análises de MALDI TOF das amostras de 12PPS - Esterificação e Transesterificação na proporção 4-3.....	194
Figura F40 – Análises de MALDI TOF das amostras de 12PPS - Esterificação e Transesterificação na proporção 1-1.....	195
Figura F41 – Análises de MALDI TOF das amostras de 12PBS – Somente Esterificação na proporção 2-1.....	196

Figura F42 – Análises de MALDI TOF das amostras de 12PBS – Somente Esterificação na proporção 3-2.....	197
Figura F43 – Análises de MALDI TOF das amostras de 12PBS – Somente Esterificação na proporção 4-3.....	198
Figura F44 – Análises de MALDI TOF das amostras de 12PBS – Somente Esterificação na proporção 1-1.....	199
Figura F45 – Análises de MALDI TOF das amostras de 12PBS - Esterificação e Transesterificação na proporção 2-1.....	200
Figura F46 – Análises de MALDI TOF das amostras de 12PBS - Esterificação e Transesterificação na proporção 3-2.....	201
Figura F47 – Análises de MALDI TOF das amostras de 12PBS - Esterificação e Transesterificação na proporção 4-3.....	202
Figura F48 – Análises de MALDI TOF das amostras de 12PBS - Esterificação e Transesterificação na proporção 1-1.....	203
Figura F49 – Análises de MALDI TOF das amostras de 13PBS – Somente Esterificação na proporção 2-1.....	204
Figura F50 – Análises de MALDI TOF das amostras de 13PBS – Somente Esterificação na proporção 3-2.....	205
Figura F51 – Análises de MALDI TOF das amostras de 13PBS – Somente Esterificação na proporção 4-3.....	206
Figura F52 – Análises de MALDI TOF das amostras de 13PBS – Somente Esterificação na proporção 1-1.....	207
Figura F53 – Análises de MALDI TOF das amostras de 13PBS - Esterificação e Transesterificação na proporção 2-1.....	208
Figura F54 – Análises de MALDI TOF das amostras de 13PBS - Esterificação e Transesterificação na proporção 3-2.....	209
Figura F55 – Análises de MALDI TOF das amostras de 13PBS - Esterificação e Transesterificação na proporção 4-3.....	210
Figura F56 – Análises de MALDI TOF das amostras de 13PBS - Esterificação e Transesterificação na proporção 1-1.....	211
Figura F57 – Análises de MALDI TOF das amostras de PDES – Somente Esterificação na proporção 2-1.....	212
Figura F58 – Análises de MALDI TOF das amostras de PDES – Somente Esterificação na proporção 3-2.....	213

Figura F59 – Análises de MALDI TOF das amostras de PDES – Somente Esterificação na proporção 4-3	214
Figura F60 – Análises de MALDI TOF das amostras de PDES – Somente Esterificação na proporção 1-1	215
Figura F61 – Análises de MALDI TOF das amostras de PDES - Esterificação e Transesterificação na proporção 2-1	216
Figura F62 – Análises de MALDI TOF das amostras de PDES - Esterificação e Transesterificação na proporção 3-2	217
Figura F63 – Análises de MALDI TOF das amostras de PDES - Esterificação e Transesterificação na proporção 4-3	218
Figura F64 – Análises de MALDI TOF das amostras de PDES - Esterificação e Transesterificação na proporção 1-1	219
Figura G1 – Análises de TGA das amostras de PES produzidas em diferentes condições	220
Figura G2 – Análises de TGA das amostras de PPS produzidas em diferentes condições	221
Figura G3 – Análises de TGA das amostras de PBS produzidas em diferentes condições	222
Figura G4 – Análises de TGA das amostras de PIS produzidas em diferentes condições	223
Figura G5 – Análises de TGA das amostras de 12PPS produzidas em diferentes condições	224
Figura G6 – Análises de TGA das amostras de 12PBS produzidas em diferentes condições	225
Figura G7 – Análises de TGA das amostras de 13PBS produzidas em diferentes condições	226
Figura G8 – Análises de TGA das amostras de PDES produzidas em diferentes condições	227

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Propriedades do ácido succínico (Fonte: SIGMA ALDRICH)	16
Tabela 2.2 – Propriedades dos alcoóis usados no trabalho: Grupo 1	17
Tabela 2.3 – Propriedades dos alcoóis usados no trabalho: Grupo 2	18
Tabela 2.4 – Constantes A, B e C usadas no cálculo da pressão de vapor por Antoine	19
Tabela 2.5 – Produtores globais de PBS – Adaptado de: BABU <i>et al</i> (2013)....	20
Tabela 3.1 – Siglas das famílias de polímeros formados.....	40
Tabela 3.2 – Condições padrões de reação	42
Tabela 4.1 – Recolhimento de condensado da unidade 1 – PES e PBS	52
Tabela 4.2 – Recolhimento de condensado na unidade 2 – PES, PPS, PBS e PIS	58
Tabela 4.3 – Recolhimento de condensado na unidade 2 – 12PPS, 12PBS, 13PBS e PDES.....	59
Tabela 4.4 – FTIR de amostras de polímeros produzidos na proporção 4-3 com esterificação e transesterificação: picos e estruturas.....	63
Tabela 4.5 – Análises de GPC de amostras de PES, PPS, PBS E PDES produzidas em diferentes condições	71
Tabela 4.6 – Análises de GPC de amostras de 12PPS, 12PBS, 13PBS E PDES produzidas em diferentes condições	73
Tabela 4.7 – Análises de MALDI TOF feitas de massas molares de PES, PPS, PBS e PIS	79
Tabela 4.8 – Análises de MALDI TOF feitas de massas molares de 12PPS, 12PBS, 13PBS E PDES	80
Tabela 4.9 – Análises de DSC de amostras de PES, PPS e PBS e PIS produzidas em diferentes condições	86
Tabela 4.10 – Análises de DSC de amostras de 12PPS, 12PBS 1,3PBS e PDES produzidas em diferentes condições	87
Tabela 4.11 – Análises de DRX de materiais produzidos em diferentes condições: Graus de cristalinidade	93
Tabela 4.12 – Viscosidade a 25 °C: Relatório das análises	96

Tabela 4.13 – Análises de viscosidade a baixas taxas de cisalhamento para 12PPS, 12PBS, 13PBS e PDES: a 25 e a 100°C	99
Tabela 4.14 – Relação entre a cor da luz absorvida pelo composto e a cor observada. Fonte: (PAVIA <i>et al</i> , 2014)	100
Tabela 4.15 – Análise de cor das amostras dos polímeros 12PPS, 12PBS 1,3PBS e PDES produzidos em diferentes condições	103
Tabela 4.16 – Análises de cor de amostras dos polímeros PES, PPS, PBS e PIS produzidos em diferentes condições	104
Tabela 4.17 – Análises de TGA de amostras de PES, PPS, PBS E PDES produzidas em diferentes condições	110
Tabela 4.18 – Análises de TGA de amostras de 12PPS, 12PBS, 13PBS e PDES produzidas em diferentes condições	115
Tabela 4.19 – Álcool x Carbono secundário: PES, PPS, PBS e PIS	118
Tabela 4.20 – Álcool x Carbono secundário: 12PPS, 12PBS, 13PBS e PDES	119
Tabela 4.21 – Principais fatores que afetam de forma direta as propriedades dos polímeros	121

Capítulo I

Introdução

1.1 Introdução

Não é novidade que a procura por materiais que possam ser usados como substitutos daqueles derivados do petróleo tem se intensificado nos últimos anos. Isso se deve em grande parte à busca incessante pela sustentabilidade nos processos da indústria química. Para atingir esse objetivo, diversos materiais têm sido estudados, sendo que uma classe em especial tem atraído muita atenção: os poliésteres. De acordo com BILLIET *et al.* (2009), poliésteres constituem uma das mais versáteis classes de polímeros já produzidos, sendo que atualmente os poliésteres alifáticos são considerados como uma das mais promissoras alternativas para o mercado de plásticos. Esses materiais podem ser obtidos pela reação entre um diácido e um diol, e de acordo com BATISTA (2004), a larga variedade de monômeros permite a formulação de resinas para a obtenção de diferentes estruturas de poliéster, com uma excelente extensão de propriedades e desempenho.

Insumos químicos importantes para a síntese de poliésteres, tais como ácidos dicarboxílicos alifáticos como ácido succínico, ácido fumárico e ácido itacônico, e também dióis alifáticos, incluindo isosorbide, isomannide, isoidide, 1,3-propanodiol e 1,4-butanodiol, podem ser obtidos de carboidratos produzidos a partir de matéria-prima de lignocelulose em biorefinarias (PAPAGEORGIU, 2014). Dentre os compostos levantados, o ácido succínico recebe especial atenção. Isso pôde ser observado no documento de WERPY e PETERSEN (2004), no qual o Departamento de Energia dos Estados Unidos lançou uma lista de compostos químicos estratégicos que são provenientes da biomassa, via conversões químicas ou biológicas. De acordo com o documento, estes compostos são valiosos porque podem gerar uma quantidade significativa de materiais de alto valor agregado com potencial para substituir derivados do petróleo. Dentre os compostos citados, o ácido succínico é apresentado como um dos principais da lista.

Quando se analisa o mercado previsto para o ácido succínico, os dados também são muito positivos. Esse cenário pode ser observado nos dados apresentados pela BIOCONSEPT (2011), que constituem um importante relatório sobre o potencial de mercado do ácido itacônico, ácido succínico e ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA). De acordo com este relatório, o mercado global para ácido succínico em 2011 era de 40.000 t, com uma previsão de alcançar aproximadamente 600.000 t em 2020. Isso representaria um valor estimado de \$14.1 bilhões, considerando o preço do composto em 2011. Não é difícil entender estes números quando se verifica que o ácido succínico é um composto extremamente versátil, que pode encontrar diversas aplicações, tais como na produção de detergentes, agentes surfactantes, antibióticos, plastificantes, lubrificantes, inseticidas, fios, fibras e, dentre outros, principalmente resinas de poliéster (SANTOS, 2013).

Apesar deste cenário favorável à sustentabilidade na indústria química, por envolver um processo de transição de matérias-primas da matriz tradicional de base fóssil, para uma matriz baseada em insumos renováveis, o desenvolvimento do setor é acompanhado por incertezas (BAIN e COMPANY, 2014). Em parte, isso se deve ao limitado domínio que se tem sobre as propriedades dos polímeros originados de fontes sustentáveis. Com base nas muitas possibilidades relacionadas à produção de polímeros e com um mercado tão promissor, entender as propriedades dos polímeros originados a partir de ácido succínico parece ser extremamente importante para o futuro. Para que as qualidades desses produtos possam ser exploradas e o seu comportamento compreendido, o estudo destes materiais se tornou uma prioridade.

Na literatura analisada, não existem muitos trabalhos que permitam realizar um estudo comparativo e uma análise detalhada das propriedades destas resinas sustentáveis à base de ácido succínico. É com base nesse ponto que o presente trabalho tem como objetivo realizar um estudo sistemático das propriedades dos polímeros formados a partir da reação do ácido succínico com um determinado grupo de compostos que podem ser produzidos de forma renovável. Um aparato experimental foi especialmente montado para realizar todas as polimerizações previstas e todos os resultados obtidos foram devidamente caracterizados com uma série de equipamentos e técnicas propostas, que serão discutidas ao longo deste trabalho.

1.2 Objetivo da dissertação

1.2.1 Objetivo geral

Realizar uma análise sistemática de algumas propriedades dos produtos formados nas reações de polimerização por condensação do ácido succínico com um determinado grupo de polialcoóis que podem ser obtidos de fontes renováveis. O trabalho visa a realizar um estudo exploratório das propriedades dos polímeros sustentáveis formados, considerando o tipo de álcool utilizado na reação, a proporção molar de álcool aplicada em relação ao ácido, e as etapas reacionais consideradas.

1.2.2 Objetivos específicos

Efetuar a reação de polimerização do ácido succínico com a seguinte família de polialcoóis sugerida: etileno glicol, dietileno glicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol e isosorbide. Todas as reações foram realizadas sob condições padrões no que diz respeito à temperatura de reação, tipo de catalisador, atmosfera e tempo de reação. Em seguida, todos os polímeros resultantes foram submetidos a diferentes técnicas e equipamentos de análise, visando à determinação e análise comparativa de propriedades do material. Foram avaliadas: as distribuições de massas molares do polímero, a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de fusão cristalina (T_m), a cristalinidade, a viscosidade, o comportamento reológico, a cor e a estabilidade térmica.

1.3 Estrutura da dissertação

O presente trabalho foi dividido em cinco capítulos, além de sete apêndices e das referências bibliográficas. O presente capítulo engloba uma introdução sobre o assunto e os objetivos gerais e específicos da pesquisa. No capítulo seguinte, foi organizada uma revisão bibliográfica que apresenta os principais conceitos relativos à policondensação e sua cinética, além de informações básicas sobre algumas propriedades poliméricas que serão abordadas ao longo do texto. Também foram reunidos e apresentados de forma breve dados de publicações que envolvem a obtenção e estudo de propriedades dos polímeros obtidos a partir do ácido succínico. No Capítulo III foram descritos os aparatos experimentais utilizados, as rotas de reação química, e os métodos e técnicas

de análise determinados para realizar a caracterização dos poliésteres. No Capítulo IV os resultados dos experimentos e análises foram apresentados e discutidos tendo como foco as propriedades dos materiais. No último capítulo foram reunidas as principais conclusões sobre o estudo realizado. Com relação aos sete apêndices, o apêndice A reúne os gráficos de recolhimento de condensado das policondensações, o Apêndice B reúne os resultados de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) de todas as amostras, o Apêndice C reúne os resultados das análises de Difractometria de Raios X (DRX) das amostras sólidas, o Apêndice D reúne as análises de reologia a 25 °C, o Apêndice E reúne as análises de reologia a 100 °C, o Apêndice F reúne os resultados das análises de MALDI TOF, e por último, o Apêndice G reúne os resultados das Análises Termogravimétricas (TGA) de todas as amostras. E ao final do documento estão listadas em ordem alfabética todas as referências bibliográficas que foram consultadas ao longo do período de pesquisa deste trabalho.

Capítulo II

Revisão Bibliográfica

De forma literal, o termo polímero designa uma molécula constituída por unidades de repetição mais simples, os meros. O termo macromolécula, que significa grande molécula, também é usado como sinônimo de polímero. Ambos os termos são usados também para designar estruturas mais complexas, constituídas por mais do que um mero (RODRIGUEZ, 2003). Devido a esta complexidade inerente aos sistemas de polimerização, foram reunidas a seguir algumas informações importantes para a realização do estudo proposto. Nas próximas seções, serão apresentadas informações acerca da polimerização em etapas e sua cinética, além de dados relativos ao ácido succínico e aos alcoóis usados no presente estudo. Também serão citados trabalhos que estão disponíveis na literatura e que possuem estudos ou resultados que podem ser relacionados de alguma forma a esta pesquisa.

2.1 Policondensação

Um polímero de condensação pode ser definido como aquele em que a unidade de repetição (mero) não tem certos átomos que estavam presentes nos monômeros a partir dos quais o polímero foi formado (RUDIN, 1998). O autor também informa que os polímeros de condensação podem ser definidos como aqueles formados a partir de monômeros bi ou polifuncionais por reações que normalmente envolvem a eliminação de alguma molécula menor, como é o caso de poliésteres e poliamidas.

De acordo com ODIAN (2004), a policondensação ou polimerização em etapas ocorre pela reação entre os grupos funcionais dos reagentes e o tamanho das moléculas de polímero aumenta a uma taxa relativamente lenta, de forma que a reação ocorra entre quaisquer espécies funcionalizadas de diferentes tamanhos presentes no sistema. Desta maneira, o crescimento das cadeias ocorre em saltos e o tamanho das moléculas está fortemente correlacionado com a conversão. Devido a isso, o resultado de conversão é extremamente importante para compreender o andamento do processo neste tipo de polimerização.

De forma geral, a polimerização em etapas pode ser afetada por vários fatores, dentre os quais é possível destacar (CANEVAROLO, 2002):

a) Temperatura e tempo de reação

O aumento do tempo de reação permite obter polímeros com massas molares maiores, por conta do aumento da conversão. O aumento da temperatura produz um aumento das taxas de reação devido ao fornecimento de mais energia ao sistema. Isso possibilita que um maior número de reações vença a barreira imposta pela energia de ativação.

b) Catalisador

A presença de um catalisador normalmente reduz as barreiras de energia de ativação, facilitando a reação e, portanto, permitindo a obtenção de materiais de maior massa molar do que a formada em uma reação não catalisada, nas mesmas condições. Por conta de caracteristicamente baixas taxas de reação, o emprego de catalisadores pode ser fundamental para viabilizar o processo comercial.

c) Adição não equimolar dos materiais iniciais

Trabalhando-se em uma relação equimolar, isto é, com concentrações similares de cada grupo funcional, a possibilidade de que um grupo funcional terminal encontre outro grupo funcional com o qual deve reagir é de aproximadamente 50 %. Quando a relação não é equimolar, ou seja, quando há excesso de um dos componentes, esta probabilidade diminui, pois a concentração de com um dado grupo funcional terminal é maior do que a do outro. Isso dificulta a polimerização, reduzindo a velocidade de reação e diminuindo o grau de polimerização. Portanto, gerando polímeros com baixa massa molar.

d) Funcionalidade

Para que haja polimerização, é necessário que a funcionalidade dos monômeros iniciais seja pelo menos igual a dois ($f \geq 2$). Com base nisso, se contaminantes apresentam

funcionalidade menor que dois, o crescimento de cadeia de polímero pode ser interrompido. Por outro lado, se a funcionalidade do monômero for maior que dois, o crescimento pode ocorrer ao longo de várias direções, levando à formação de ramos e possivelmente à reticulação.

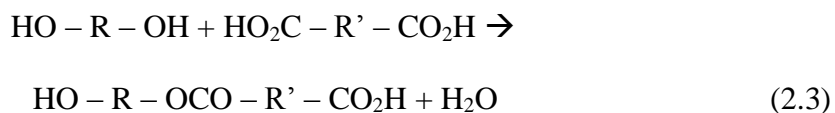
Polímeros originados da policondensação são conhecidos desde a descoberta de polímeros sintéticos como materiais úteis com larga aplicação em diversas áreas. Atualmente esses materiais apresentam usos industriais tão disseminados que seria difícil imaginar a vida sem eles. Polímeros de condensação foram produzidos pela primeira vez quando o químico belga Baekeland descobriu as resinas de baquelite a partir da condensação de fenol e formaldeído, em 1907. Mas foi o trabalho pioneiro de Wallace Carothers e seu grupo de pesquisa na DuPont que liderou a descoberta de dois dos polímeros sintéticos mais utilizados no século 20: o nylon e o poliéster (BILLIET, FOURNIER e PREZ, 2009).

2.2 Cinética da polimerização em etapas

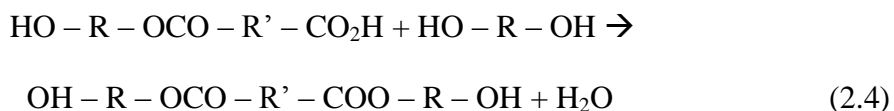
Um vasto número de diferentes reações químicas pode ser usado para sintetizar polímeros por policondensação. As polimerizações em etapas se dividem, entretanto, em dois grupos característicos, dependendo do tipo de monômero aplicado. O primeiro grupo, chamado AA/BB, envolve dois monômeros bifuncionais e / ou polifuncionais diferentes, em que cada monômero possui apenas um tipo de grupo funcional. (Um monômero polifuncional apresenta mais de um grupo funcional por molécula. O monômero bifuncional é aquele que apresenta dois grupos funcionais por molécula.) O segundo grupo, chamado AB/AB, envolve um único monômero que contém ambos os tipos de grupos funcionais. Os dois tipos e reações podem ser representados de forma geral pelas equações (ODIAN, 2004):



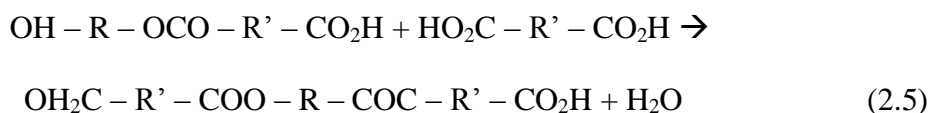
Como já dito, a polimerização por etapas ocorre com um crescimento relativamente lento na massa molar. Como exemplo, faz a ilustração da formação de um poliéster a partir de um diol e de um diácido (ODIAN, 2004). A reação de formação do dímero é:



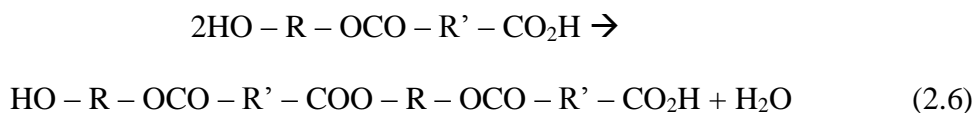
O leitor deve perceber que a conversão de 50 % dos grupos funcionais leva a uma mistura que contém essencialmente dímeros no meio reacional. O dímero forma então um trímero pela reação com o monômero diol



Ou com o monômero diácido



Os dímeros também podem reagir entre si para formar um tetrâmero:



O tetrâmero e o trímero reagem entre eles, um com o outro, e com monômeros e dímeros. Desta forma, fica claro que o crescimento da cadeia pode ocorrer aos saltos, sem a necessária formação de espécies com tamanhos intermediários (por exemplo,

tetrâmeros a partir de dímeros, sem formação de trímeros). Vê-se também que na polimerização em etapas, a massa molar cresce continuamente com a conversão dos grupos funcionais. De forma simplificada, pode ser escrito



em que P_i é uma cadeia polimérica com i meros e W é um subproduto de condensação; k_p é uma constante cinética de reação e k_{dp} é uma constante cinética de despolimerização, já que as reações funcionais orgânicas são usualmente reversíveis. Esta dinâmica mostra que qualquer molécula que contém o grupo funcional OH pode reagir com qualquer outra molécula que contém o grupo funcional COOH. A cinética da reação nestas condições, em que espécies químicas estão presentes e reagem entre si, normalmente seria difícil de analisar. No entanto, de acordo com ODIAN (2004), a análise cinética pode ser muito simplificada se for considerado que:

1. As reatividades dos grupos funcionais similares são admitidas iguais;
2. A reatividade dos grupos funcionais independe da conversão dos demais grupos funcionais;
3. A reatividade dos grupos funcionais é independente do tamanho das moléculas às quais estão ligados.

Estas hipóteses simplificadoras, muitas vezes referidas como o conceito de igual reatividade dos grupos funcionais, permitem que a cinética de polimerização por etapas seja descrita de forma análoga à de reações entre moléculas pequenas (ODIAN, 2004).

2.3 Propriedades

Nas seções seguintes são apresentadas informações sobre as propriedades que serão analisadas ao longo deste trabalho. Cada uma das propriedades avaliadas representa uma característica fundamental dos polímeros que precisa ser compreendida e manipulada, para que seja possível obter produtos comercialmente viáveis, e com as

especificações desejadas. Além disso, é importante enfatizar que certas propriedades estão correlacionadas entre si, de maneira que os dados referentes a essas características devem ser analisadas em conjunto.

2.3.1 Massa molar e índice de polidispersão

Uma das características mais importantes que distinguem um polímero de uma molécula simples, é a incapacidade de se atribuir uma massa molar exata a um polímero. Isto é consequência do fato de que, numa reação de polimerização, o comprimento da cadeia é determinado inteiramente por eventos casuais (COWIE, 1991). Nesta definição, inevitavelmente, por causa da natureza aleatória do processo de crescimento, o produto é uma mistura de cadeias de comprimento diferentes - uma distribuição de comprimentos de cadeia - que em muitos casos pode ser calculada por meio de argumentos estatísticos. As distribuições como mostrado na Figura 2.1, podem ser descritas de maneira simplificada por uma variedade de médias. Dada uma distribuição particular (i, P_i) em que i é o comprimento da cadeia e P_i é a concentração molar de cadeias de tamanho i , as seguintes médias podem ser usualmente definidas:

$$M_n = \frac{\sum iP_i}{\sum P_i} \quad (2.8)$$

$$M_w = \frac{\sum i^2 P_i}{\sum iP_i} \quad (2.9)$$

$$M_z = \frac{\sum i^3 P_i}{\sum i^2 P_i} \quad (2.10)$$

onde M_n é a massa molar numérica média, M_w é a massa molar ponderal média e M_z é a massa molar viscosimétrica média.

As propriedades mecânicas de materiais poliméricos, como materiais termoplásticos e seu processamento a elevadas temperaturas, dependem criticamente do tamanho médio e da distribuição de tamanhos de macromoléculas na amostra (RUDIN,

1998). Logo, a distribuição de massas molares (MWD) é fundamental par compreender as propriedades mecânicas de desempenho do produto final.

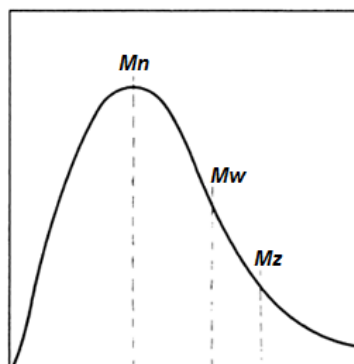


Figura 2.1 – Distribuição de massas molares para uma amostra de polímero sintético (Fonte: COWIE, 1991)

A determinação experimental da distribuição de massas molares (MWD) é feita rotineiramente pela técnica de cromatografia de permeação em gel (GPC), ou método de cromatografia de exclusão de tamanho (SEC) (ROGOSIC, MENCER e GOMZI, 1995). A técnica consiste em separar cadeias de tamanhos diferentes por permeações em gel poroso, com poros de diferentes dimensões. Para saber quão larga ou estreita é a curva de distribuição de massas molares calcula-se a polidispersividade, ou polidispersão, definida pela relação M_w/M_n (CANEVAROLO, 2002). Pode ser mostrado que a polidispersão é uma medida relativa de variância da MWD, apresentando valor mínimo de 1 e aumentando com a variância.

2.3.2 Cristalinidade, T_c , T_g e T_m

De acordo com CALLISTER (1991), quando o empacotamento das cadeias moleculares é tal que produz um arranjo atômico ordenado, diz-se que existe uma condição de cristalinidade, e que apesar de polímeros serem usualmente amorfos, eles podem também exibir alguma organização molecular e cristalinidade. Embora polímeros não formem cristais verdadeiros, a organização espacial das cadeias de fato afeta as propriedades macroscópicas do material, sendo que regiões cristalinas estão usualmente dispersas no interior de regiões amorfas. A cristalinidade é magnificada em polímeros que são quimicamente simples e que têm estruturas de cadeia regulares e simétricas (CALLISTER, 1991).

A natureza da cristalinidade em polímeros está relacionada com a configuração e a conformação das cadeias poliméricas. SANTOS (2005) associa à fase cristalina dois parâmetros térmicos denominados de Temperatura de Cristalização (T_c) e Temperatura de Fusão (T_m). Na T_c observa-se a formação dos cristais e a organização espacial do material. A T_m é a temperatura a partir da qual as cadeias poliméricas passam a se comportar como um líquido e fluem. Por outro lado, quando se eleva progressivamente a temperatura de uma massa polimérica resfriada, é normal observar primeiro uma transição de pseudo-segunda ordem, chamada temperatura de transição vítrea (T_g), a partir da qual as regiões amorfas adquirem mobilidade (TRENTINI e VIDAL, 2003). A transição vítrea ocorre quando as cadeias moleculares de um polímero adquirem energia suficiente (geralmente de fonte térmica) para superar as barreiras de energia necessárias à rotação das ligações. Nestas condições, o material passa do estado vítreo, caracterizado pela mobilidade limitada, para um estado de mobilidade (PAIVA *et al*, 2006).

As propriedades térmicas dos materiais poliméricos são usualmente caracterizadas por ensaio de DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial), em que a amostra é submetida a uma fonte de calor e as temperaturas de transição são mostradas. As propriedades térmicas dos materiais poliméricos são fundamentais para descrever as operações de processamento, usualmente feitas com o material fundido e acima da T_m .

2.3.3 Viscosidade e comportamento reológico

Fluxo viscoso pode ser definido como a deformação irreversível de material polimérico, associada com o deslocamento irreversível das cadeias moleculares entre si (BILLMEYER, 2009). Este fluido pode ser uma substância de baixa molar, um polímero no estado fundido ou uma solução de polímero. Durante o escoamento, as moléculas que estão sujeitas a diferentes velocidades, colidem entre si, gerando uma troca de momento entre as camadas que escoam. Este fenômeno causa uma fricção interna, que resiste ao escoamento. No caso dos polímeros, a fricção interna e, portanto, a resistência ao escoamento, é muito maior, devido ao tamanho das cadeias e ao envelhecimento entre elas. Esta resistência ao escoamento, causada pela fricção interna, é conhecida como viscosidade (LUCAS, SOARES e MONTEIRO, 2001). A Figura 2.2 exibe uma representação esquemática do fluxo.

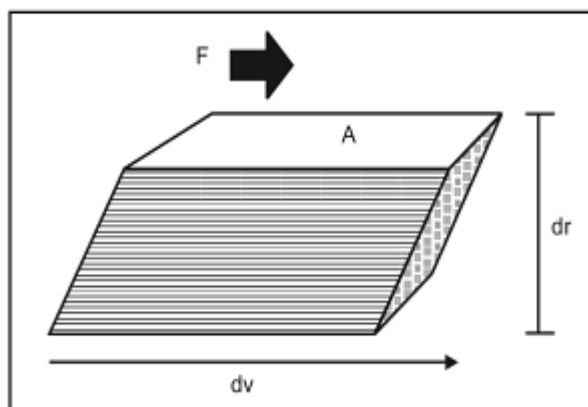


Figura 2.2 – Representação esquemática do fluxo de matéria sob ação de uma força tangencial (Fonte: NIETZ e ORTEGA, 2005).

Com relação ao comportamento reológico, os fluidos podem ser classificados genericamente como newtonianos ou não newtonianos. A lei de Newton afirma que, para o fluxo laminar, a tensão de cisalhamento necessária para manter o movimento de um plano de fluido a uma velocidade constante é proporcional à taxa de deformação. A uma dada temperatura, a viscosidade de um fluido Newtoniano é independente, portanto, da taxa de deformação. Fluidos que não obedecem à lei de Newton da viscosidade são definidos como fluidos não-newtonianos. Para fluidos não-newtonianos, quando a taxa de deformação varia, a tensão de cisalhamento não varia na mesma proporção; ou seja, a viscosidade não é independente da taxa de deformação. Em termos físicos, comportamento não-newtoniano significa que, à medida que as moléculas transferem momento umas às outras, o seu tamanho, forma e coesividade determinam a quantidade de força necessária para manter o escoamento (EBEWELE, 2000).

As propriedades reológicas são fundamentais no processamento, usualmente conduzido a altas taxas de cisalhamento. De forma geral, quanto maior a viscosidade, maior a dificuldade para processar o material.

2.3.4 Cor e degradação do polímero

A degradação pode ser interpretada como qualquer reação química que altere a qualidade de interesse de um material polimérico. Como “qualidade de interesse” entende-se a característica inerente ao uso de um determinado artefato polimérico.

Podem ser considerados, por exemplo, a flexibilidade, a resistência elétrica, o aspecto visual, a resistência mecânica, a dureza, dentre outros. A degradação ou alteração das propriedades de um polímero é resultante de reações químicas de diversos tipos, que podem ser de natureza intra ou intermolecular. A degradação pode resultar de um processo de despolimerização, de oxidação, de reticulação ou de cisão de ligações químicas. A degradação pode ser causada por eventos diferentes, dependendo do material, da forma de processamento e do seu uso (PAOLI, 2008).

Com relação aos aspectos visíveis do polímero, uma característica importante é a cor. Polímeros lineares obtidos por condensação podem ser produzidos por polimerização em estado fundido. No entanto, por causa da elevada viscosidade da solução, temperaturas de reação elevadas podem ser necessárias. Particularmente, quando polímeros de elevada massa molar são produzidos, os produtos podem ser corados por degradação térmica e oxidativa, com geração de cromóforos (compostos ou grupos funcionais responsáveis pela cor), tornando o produto não comercializável para determinadas aplicações (NIIR, 2006). A cor pode ser avaliada por medidas de absorção de luz em comprimentos de onda especificados.

2.3.5 Estabilidade térmica e perda de massa

A estabilidade térmica de um polímero está diretamente ligada à capacidade de resistir à degradação. Uma das formas de medir ou avaliar esse processo é por meio da perda de massa da amostra, quando submetida a condições padrões de tratamento térmico. De acordo com AKCELRUD (2007), a condição limite para a degradação térmica é o ponto em que as vibrações dos segmentos moleculares adquirem tal amplitude que rompem as ligações interatômicas. O rompimento das ligações causa a redução da massa molar e a liberação de compostos leves, com a consequente perda de massa.

SANDLER *et al* (1998) cita três formas características por meio das quais um polímero pode sofrer degradação: por meio da cisão aleatória da cadeia, da cisão sistemática da cadeia em ligações químicas mais frágeis ou uma combinação dos dois. O processo de degradação muitas vezes se assemelha ao processo de formação do polímero, afetando os polímeros de condensação mais intensamente do que polímeros de adição. A cisão aleatória ao longo da cadeia produz espécies reativas radicalares que

podem promover a decomposição em espécies progressivamente menores, que se volatilizam, ou podem atacar outras cadeias de polímero, acelerando a degradação e gerando polímeros reticulados, que são menos propensos à degradação e podem formar um resíduo sólido carbonáceo na elevada temperatura.

2.4 Reagentes

2.4.1 Ácido succínico (AS)

O ácido succínico (AS) é um metabólito comum, produzido por plantas, animais e micro-organismos. Ele é gerado como um intermediário do ciclo dos ácidos tricarbóxicos (TCA) ou como produto principal da fermentação anaeróbia por alguns micro-organismos (SANTOS, 2013). O ácido succínico é formado por 4 carbonos e dois grupos carboxílicos, sendo chamado de ácido 1,4-butanodióico. Além disso, o ácido succínico pode gerar diversos derivados por meio de transformações químicas conhecidas, ocupando um lugar de destaque no campo da sustentabilidade. Os possíveis derivados deste composto podem ser vistos na Figura 2.3.

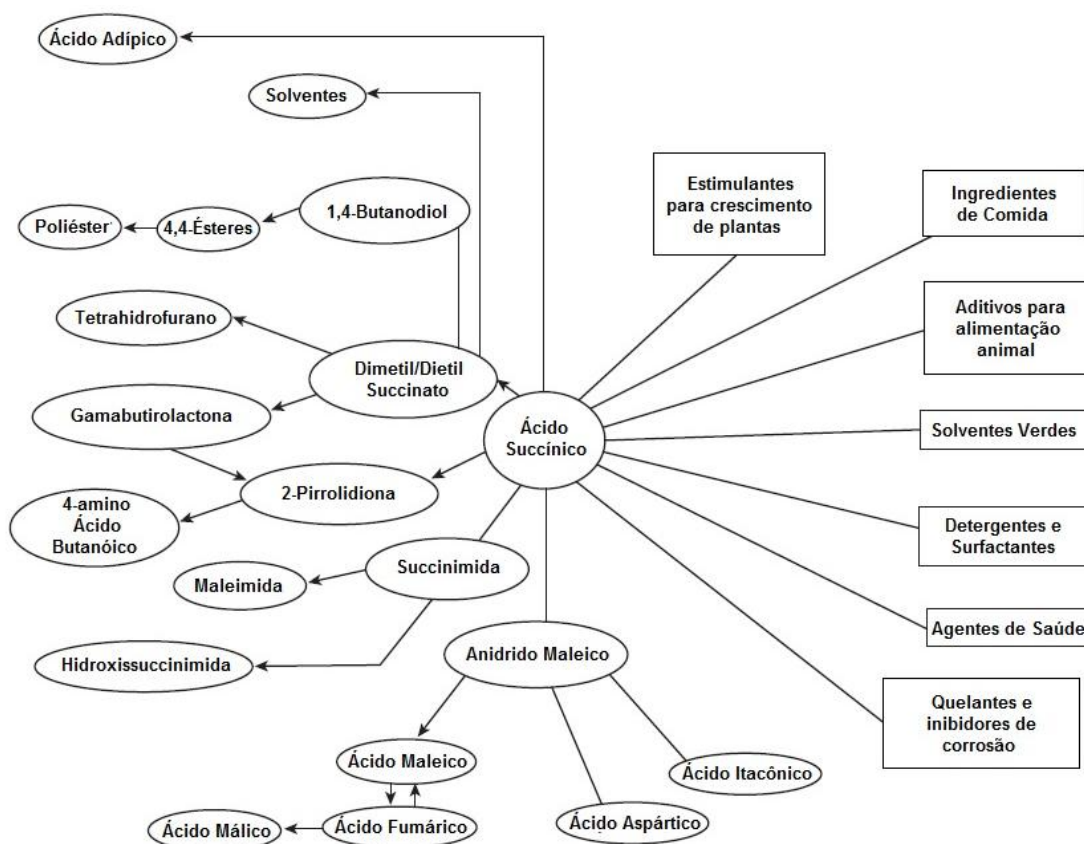
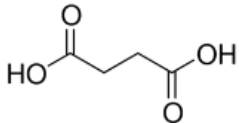


Figura 2.3 – Derivados do ácido succínico (Adaptado de: XU e GUO, 2010)

WERPY e PETERSEN (2004) reporta o ácido succínico como um dos doze compostos que podem ser produzidos a partir de açúcares por meio de conversões biológicas ou químicas, e em seguida, podem ser convertidos em produtos químicos ou materiais de origem natural de alto valor agregado. De acordo com OLIVEIRA *et al* (2013), o ácido succínico pode substituir, em várias aplicações industriais, mais de 250 produtos químicos derivados do benzeno, que é conhecidamente carcinogênico. Além disso, BIOCOSSEPT (2011) prevê que em 2020, a produção de poliésteres será uma das maiores aplicações projetadas para ácido succínico. As propriedades básicas do ácido succínico utilizado neste trabalho podem ser observadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Propriedades do ácido succínico (Fonte: SIGMA ALDRICH)

Ácido succínico	Fórmula molecular	CH ₄ H ₆ O ₄
	Peso molecular	118,1 g/mol
	Ponto de fusão	185 - 187 °C
	Ponto de ebulição	235 °C
	Aparência	Sólido branco

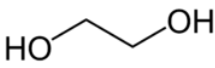

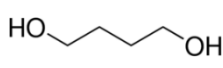
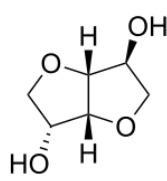
2.4.2 Alcoóis

O conjunto de alcoóis utilizado na pesquisa é composto por: etilenoglicol (EG), 1,3-propanodiol (13PD), 1,4-butanodiol (14BD), isosorbide (IS), 1,2-propanodiol (12PD), 1,2-butanodiol (12BD), 1,3-butanodiol (13BD) e dietilenoglicol (DEG). Esses compostos foram escolhidos porque reúnem diferentes características estruturais que podem influenciar de forma significativa as propriedades dos poliésteres formados a partir destes materiais. Dentre estas características, é possível destacar que este grupo é formado por compostos de diferentes massas molares, que apresentam diferentes números de carbonos na cadeia principal, presença de ramificação e presença de estruturas cíclicas e oxigênio na cadeia principal.

Com exceção da pressão de vapor a 175°C, todos os dados relativos aos alcoóis foram retirados dos sítios eletrônicos das empresas que forneceram os reagentes ao laboratório. Reunir estas informações é importante porque elas representam a qualidade do material utilizado e são essenciais para a realização dos experimentos e posterior análise dos resultados. A apresentação dos alcoóis foi dividida em dois grupos, e essa forma de organização foi aplicada em outros tópicos deste trabalho. A divisão dos

alcoóis em dois grupos foi aplicada com base na observação dos poliésteres obtidos nas reações de polimerização. O primeiro grupo, formado por etilenoglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol e isosorbide produz polímeros sólidos, e suas características estão reunidas na Tabela 2.2.

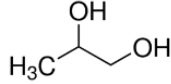
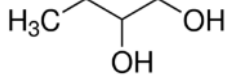
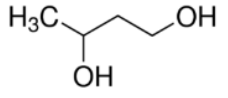
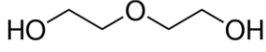
Tabela 2.2 – Propriedades dos alcoóis usados no trabalho: Grupo 1

Etilenoglicol	Fórmula molecular	C₂H₆O₂
	Peso molecular	62,07 g/mol
	Ponto de fusão	-13 °C
	Ponto de ebulição	195 - 198 °C
	Aparência	Líquido incolor
	Pressão de vapor a 175°C	342 mmHg
1,3-Propanodiol	Fórmula molecular	C₃H₈O₂
	Peso molecular	76,09 g/mol
	Ponto de fusão	-27 °C
	Ponto de ebulição	214 °C
	Aparência	Líquido incolor
	Pressão de vapor a 175°C	219 mmHg
1,4-Butanodiol	Fórmula molecular	C₄H₁₀O₂
	Peso molecular	90,12 g/mol
	Ponto de fusão	16 °C
	Ponto de ebulição	230 °C
	Aparência	Líquido incolor
	Pressão de vapor a 175°C	135 mmHg
Isosorbide	Fórmula molecular	C₆H₁₀O₄
	Peso molecular	146,14 g/mol
	Ponto de fusão	60 a 63 °C
	Ponto de ebulição	-
	Aparência	Cristais na cor amarela
	Pressão de vapor a 175 °C	-

Por outro lado, o segundo grupo, formado por 1,2-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol e dietilenoglicol, resulta em polímeros líquidos e viscosos. A Tabela 2.3

representa uma visualização simplificada das principais informações reunidas sobre os alcoóis do grupo 2.

Tabela 2.3 – Propriedades dos alcoóis usados no trabalho: Grupo 2

1,2-Propanodiol	Fórmula molecular	C₃H₈O₂
	Peso molecular	76,09 g/mol
	Ponto de fusão	-60 °C
	Ponto de ebulição	187 °C
	Aparência	Líquido incolor
	Pressão de vapor a 175°C	524 mmHg
1,2-Butanodiol	Fórmula molecular	C₄H₁₀O₂
	Peso molecular	90,12 g/mol
	Ponto de fusão	-50 °C
	Ponto de ebulição	191 a 192 °C
	Aparência	Líquido incolor
	Pressão de vapor a 175°C	468 mmHg
1,3-Butanodiol	Fórmula molecular	C₄H₁₀O₂
	Peso molecular	90,12 g/mol
	Ponto de fusão	-54 °C
	Ponto de ebulição	203 - 204 °C
	Aparência	Líquido incolor
	Pressão de vapor a 175°C	274 mmHg
Dietilenoglicol	Fórmula molecular	C₄H₁₀O₃
	Peso molecular	106,12 g/mol
	Ponto de fusão	-10 °C
	Ponto de ebulição	245 °C
	Aparência	Líquido incolor
	Pressão de vapor a 175°C	88 mmHg

As pressões de vapor apresentadas em ambas as tabelas foram calculadas usando a Equação de Antoine (2.11). Os valores das constantes A, B e C utilizadas no cálculo e a sua origem se encontram reunidas na Tabela 2.4.

$$\log P^{sat} = A - \frac{B}{C + T} \quad (2.11)$$

Tabela 2.4 – Constantes A, B e C usadas no cálculo da pressão de vapor por Antoine

Álcool	A	B	C	Fonte
Etilenoglicol	9,696	3.145,860	264,246	
1,3-Propanodiol	8,004	2.103,719	196,461	
1,4-Butanodiol	7,897	2.120,460	192,680	
1,2-Propanodiol	8,040	2.015,912	203,912	(YAWS, 2015)
1,2-Butanodiol	8,002	2.015,640	203,105	
1,3-Butanodiol	8,060	2.097,832	198,176	
Dietilenoglicol	7,657	2.065,876	186,657	

2.5 Resultados prévios

Nesta seção serão apresentadas informações sobre estudos que foram encontrados na literatura relativos à síntese e às propriedades de produtos resultantes de polimerizações do ácido succínico com os monômeros de interesse: etileno glicol, dietileno glicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol e isosorbide. De forma geral, a revisão tentará apresentar os compostos envolvidos, as condições utilizadas no experimento, o formato da síntese e as propriedades que foram analisadas.

Dentre os polímeros renováveis, incluindo os materiais biodegradáveis, o poli(succinato de butileno) (PBS) é certamente um dos mais estudados, havendo diversos trabalhos que procuram melhorar as propriedades do PBS por vários meios. O interesse por este polímero pode ser entendido pelo fato do PBS apresentar um desempenho balanceado de boas propriedades térmicas e mecânicas assim como boa processabilidade termoplástica, comparável a de outros plásticos comuns (XU e GUO, 2010). Além disso, como descrito por ADAMOPOULOU (2012), o PBS pode ser sintetizado por ao menos cinco formas diferentes: com duas etapas (esterificação e transesterificação), por policondensação direta, por policondensação direta seguida por extensão de cadeia, por polimerização enzimática e por poliesterificação direta sob irradiação de microondas.

De acordo com EDLUND e ALBERTSSON (2003), o PBS já está comercialmente disponível sob o nome de Bionolle, sendo produzido em escala industrial pela empresa japonesa Showa High Polymers. O Bionolle é um termoplástico semicristalino com boa capacidade de processamento e com flexibilidade e resistência comparável à do polietileno de baixa densidade. As propriedades básicas do Bionolle que correspondem à temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão cristalina (T_m) e percentual de cristalinidade são $-32\text{ }^\circ\text{C}$, $114\text{ }^\circ\text{C}$ e 35 a 45 %, respectivamente (SHOWA, 2013). O PBS e suas resinas de copolímeros têm sido utilizados para produzir embalagens de fast food, garrafas, sacolas de supermercado, produtos de higiene, sacos de adubo, entre outros (XU e GUO, 2010). Além disso, de acordo com HARMSEM e HACKMAN (2013) o PBS está sendo atualmente produzido principalmente a partir de matérias-primas petroquímicas. A Tabela 2.5 lista outras empresas que produzem PBS ao redor do mundo.

Tabela 2.5 – Produtores globais de PBS – Adaptado de: BABU *et al* (2013)

Empresa	Localização	Marca / Tipo do polímero
BASF	Alemanha	PBS
Dupont de Nemours	EUA	PBST
Hexing Chemical	China	PBS
Ube	Japão	Não disponível
IPC-CAS	China	PBS, PBSA
IRE Chemical	Coréia	Enpol, PBS, PBSA
Kingfa	China	PBSA
Mitsubishi Gas Chemical	Japão	PBS, PES, PBSLa
Showa	Japão	Bionolle PBS, PBSA, PBS
SK Chemicals	Coréia	Skygreen
DSM	Holanda	Não disponível

TACHIBANA (2010) relatou a primeira síntese de PBS totalmente baseado em biomassa, em que o ácido succínico e o 1,4-butanodiol foram obtidos a partir de furfural proveniente de biomassa não-comestível. A síntese foi realizada a partir de policondensação direta em duas etapas, em que reagiram 30 mmol de ácido succínico e 33 mmol de 1,4-butanodiol. Na primeira etapa o recipiente foi aquecido até $243\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora sob atmosfera inerte de nitrogênio para remoção da água formada. A segunda

etapa durou 2 horas na mesma temperatura, porém com a pressão reduzida a 10 Pa. O catalisador usado foi o tetraisopropóxido de titânio, na quantidade de 14 μmol . O material obtido apresentou massa molar numérica (M_n) de 85000 g/mol e polidispersidade de 2,6.

LINDSTROM (2005) sintetizou PBS em um recipiente imerso em banho de silicone a partir de um processo em duas etapas e na proporção de 1,05 mol de álcool para 1,00 mol de ácido. Na primeira etapa, a temperatura do banho foi ajustada para 130 °C sob atmosfera de nitrogênio durante 3 horas. Em seguida, a temperatura foi aumentada para 180 °C, sob pressão reduzida, por mais 16 horas. O catalisador utilizado foi o isopropóxido de titânio e a massa molar alcançada foi de 13200 g/mol (M_w), obtida a partir das análises de GPC. O trabalho também realizou testes para obter a temperatura de fusão do material, registrada em 112,6 °C, além de apresentar um estudo detalhado sobre a degradação do PBS e do PBA (poliadipato de butileno).

FERREIRA (2013) estudou a síntese de PBS com um pouco mais de detalhes, assim como avaliou o uso de diferentes catalisadores metálicos. Usando quantidades equimolares dos reagentes, a produção do PBS foi feita inicialmente usando somente esterificação direta a 135 °C durante 6 horas. Três sistemas foram testados neste formato: sistema aberto com fluxo de nitrogênio, sistema fechado (a vácuo) sem fluxo de nitrogênio, e sistema fechado (a vácuo) com fluxo de nitrogênio. No estudo seguinte, um sistema novamente equimolar foi montado para que o polímero fosse produzido utilizando um processo em duas etapas (esterificação e transesterificação). A primeira etapa ocorreu durante 5 horas a 150 °C, com pressão de 0,75 bar e fluxo de nitrogênio. Já na etapa de transesterificação, foi adicionado 0,1% em mol de catalisador ao meio reacional, a 150 °C. A temperatura foi gradualmente aumentada a 200 °C e permaneceu neste valor por 16 horas. Os catalisadores testados foram o trióxido de antimônio (Sb_2O_3), o octanoato de estanho (SnOct_2), e o tetrabutóxido de titânio ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$). Foram analisadas as temperaturas de transição em diferentes amostras, obtendo valores entre -33 e -48 para T_g e entre 92 e 106 para T_m . Além disso, o percentual de cristalinidade (65 a 73 %), a estabilidade térmica (416 a 419 °C), a reologia, e a massa molar (M_w) que variou entre 2294 a 18000 g/mol. De acordo com o estudo realizado, o sistema fechado com fluxo de nitrogênio é o mais adequado para o desenvolvimento da reação, e o catalisador a base de titânio é o mais indicado para uso, apesar dos desempenhos observados nos demais catalisadores tenham sido bastante semelhantes.

De acordo com XU e GUO (2010), a polimerização direta é simples e pode produzir PBS de alta massa molar. Com base nisso, esse processo foi classificado como o mais promissor para a produção de PBS, devido às considerações econômicas e ao potencial para aplicações como embalagens de alimentos. Neste caso, foi sugerido que a primeira etapa (esterificação) fosse realizada a uma temperatura no intervalo de 150 a 200 °C, na pressão atmosférica ou baixo vácuo. Já a segunda etapa, foi sugerida a condução sob alto vácuo e alta temperatura, entre 220 e 240 °C. Neste trabalho também foram apontadas as possíveis chaves para obter um PBS de alta massa molar. A primeira é a remoção de 85 a 90 % da água formada na esterificação. Caso isto não seja feito, a polimerização pode ser mantida por um longo período de tempo sem atingir uma massa molar significativa, já que a presença de água desloca o equilíbrio na direção dos reagentes. Como foi indicado um intervalo de possíveis temperaturas que devem ser utilizadas, este parâmetro deve ser escolhido com cuidado. A taxa de reação aumenta com o aumento da temperatura, mas produtos indesejáveis podem ser formados por reações paralelas. A terceira medida menciona a já conhecida utilização do vácuo para a remoção de água. Por último, a escolha do catalisador deve ser feita com objetivo de aumentar a reatividade e a resistência à hidrólise (uma das formas de degradação do polímero).

Outro polímero estudado no presente trabalho é o PES (polisuccinato de etileno). O PES é um polímero sintético biodegradável e, por isso, pode ser utilizado como um material de base na indústria plástica para contornar os problemas ambientais relacionados com a não degradabilidade de outros polímeros (ACTON, 2013). Somado a isso, o poli(succinato de etileno) é considerado como um dos mais importantes (dentre os polímeros comercialmente disponíveis) poliésteres biodegradáveis sintéticos, devido às excelentes propriedades mecânicas, assim como a alta estabilidade térmica (PAPAGEORGIOU, BIKIARIS e ACHILIAS, 2007). Assim como o PBS, o PES também é produzido em escala industrial para ser comercializado. O PES comercial da empresa SIGMA ALDRICH (2014) apresenta temperatura de transição vítrea (T_g) de -1 °C, temperatura de fusão cristalina (T_m) de 108 °C e massa molar média (M_w) de 10000 g/mol.

KONDRATOWICZ e UKIELSKI (2008) descrevem a importância dos polímeros à base de ácido succínico para a indústria de materiais biodegradáveis, devido às boas propriedades físicas e expansão tecnológica relativamente rápida. Neste estudo,

os autores apresentaram a produção de PES de alta massa molar e de copolímeros à base de poli(succinato de etileno) e poli(tereftalato de etileno). PES foi produzido com a utilização de dois catalisadores e seguiu um processo de três estágios: esterificação, policondensação preliminar, e policondensação (transesterificação). No primeiro estágio, os reagentes foram colocados no reator na proporção 3:1 (16,56 mol de álcool: 5,52 mol ácido), junto com 0,02 % C-94 (catalisador à base de dióxido de titânio) em relação à massa de ácido. A temperatura foi variada entre 170 e 200 °C por 1 hora sob atmosfera corrente de nitrogênio para remover a água formada. Ao fim da etapa de esterificação, trietil fosfato foi inserido no meio reacional para prevenir possíveis reações de degradação causadas pela temperatura e catalisador. Este primeiro estágio foi realizado com o objetivo de obter um meio reacional formado essencialmente por bis(β -tereftalato hidroxietileno). No estágio seguinte, foi inserido novo catalisador, o dióxido de germânio (GeO_2), no mesmo percentual anterior para formar o chamado pré-polímero. Já no último estágio, a reação foi realizada sob baixa pressão (0,3 torr) num intervalo de temperatura entre 220 a 270 °C por aproximadamente 150 min. Também foram analisadas a viscosidade intrínseca, as temperaturas de transição térmica (-9 °C para T_g e aproximadamente 100 °C para T_m), a cor, e a degradação hidrolítica do material em solo, adubo e soluções aquosas. A combinação de C-94 e trietil fosfato rendeu boas propriedades óticas (análise de cor) ao PES e a utilização de dois catalisadores permitiu a obtenção dos polímeros com um tempo de reação relativamente curto. Além disso, a maior taxa de degradação por hidrólise foi atingida em adubo, sugerindo que as enzimas geradas por micro-organismos aceleram o processo de hidrólise.

LIU *et al* (2013) estudaram a evolução da estrutura cristalina do poli(succinato de etileno) por difração de raios-X. A pesquisa confirmou que a transição da fase cristalina é totalmente reversível sob tensão de carga e descarga. Tanto a espessura da camada cristalina, como a espessura da camada amorfa foram recuperadas. Além disso, foi proposto um modelo molecular para entender a transição cristalina e a espessura laminar. A síntese do PES foi feita por um processo em duas etapas: esterificação a 180 °C com atmosfera de nitrogênio e policondensação (transesterificação) a 230 °C à pressão reduzida. O catalisador usado foi o trióxido de antimônio. Além disso, foi feita uma reação de extensão de cadeia usando o di-isocianato de hexametileno, obtendo uma massa molar M_n de 20600 g/mol. Em um trabalho anterior, LIU *et al* (2012)

investigaram a evolução estrutural do poli(succinato de butileno) durante a aplicação de uma tensão de deformação para entender o mecanismo que deforma polímeros semicristalinos, como é o caso do PBS. Durante a aplicação de tensão foi identificada uma transição cristalina α - β no intervalo de 30 a 90 °C. Também foi observado que essa transição cristalina é reversível após a retirada da tensão.

PAPAGEORGIU, BIKIARIS e ACHILIAS (2007) estudaram o comportamento térmico e a cristalização do PES, considerando o efeito da massa molar em condições isotérmicas e não-isotérmicas. A síntese das amostras ocorreu em dois estágios de policondensação (esterificação e transesterificação) na proporção de 1/1,1 de ácido succínico e etilenoglicol, e com catalisador de tetrabutóxido de titânio (10^{-3} mol de catalisador/mol de ácido). A primeira etapa foi realizada com atmosfera inerte na temperatura de 190 °C e a segunda etapa foi conduzida com pressão reduzida a 5 Pa em diferentes temperaturas (170, 200, 220, 230 e 250 °C). Diferentemente de outros trabalhos, na segunda etapa da reação foi adicionado ácido fosfórico para evitar reações laterais e decomposição térmica. As massas molares (M_n) variaram de 3560 g/mol a 21480 g/mol. No que se refere às conclusões, o trabalho verificou que o aumento na massa molar gera um aumento na temperatura de cristalização, além do fato de que a recristalização foi mais significativa para polímeros de baixa massa molar. Também foram avaliadas a viscosidade intrínseca e as temperaturas de transição térmica (101 a 106 °C para T_m e -3 a -16 °C para T_g).

Atualmente, pesquisas realizadas com polímeros biodegradáveis à base de 1,3-propanodiol, tais como poli(succinato de propileno) (PPSu), poli(adipato de propileno) (PPAd), poli(sebacato de propileno) (PPSe), têm ganhado crescente interesse, devido às rápidas taxas de biodegradabilidade e uso potencial em aplicações biomédicas ou farmacêuticas, como de encapsulamento e entrega controlada de medicamentos (ANADA *et al*, 2007). Os polímeros à base de 1,3-propanodiol também se mostram promissores em aplicações relacionadas à biodegradabilidade (UMARE, CHANDURE e PANDEY, 2006). Além disso, também podem ser aplicados como segmentos “macios” em poliésteres à base de uretana (MITALL, 2011). De acordo com SOCCIO *et al* (2009), o interesse atual é consequência do fato de que no passado 1,3-propanodiol não estava disponível no mercado com preço e pureza suficientemente baixos para viabilizar a produção de polímeros. Recentemente estes fatores limitantes têm sido superados pelo desenvolvimento de novos processos, que permitiram um aumento

industrial de produção. O PPS comercial da empresa SIGMA ALDRICH (2014) possui uma massa molar (M_w) de aproximadamente 9500 g/mol e temperatura de fusão cristalina de 51 °C.

UMARE, CHANDURE e PANDEY (2006) descrevem a síntese, caracterização e estudos de biodegradabilidade de polímeros baseados na reação do 1,3-propanodiol com três ácidos: ácido adípico, succínico e sebácico. A síntese foi realizada na presença de tetrabutóxido de titânio ($Ti(OBu)_4$), em duas etapas. O reator foi equipado com um agitador magnético, condensador e termômetro. A primeira etapa foi conduzida em atmosfera inerte de nitrogênio a 170 °C por 5 horas com 10 % de excesso de 1,3-propanodiol. Já a segunda etapa foi realizada sob pressão reduzida (<1 Torr) a 240 °C por 1 hora. O polímero foi retirado do reator pela dissolução em clorofórmio, para em seguida ser precipitado, filtrado, lavado, e seco a 60 °C em vácuo durante 24 horas. A massa molar (M_w) obtida foi de 6830 g/mol, com índice de polidispersão de 1,63. Além disso, cada amostra produzida foi analisada considerando a solubilidade, estrutura, morfologia, viscosidade intrínseca, temperaturas de transição (T_g de -57 °C e T_m de 45 °C para o PPS), e estabilidade térmica do material. O estudo de biodegradabilidade verificou a degradação hidrolítica, enzimática e aquela causada pelo contato direto com o solo. O estudo concluiu que o polímero apresenta boa solubilidade em diversos solventes e alta taxa de degradação, provavelmente devido ao baixo grau de cristalinidade e à baixa temperatura de fusão. Também foi possível identificar que a morfologia do poliéster muda com a degradação do material.

Como os polímeros PBS, PES e PPS têm significativa importância em diversas pesquisas e aplicações, alguns estudos comparativos foram encontrados na literatura. BIKIARIS, PAPAGEORGIU e ACHILIAS (2005), realizaram a síntese e a comparação das propriedades de três poli(succinatos de alquilenos): PBS, PES e PPS. A síntese foi realizada em processo a dois estágios em estado fundido: esterificação e policondensação (transesterificação). As proporções molares foram de 1/1.1, considerando o ácido succínico e o álcool, usando titanato de tetrabutilo como catalisador. Na primeira etapa, a temperatura de reação foi de 190 °C e a reação aconteceu sob atmosfera de argônio com agitação constante. O fim da etapa de esterificação foi determinado quando a quantidade teórica de água foi coletada. Já na segunda etapa, foi adicionado ácido fosfórico para evitar reações laterais e decomposição térmica. A temperatura foi aumentada lentamente até 230 °C, a agitação

mecânica foi aumentada, e a reação ocorreu por aproximadamente 60 min. As massas molares (M_n) obtidas foram 6820, 6880 e 6810 g/mol, considerando a ordem PBS, PPS e PES. O PPS resultou em um polímero macio, oferecendo pouca resistência ao risco, enquanto o PBS e o PES ofereceram mais resistência ao risco, nessa ordem. Uma análise comparativa foi realizada considerando as temperaturas de transição térmica (T_m de 104 °C e T_g de -11,5 °C para o PES, T_m de 44 °C e T_g de -35 °C para o PPS e T_m de 113 °C e T_g de -44 °C para o PBS), cristalinidade (40 % para o PES, 32 % para o PPS e 48 % para o PBS), e biodegradação. O estudo concluiu que a estrutura molecular do poliéster tem um efeito muito menor na taxa de degradação do que a estrutura física e que o grau de cristalinidade é o fator mais importante na biodegradação do polímero. Logo, o PPS apresentou a mais alta taxa de degradação.

CHRISAFIS, PARASKEVOPOULOS e BIKIARIS (2005) estudaram a degradação térmica do PES e do PBS. A síntese dos polímeros foi realizada da mesma forma proposta por BIKIARIS, PAPAGEORGIOU e ACHILIAS (2005). Foi verificado que as massas molares (M_n) de ambos os materiais ficaram próximas de 6800 g/mol (6810 g/mol para o PES e 6820 g/mol para o PBS). Além disso, a análise de grupo final permitiu verificar que os polímeros apresentavam grupos terminais carboxílicos, o que é extremamente importante para a cinética de degradação térmica. A partir da análise das temperaturas de transição foi possível averiguar, que o PES, apesar de possuir um número menor de grupos metileno, funde a uma temperatura menor que o PBS (T_m de 104 °C para o PES e 112 °C para o PBS). A técnica de análise termogravimétrica (TGA) foi usada para avaliar a estabilidade térmica dos polímeros e mostrou que a perda de massa do PES e PBS em dois estágios. Isso foi atribuído a diferentes mecanismos de degradação que ocorrem em diferentes temperaturas.

TSAI *et al* (2008) sintetizaram e caracterizaram poliésteres derivados de ácido succínico, etileno glicol e 1,3-propanodiol. Este trabalho é interessante porque produziu PES, PPS e uma série de copolímeros intermediários com diferentes porcentagens de etileno glicol (EG) e 1,3-propanodiol (PD). Isto permitiu a análise das mudanças de propriedades que ocorrem de acordo com a quantidade de EG e PD existentes no produto final. A síntese foi realizada em duas etapas (esterificação e transesterificação), com agitador mecânico e atmosfera inerte, na proporção molar de 1/1 entre o ácido e o álcool. O catalisador usado foi o tetraisopropóxido de titânio. A massa molar (M_n) do PES foi de 7100 g/mol e do PTS foi de 11900 g/mol, com índice de polidispersão de 1,6

e 1,57, respectivamente. Também foram analisadas de forma comparativa as estruturas dos produtos obtidos (considerando a reatividade do EG e do PD), a cristalinidade (39,1 % para o PES e 25 % para o PPS), as temperaturas T_m (105,7 °C para o PES e 55,6 °C para o PPS) e T_g (-9,9 °C para o PES e -31,2 °C para o PPS), a estabilidade térmica e as propriedades mecânicas. O estudo mostrou que o PES e o PPS possuem estruturas cristalinas significativamente diferentes. Além disso, foi identificada uma redução significativa no módulo de armazenamento (medida da energia mecânica que o material é capaz de armazenar) depois que unidades de PD foram incorporadas ao PES. A inserção das unidades de PD também inibe significativamente o comportamento da cristalização do estrutura polimérica.

Outro reagente que tem atraído muito a atenção é o isosorbide. De acordo com FENOUILLOT *et al* (2009), o interesse pela produção de 1,4:3,6-anidro de hexitois (isosorbide-1,4:3,6-anidro-D-glucitol; isomannide-1,4:3,6-anidro-D-manitol e isoidide-1,4:3,6-anidro-L-iditol) tem aumentado, especialmente no caso do isosorbide, pelo potencial industrial de aplicações como a preparação de nitratos de isosorbide usados para tratamento de doenças cardíacas ou vasculares, a preparação de derivados alquilados usados como solventes em composições farmacêuticas ou cosméticas e a síntese de polímeros. O uso de 1,4:3,6-anidro de hexitois para produção de polímeros, mais especificamente em policondensação, pode ser motivado por várias características particulares, já que essas moléculas são rígidas, quirais e não tóxicas. Devido a isso, espera-se a produção de polímeros com alta temperatura de transição vítrea (T_g) e/ou propriedades óticas especiais. Além disso, o caráter inócuo das moléculas abre a possibilidade de aplicações na área de embalagens ou dispositivos médicos.

NOORDOVER *et al* (2006) sintetizaram e caracterizaram várias séries de poliésteres utilizando ácido succínico e isosorbide em combinação com outros monômeros de origem renovável, tais como 2,3-butanodiol, 1,3-propanodiol, e ácido cítrico, visando a aplicações de revestimento. A polimerização típica entre ácido succínico e isosorbide foi dividida em duas etapas, utilizando 0,38 mol de ácido e 0,43 mol de isosorbide, aproximadamente. Na primeira etapa foi usada atmosfera inerte para evitar oxidação e carrear o vapor de água liberado. A mistura foi aquecida até 180 °C, usando uma manta de aquecimento. Em seguida, o catalisador n-butóxido de titânio IV foi inserido na solução, dissolvido em tolueno e na quantidade de 0,02 % mol em relação ao ácido. A temperatura foi aumentada até um valor máximo de 250 °C. Após 4

horas, iniciou-se a etapa com processamento a vácuo (1 a 5 mbar) a uma temperatura entre 230 e 250 °C. Esta etapa também durou 4 horas. A massa molar (M_n) obtida foi em torno de 2500 g/mol. Também foram avaliadas a estabilidade térmica e as temperaturas de transição (T_g entre 43 e 67,7 °C). O estudo mostrou que polímeros formados a partir de ácido succínico, de isosorbide e 2,3-butanodiol ou 1,3-propanodiol, contendo ao menos 60 a 70 % de isosorbide, apresenta T_g adequada par aplicações de revestimento. Além disso, caso o isosorbide utilizado seja de grande pureza, os revestimentos podem ser transparentes e incolores. Com relação à estabilidade térmica, nenhuma perda significativa de massa foi observada até 250 °C.

PARK, GONG e KNOWLES (2012) realizaram as policondensações de isosorbide com ácido succínico, ácido adípico e ácido sebático. A polimerização foi realizada entre ácido succínico e isosorbide com base em uma reação de esterificação a 180 °C durante 24 horas a partir de 1,027 mol de cada reagente. A formação do polímero ocorreu sob atmosfera inerte de nitrogênio e o catalisador usado foi o tetraisopropóxido de titânio. A massa molar (M_w) obtida foi de 3666 g/mol com um índice de polidispersão de 1,27. Também foram avaliadas as temperaturas de transição (T_g de 73,2 °C e T_m de 145 °C para os polímeros à base de ácido succínico e isosorbide), as propriedades mecânicas, a estabilidade térmica e a taxa de degradação de todos os polímeros formados. O estudo identificou que devido à alta hidrofobicidade, o polímero à base de ácido sebático apresentou uma taxa de degradação mais lenta do que os polímeros à base de ácido succínico e ácido adípico. O estudo verificou que a biodegradação do polímero é afetada principalmente pela estrutura e composição química, pela massa molar e sua distribuição, pela cristalinidade, pela porosidade, pelas propriedades de superfície e pelas condições biológicas. GOERS e RITTER (2013) realizaram a policondensação do isosorbide com ácido succínico na presença de 0,02 mmol de ácido sulfúrico como catalisador, e 80 ml de tolueno como solvente. A reação foi realizada a 140 °C por 4 horas e sob irradiação de micro-ondas, utilizando aproximadamente 40 mmols de cada reagente. A massa molar (M_n) obtida foi de 3500 g/mol, com um índice de polidispersão de 1,52. A T_g (65 °C) também foi determinada ao longo do estudo. A T_m não pôde ser determinada porque os polímeros obtidos eram completamente amorfos. O estudo afirma que utilizando a irradiação por microondas foi possível obter um aquecimento mais consistente do meio reacional, o que permitiu a redução do tempo de reação para 4 horas.

Com relação aos compostos 1,2 e 1,3-butanodiol, de acordo com a pesquisa realizada, não foram encontrados trabalhos acadêmicos disponíveis na literatura que possam ser considerados para esta revisão. Porém, é importante citar que, de acordo com SHEFTEL (2000), uma das aplicações do composto 1,3-butanodiol é a produção de plastificantes de poliésteres, enquanto o composto 1,2-propanodiol pode ser usado como plastificante e solvente na produção de compostos de alta massa molecular.

CAO *et al* (2002) produziram copolímeros de 1,4-butanodiol com dietilenoglicol (PDES) nas proporções de 100:0, 90:10, 70:30, 50:50, 20:80, e 0:100, a partir de ácido succínico, com o objetivo de estudar a variação das propriedades do produto final obtido. Neste caso, a síntese de ácido succínico com dietilenoglicol foi realizada em duas etapas, com o uso de dois catalisadores: 0,132 mmol de tetraisopropóxido de titânio (TTP) na primeira etapa e 0,066 mmol de ácido difenilfosfínico (DPPA) na segunda etapa. Na primeira etapa foram inseridos 0,200 mol de ácido e 0,210 mol de álcool em um reator agitado e sob atmosfera inerte de nitrogênio a uma temperatura de 230 °C, durante o período de uma hora. A segunda etapa foi conduzida na mesma temperatura, sob queda gradual de pressão, atingindo 0,5 mmHg. É necessário destacar que diferente dos outros processos citados, neste caso o tempo de reação não foi pré-determinado. Durante a reação o torque do agitador foi observado, e quando ele atingiu o seu valor máximo (indicando alta consistência do meio reacional) o estágio foi finalizado. Essa técnica permitiu obter um polímero de alta massa molar (M_w), no valor 137000 g/mol e com um índice de polidispersão de 2,06. O estudo também avaliou a estabilidade térmica (perda de 2 % massa até 214,6 °C para o PDES), as propriedades mecânicas e as temperaturas de transição (T_g de -23,1 °C PDES). Não foi possível obter a T_m do PDES porque o material obtido era completamente amorfo. O estudo verificou que as propriedades térmicas e o comportamento de cristalização dos copolímeros são fortemente dependentes das unidades de dietilenoglicol. Além disso, foi observado que a inserção de unidades de repetição de DEGS (dietilenoglicol e ácido succínico) em polímeros semicristalinos pode melhorar o alongamento de forma mais eficaz do que a inserção de unidades de repetição ES (etilenoglicol e ácido succínico).

PU-YOU *et al* (2014) discutem que plastificantes de poliésteres têm atraído mais atenção por serem caracterizados como tendo baixa toxicidade, boa compatibilidade e baixa migração. Neste mesmo estudo, foi descrita a produção de poliésteres a partir de 1,2-propanodiol, ácido succínico (PPS), ácido pentanodióico (PPP) e ácido adípico

(PPA), via esterificação, seguida de policondensação (transesterificação) usando titanato de tetrabutilo (TBT) como catalisador. A proporção molar de álcool em relação ao ácido foi de 1,15 para 1,00, e a dose de catalisador representou 0,03 % do total de massa dos reagentes. O reator equipado com agitador mecânico e atmosfera inerte foi inicialmente aquecido a 150 °C, até a fusão completa dos monômeros. Em seguida, a temperatura foi gradativamente elevada até 220 °C durante um período de 6 horas. Por último, a etapa de policondensação foi iniciada com vácuo e mantida durante 2 horas. O polímero produzido foi dissolvido em acetona e reprecipitado, usando água. Este procedimento foi repetido três vezes e a amostra ficou secando exposta ao ar por 36 horas e por 24 horas em vácuo, a 60 °C. O peso molecular atingido foi de 2270 g/mol com um índice de polidispersão de 1,41. Também foi avaliada a estabilidade térmica das amostras e a transição térmica (Tg de -12,86 °C para o PPS).

2.6 Comentários finais

O cenário literário que envolve polímeros à base de ácido succínico é amplo e complexo. Diversos estudos têm sido realizados nos últimos anos e a pesquisa parece se ramificar, tentando estudar novas e diferentes formas de explorar os possíveis e rentáveis produtos que podem ser a base da química verde no futuro. Porém, enquanto este futuro não se torna realidade, muitos estudos ainda devem ser realizados para entender de forma consistente as propriedades dos polímeros. Isso pode ser observado pelo fato de que, com base na revisão bibliográfica realizada, não foi possível encontrar referências suficientes para o estudo de todos os polímeros propostos. E mesmo quando a referência era encontrada, não continha todas as informações desejadas ou a base da pesquisa era diferente e impedia a comparação sistemática das informações. Isso impede que um estudo comparativo consistente das propriedades seja realizado utilizando as referências presentes na literatura.

Com relação à intensidade com a qual os polímeros são estudados, a percepção adquirida durante a revisão é a de que o PBS é o material mais pesquisado, seguido do PES. O PPS vem a seguir, com um interesse crescente nas questões relativas à biodegradabilidade e aplicações médicas. Ainda pouco estudado, porém diferente de todos os demais álcoois propostos neste estudo, cita-se o isosorbide. Ao que tudo indica, as propriedades óticas e mecânicas do isosorbide podem ser de grande utilidade para certas áreas. Por isso, a pesquisa com polímeros baseados nesse composto deve

umentar, à medida que disponibilidade deste monômero avance em quantidade e qualidade. Já no que se refere ao segundo grupo de álcoois (1,2 e 1,3-butanodiol, 1,2-propanodiol, e dietilenoglicol), não foi possível encontrar referências bibliográficas consistentes para todos eles. A dificuldade se baseia no fato de que este trabalho analisa as propriedades de polímeros formados unicamente por ácido succínico e o álcool em questão. Na literatura, a maior parte dos trabalhos disponíveis trata destes monômeros como aditivos para alterar ou manipular algum tipo de propriedade do produto final desejado.

Sobre a síntese dos polímeros, a literatura mostra que a reação em duas etapas é bem aceita e largamente utilizada nas pesquisas realizadas porque apresenta bons resultados. Devido a isso, o presente trabalho seguiu esta mesma lógica para a produção dos materiais. O mesmo pode ser dito do uso da atmosfera inerte na primeira etapa e pressão reduzida na segunda, apesar das referências não informarem a vazão de nitrogênio aplicada nas reações. Também foi possível verificar que catalisadores à base de metais, mais especificamente titânio, são muito utilizados devido à alta reatividade. Porém, neste caso o trabalho seguiu uma rota diferente da usualmente utilizada, como discutido nas próximas seções.

Outro fator importante é o tempo de reação, que parece mudar de um trabalho para outro sem nenhum padrão aparente. O mesmo pode ser dito de forma aproximada para a temperatura. Apesar de cada trabalho apresentar um valor diferente, pôde ser observado de forma geral que a temperatura da segunda etapa é maior que a da primeira. Novamente, foi seguida no presente trabalho uma tendência um pouco diferente da literatura, mantendo-se as temperaturas iguais para ambas as etapas. Tanto o tempo como a temperatura utilizados nesta pesquisa, além das outras condições de reação, foram determinados com base em testes iniciais realizados com os álcoois 1,4-butanodiol e etileno glicol. Além disso, muitos trabalhos descrevem a utilização de solventes para a retirada do polímero formado do reator. Isso é compreensível, visto que normalmente a reação é realizada em balões de fundo redondo e o produto final é sólido. Porém, considerando o caráter sustentável desta pesquisa, este trabalho utilizou outra solução que será explicada nas próximas seções.

Finalmente, foi possível verificar que algumas propriedades são analisadas normalmente na maior parte das pesquisas, enquanto outras raramente aparecem. Temperaturas de transição e estabilidade térmica pertencem ao primeiro grupo,

enquanto a análise de cor pertence ao segundo. É muito raro um trabalho incluir a análise de cor na lista de propriedades estudadas, e isso pode ser observado nos trabalhos listados na revisão apresentada. E é exatamente por isso que este estudo incluiu a verificação da cor de todos os polímeros produzidos. A mesma restrição se aplica à viscosidade e ao comportamento reológico dos polímeros. A análise de cor foi aplicada a todos os materiais, enquanto a reologia foi analisada somente nos materiais líquidos, fornecendo resultados interessantes e importantes, visto que os polímeros desse tipo são pouco estudados e possuem poucas referências disponíveis.

Capítulo III

Materiais e Métodos

A apresentação da metodologia usada para conduzir o presente trabalho será dividida em três partes: o aparato experimental, a polimerização e a caracterização dos resultados obtidos. A primeira etapa inclui a apresentação das unidades operacionais que foram usadas para realizar os experimentos, considerando as alterações que foram efetuadas ao longo do processo. A segunda parte destaca as condições experimentais e as variáveis avaliadas no processo. Já a etapa de caracterização dos resultados aborda os equipamentos e técnicas que foram utilizados para determinar as propriedades dos polímeros resultantes da etapa anterior.

3.1 Materiais

Ao longo do presente trabalho, vários materiais químicos foram utilizados nas reações ou nas etapas de caracterização das amostras. Os insumos químicos utilizados, assim como sua pureza e fabricante (ou fornecedor), estão listados a seguir: (É importante citar que nenhuma etapa adicional de purificação foi efetuada nos materiais listados).

- Ácido succínico 99 % - Sigma Aldrich / Vetec
- Etilenoglicol 99 % - Sigma Aldrich / Vetec
- 1,3-Propanodiol 98 % - Sigma Aldrich / Vetec
- 1,4-Butanodiol 99 % - Sigma Aldrich / Vetec
- Isosorbide 98 % - Oregon Labware
- 1,2-Propanodiol 99,5% - Sigma Aldrich / Vetec
- 1,2-Butanodiol 98 % - Sigma Aldrich / Vetec
- 1,3-butanodiol 99,5 % - Sigma Aldrich / Vetec
- Dietilenoglicol 99 % - Sigma Aldrich / Vetec
- Hexafluoroisopropanol (HFIP) 99 % - Apollo Scientific

- Trióxido de Antimônio (Sb_2O_3) 99,5 % - Sigma Aldrich / Vetec
- Ácido 2,5-dihidroxibenzóico (DHB) - Bruker Corporation
- Nitrogênio líquido - Linde AG
- Nitrogênio gasoso 99% - Air Products

3.2 Aparato experimental

Durante a pesquisa, foram utilizados dois aparatos experimentais para a realização das reações: unidades 1 e 2. A diferença entre as duas unidades diz respeito à inclusão de alguns equipamentos na unidade 2 visando ao aperfeiçoamento do processo de síntese dos polímeros. Como o aspecto visual de ambas as unidades é semelhante, na Figura 3.1 é possível observar a estrutura da unidade 2. De forma geral, todos os materiais e equipamentos aplicados na montagem das duas unidades de operação podem ser facilmente adquiridos e estão listados a seguir:

- condensador de tubo reto de 30 cm
- balão de duas bocas com fundo redondo de 50 ml
- Dean Stark
- tubo conector de duas juntas
- válvula em “T”
- trap
- barra magnética (“peixinho”)
- vacuômetro FSA62/01 RET $\frac{1}{4}$ 760 mmHg
- banho de silicone em um recipiente de vidro pirex
- rotâmetro de Modelo 1900 da empresa AppliTech
- bomba de vácuo da empresa MS Mistura Modelo MSM 12E
- controlador de tensão (Variac) da empresa Itest
- placa de aquecimento da empresa PreciLabo modelo Haake C35P
- banho térmico da empresa IKA modelo C-Maq HS 7
- mangueiras, suportes e garras metálicas como acessório de apoio do aparato experimental



Figura 3.1 – (a) Aparato experimental, (b) Rotômetro, (c) Bomba de vácuo, (d) Banho térmico, (e) Controlador de tensão.

3.2.1 Unidade 1

No momento inicial do estudo, era necessário verificar se os polímeros poderiam ser obtidos nas condições propostas. Para isso, foi montada a unidade 1 e nela foram realizados testes iniciais. Estes testes foram executados somente com os alcoóis 1,4-butanodiol e etilenoglicol. Para a verificação dos resultados, dois fatores foram avaliados, considerando os polímeros produzidos a partir dos dois alcoóis citados: o percentual de recolhimento dos subprodutos da reação e o aspecto visual das amostras. Com base nesses fatores, o passo seguinte da pesquisa foi definido. É preciso informar que nesta unidade experimental o condensador foi utilizado com água na temperatura ambiente em todas as reações. A estrutura da unidade 1 pode ser vista de forma básica na Figura 3.2.

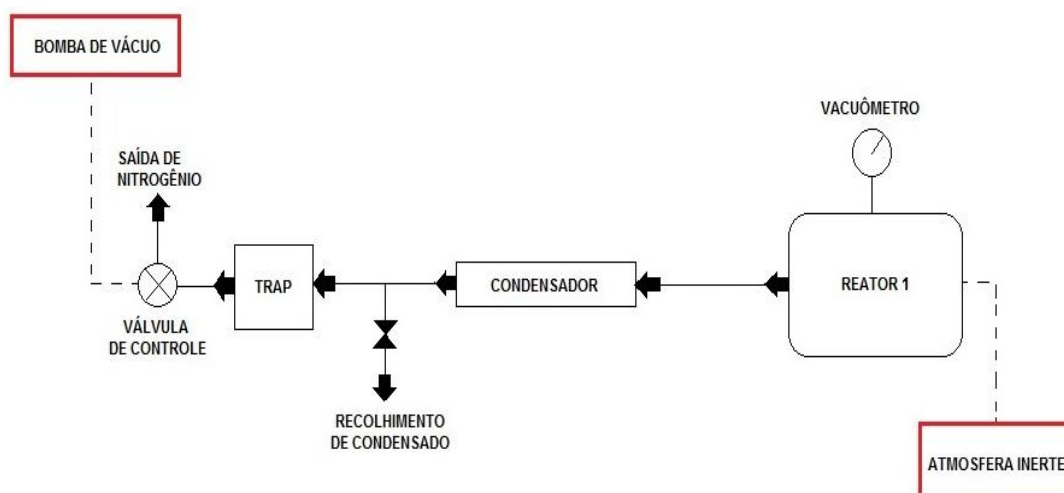


Figura 3.2 – Diagrama esquemática da Unidade 1

3.2.2 Unidade 2

Esta unidade surgiu a partir de uma ineficiência observada na unidade 1, durante sua operação. Foi verificado que os subprodutos da reação, na forma de vapor, voltavam à forma líquida antes de chegar ao condensador, ficando aderidos na superfície interna do tubo como gotículas. Essas gotículas se acumulavam até o momento de escorrerem. Devido a isso, retornavam ao meio reacional, para em seguida se vaporizarem novamente. Este ciclo se repetia constantemente durante a reação e, além de prolongar o tempo de síntese, muitas vezes impedia o recolhimento dos condensados. Isso pode ser observado na Figura 3.3. Como solução alternativa, além de isolar termicamente o tubo que conecta o reator ao condensador, foi inserida uma resistência elétrica para mantê-lo aquecido durante a passagem dos vapores provenientes da reação.



Figura 3.3 – Retorno de condensados ao meio reacional.

Para a inserção da resistência elétrica, foi utilizado um fio de níquel-cromo de 0,6 mm colocado dentro de miçangas de porcelana de 2,5 mm de diâmetro externo e 1 mm de diâmetro interno, formando algo parecido com um colar. Este “colar” foi colocado em volta do tubo conector no formato de um espiral. Em seguida, foram utilizados fibra de vidro e teflon para criar o envoltório da estrutura. Como última etapa, uma camada de papel alumínio foi inserida. Toda essa conformação, além de aquecer o tubo de vidro, serviu como isolamento térmico do ambiente. O resultado final pode ser visto na Figura 3.4.

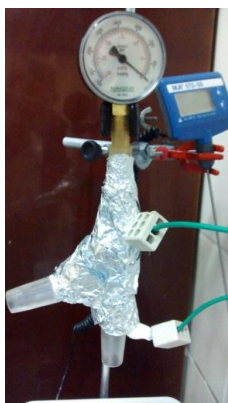


Figura 3.4 – Tubo conector com resistência elétrica e isolamento térmico.

A ativação da resistência elétrica foi efetivada a partir da conexão do fio de níquel-cromo ao controlador de tensão (Variac). A diferença de potencial colocada foi de 17,5 V, definida experimentalmente. Contudo, foi realizada uma verificação teórica da validade deste parâmetro utilizando a Equação 3.1. Este cálculo possibilita a determinação da temperatura da resistência a partir do valor de corrente elétrica que passa pelo fio, após o aquecimento do mesmo. A temperatura ambiente em que o experimento foi realizado era de 23 °C.

$$Rt^2 = Rt^1.(1 + at.Dt) \quad (3.1)$$

onde Rt^2 é a resistência aquecida à temperatura t^2 °C, Rt^1 é a resistência inicial à temperatura ambiente, at é o coeficiente de variação térmica da resistência do material à temperatura ambiente, igual a valor de 0,00017 para o NiCr (DAWES, 1981), e Dt é a variação da temperatura. Os valores de Rt^1 e Rt^2 podem ser obtidos pelas Equações 3.2 e 3.3.

$$Rt^1 = \frac{V}{i_1} \quad (3.2)$$

$$Rt^2 = \frac{V}{i_2} \quad (3.3)$$

onde V é a tensão, igual a 17,5 V, i_1 é a corrente medida na temperatura ambiente no valor de 1,97 A, e i_2 é a corrente de 1,86 A, medida após o tempo de aquecimento da

resistência, que era 30 min. Com os parâmetros informados, a variação da temperatura (Dt) pôde ser determinada usando a Equação 3.1. A partir desse valor, a Equação 3.4 possibilitou calcular a temperatura da resistência aquecida a 370 °C, aproximadamente. É importante lembrar que esta é a temperatura em que o fio de níquel-cromo se encontra. O calor deve ser transferido através da porcelana (miçanga) e do vidro para o ambiente em que passam os subprodutos vaporizados da reação. Porém, mesmo que a transferência de calor não seja eficiente, a temperatura final desejada, no valor de 175 °C, é bem menor do que aquela fornecida pela resistência.

$$Dt = T_2 - T_{ambiente} \quad (3.4)$$

Além da resistência elétrica, também foi colocado um banho térmico para manter a temperatura do condensador em torno de 6 °C. A produtividade do experimento é baixa porque o número de reações e o tempo de cada reação são relativamente longos. Com o objetivo de amenizar este problema, além das alterações mencionadas anteriormente, a unidade 2 foi montada como uma duplicação da unidade 1, permitindo dobrar o esforço experimental. Para isso, a bomba, o banho térmico e a resistência elétrica foram conectados em paralelo aos dois reatores do sistema. A descrição desse sistema pode ser vista na Figura 3.5.

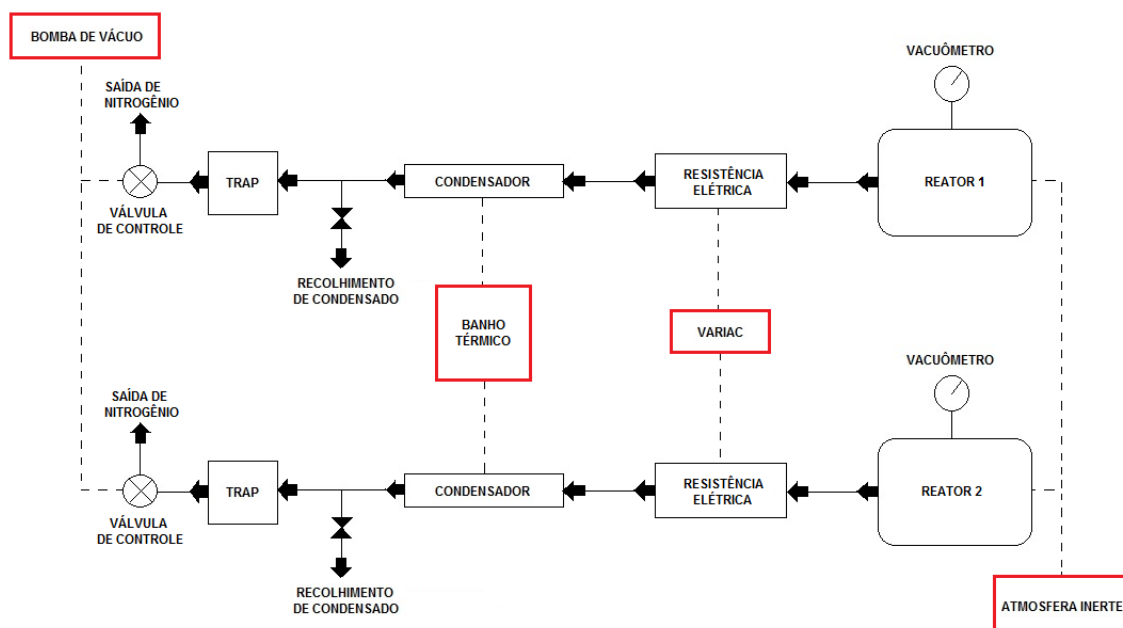


Figura 3.5 – Diagrama esquemático da Unidade 2

3.3 Polimerização

Nesta parte do trabalho foram descritas as etapas e informações relativas ao sistema de polimerização, incluindo: o tipo de processo que envolve as reações, as variáveis avaliadas ao longo das análises dos resultados, a rota reacional determinada para produzir as resinas e as condições propostas e aplicadas para cada uma das polimerizações.

3.3.1 O processo

Todas as reações foram realizadas em massa. Neste caso, os componentes devem ser mutuamente solúveis entre si. Com o decorrer da reação, ocorre a formação de polímero, que pode ou não ser solúvel no meio. Caso seja solúvel, o produto final é uma solução do polímero no solvente. Caso o polímero seja insolúvel no solvente, ocorre a polimerização em lama ou com precipitação. Neste caso o polímero é separado, seco, granulado e utilizado (CANEVAROLO, 2002). Como na temperatura de reação o ácido succínico é solúvel em todos os reagentes, foi possível realizar as reações sem a utilização de um solvente. Essa é uma das principais vantagens da utilização do ácido succínico, no que diz respeito à sustentabilidade e aos princípios “Química Verde” (PRADO, 2003). Sendo assim, como não foi utilizado solvente, as polimerizações foram conduzidas em massa.

3.3.2 Variáveis avaliadas

As reações de polimerização foram realizadas considerando três variáveis: a proporção molar entre os reagentes principais, as etapas reacionais aplicadas e a variação do tipo de álcool utilizado como reagente para reagir com o ácido succínico. Sobre a proporção entre os reagentes, a quantidade molar de grupos OH (álcool) foi variada em quatro proporções diferentes em relação ao grupamento COOH (ácido): 2-1, 3-2, 4-3 e 1-1. Essas condições foram escolhidas por permitirem a variação das condições teóricas necessárias para conduzir a esterificação direta (1-1) e o consumo total do diácido sem excesso de álcool (2-1). Já com relação às etapas reacionais, a esterificação e a transesterificação representaram a base das reações e serão abordadas na seção seguinte. Por último, a variação do tipo de álcool para reagir com o ácido succínico gerou oito tipos diferentes de famílias de polímero. Para cada uma delas foi

determinada uma sigla, com o objetivo de identificar as amostras produzidas. Estas siglas foram padronizadas como mostrado na Tabela 3.1, sendo utilizadas ao longo de todo o presente trabalho.

Tabela 3.1 – Siglas das famílias de polímeros formados

Ácido	+	Álcool	→	Poliéster
Ácido succínico		Etilenoglicol		PES
		Dietilenoglicol		PDES
		1,2-Propanodiol		12PPS
		1,3-Propanodiol		PPS
		1,2-Butanodiol		12PBS
		1,3-Butanodiol		13PBS
		1,4-Butanodiol		PBS
		Isosorbide		PIS

3.3.3 Rota reacional

A reação de polimerização proposta se baseia em duas etapas: a etapa de esterificação, seguida da etapa de transesterificação. Neste caso, duas situações são previstas: produção de polímeros somente com a etapa de esterificação e produção de polímeros com a etapa de esterificação seguida da etapa de transesterificação. As duas etapas podem ser vistas de forma generalizada na Figura 3.6.

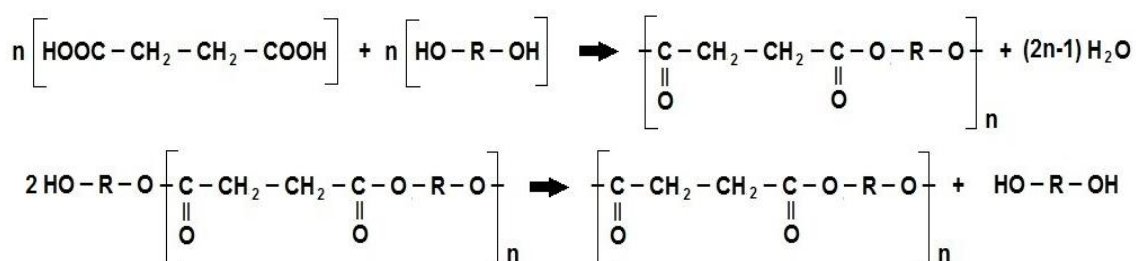


Figura 3.6 – Descrição esquemática das etapas de (a) Esterificação e (b) Transesterificação

Na etapa de esterificação ocorre a formação de água, que deve ser retirada do meio reacional para não prejudicar a polimerização, já que desloca o equilíbrio na direção dos reagentes. O mesmo deve ser feito com o excesso de álcool, caso ele exista. Caso a remoção de subprodutos possa ser realizada com sucesso, o polímero formado

pode apresentar massa molar significativamente alta. Porém, é possível continuar a polimerização realizando a etapa de transesterificação. Nesta situação, as moléculas resultantes da esterificação e que apresentem grupamentos OH na extremidade (lembra-se que a carga inicial contém excesso de álcool) podem reagir entre si com auxílio de um catalisador, produzindo moléculas de álcool que também devem ser retiradas do meio reacional. A Figura 3.7 representa os grupamentos “R” apresentados na Figura 3.6 que variam de acordo com o tipo de álcool escolhido para a polimerização.

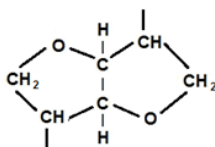
R	POLÍMERO	R	POLÍMERO
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	PES	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	PPS
$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	12PPS	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	PBS
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}_2}-$	13PBS	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	PDES
$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}-$	12PBS		PIS

Figura 3.7 – Grupamentos “R” nas diferentes famílias de polímero analisadas, de acordo com a Tabela 3.1 e a Figura 3.6

3.3.4 Condições propostas

Todas as reações seguiram as condições padrões que foram listadas na Tabela 3.2. Essas condições foram definidas por analogia às condições necessárias à produção de poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) (PEF), que constitui um parâmetro de comparação importante na área de polímeros sustentáveis (GOMES, 2013). O acompanhamento das reações foi feito recolhendo o condensado formado a cada 30 min. O tempo de reação de 6 horas para cada etapa foi validado experimentalmente como suficiente com base neste acompanhamento. Para todos os polímeros produzidos, após este período não foi possível recolher mais nenhuma quantidade significativa de subproduto da reação, motivo pelo qual a síntese foi finalizada e o tempo final foi determinado. Além disso, é importante citar que nitrogênio gasoso foi utilizado somente na etapa de esterificação, já que na etapa de transesterificação o controle da vazão da bomba de vácuo foi feito com o auxílio de uma válvula em “T”, como apresentado anteriormente na descrição do aparato experimental.

Tabela 3.2 – Condições padrões de reação

Temperatura	175°C em ambas as etapas
Catalisador	0,26% Sb ₂ O ₃ (trióxido de antimônio) na etapa de transesterificação
Tempo de reação	6 horas por etapa
Vazão de nitrogênio gasoso (N ₂)	330 ml/min na etapa de esterificação
Pressão na transesterificação	Queda gradual até atingir o vácuo absoluto

Como mencionado previamente, muitos trabalhos na literatura utilizam catalisador à base de titânio na etapa de transesterificação, devido à alta reatividade. Isso pôde ser comprovado pelo trabalho de FERREIRA *et al* (2014), em que foi verificado que o uso de trióxido de antimônio causou um aumento de 26 % na massa molar ponderal média do polímero na etapa de transesterificação, enquanto que o uso do tetrabutóxido de titânio (Ti(OBu)₄) aumentou o Mw em 33 %. Porém, com base nas características de cada catalisador, na disponibilidade e no formato da metodologia aplicada, optou-se pelo uso do composto a base de trióxido de antimônio (Sb₂O₃). Além deste último apresentar um custo menor, de acordo com DIAZ (2014), apesar dos compostos de titânio serem largamente aplicados devido à alta atividade catalítica, precauções adicionais devem ser tomadas para evitar que esses catalisadores causem reações de degradação durante a polimerização. Além disso, o fato do trióxido de antimônio possuir o aspecto de um pó fino permite que ele seja inserido na reação na forma de uma lama catalítica fluida e homogênea. Para cada um dos álcoois propostos neste estudo, foi criada uma solução em suspensão, contendo 2 % em massa de antimônio (Sb) em álcool. Esta solução era então inserida no início da segunda etapa em uma quantidade que visava a preparar um meio reacional contendo 0,26 % de antimônio em relação à massa de ácido succínico inicialmente inserida no reator. Essa metodologia foi testada com o catalisador à base de tetrabutóxido de titânio e falhou. O fato deste catalisador ser líquido e apresentar alta reatividade impediu que a solução pudesse ser criada. A inserção direta do catalisador no meio reacional também não pôde ser efetivada de forma adequada.

Outro aspecto importante do processo de polimerização é a retirada do polímero do reator. Muitas vezes essa operação não constitui um procedimento simples, visto que o equipamento geralmente utilizado como reator é um balão de fundo redondo, sendo que o polímero formado normalmente é sólido ou é um líquido altamente viscoso. Por

essa razão, muitos trabalhos utilizam solventes para retirar o polímero do aparato experimental. TACHIBANA (2010), por exemplo, descreve que o material sólido obtido foi dissolvido em clorofórmio e em seguida misturado a metanol. O precipitado foi então filtrado e seco sob vácuo à 80 °C. Entretanto, para evitar o uso de solventes e simplificar o processo (eliminar etapas e tornar o método de trabalho mais simples), foi utilizado nitrogênio líquido para remover o polímero do balão. Após a inserção do nitrogênio líquido no reator, o polímero se tornava rígido e frágil, podendo ser quebrado com auxílio de um utensílio de metal. Deve ficar claro que no ambiente industrial essa operação é inviável e que técnicas mais elaboradas de remoção do material deverão ser desenvolvidas, como a remoção a quente, seguida de peletização (formação de pequenas unidades ou grânulos).

Finalmente, é importante enfatizar que os ambientes reacionais foram mantidos sob atmosfera de nitrogênio ou vácuo. A vazão constante de nitrogênio e a pressão reduzida foram utilizados para a remoção dos subprodutos da esterificação e transesterificação, respectivamente. Essa operação é necessária porque as polimerizações de policondensação são reações de equilíbrio. Para obter produtos de massa molar alta, o equilíbrio deve ser continuamente alterado em direção à formação de polímero. Isso pode ser feito por meio da remoção dos subprodutos da reação (ODIAN, 2004).

3.4 Caracterização

A caracterização dos polímeros sintetizados foi realizada utilizando diferentes técnicas e equipamentos, como cromatografia de permeação em gel (GPC), difratometria de raios-X (DRX), infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), reologia, análise da cor dos polímeros e processo de ionização por dessorção a laser assistida por matriz – tempo de voo (MALDI TOF). É necessário informar que os polímeros gerados na unidade 1 foram fabricados com o único propósito de testar as condições de reação e a eficácia do aparato experimental. Além disso, devido à ineficiência detectada na primeira unidade, essas amostras foram consideradas inválidas para o estudo das propriedades. Em razão disso, as caracterizações listadas foram realizadas somente nos polímeros originados na unidade 2.

3.4.1 Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectrometria no infravermelho é certamente uma das mais importantes técnicas analíticas disponíveis atualmente. Uma das grandes vantagens dessa técnica é que grande parte das amostras, em praticamente qualquer estado físico, pode ser estudada. A introdução de espectrômetros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) melhorou drasticamente a qualidade dos espectros no infravermelho e minimizou o tempo necessário para obtenção de dados. A radiação infravermelha (IR) corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético situado entre as regiões do visível e micro-ondas. A porção de maior utilidade para análise e identificação de materiais está situada entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} ($2,5\ \mu\text{m}$ e $25\ \mu\text{m}$), o chamado infravermelho médio (HAACK, 2010).

Com base nas informações disponíveis no espectro de infravermelho, é possível verificar características estruturais da amostra que determinam se o polímero desejado foi devidamente produzido. Em cada amostra foram realizadas 128 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} em modo de absorbância, sob condições ambientes. O espectrofotômetro utilizado foi fornecido pela empresa Thermo Scientific, e possui um detector MCT/B Smart Orbit, modelo Nicolet 6700. A técnica utilizada foi a de reflectância difusa.

3.4.2 Cromatografia de permeação em gel (GPC)

A cromatografia de permeação em gel (GPC) é uma técnica de cromatografia líquida baseada na separação segundo o tamanho molecular, sendo amplamente utilizada para processos de purificação de tampões, remoção de substâncias radioativas de pequena massa molecular, determinação da massa molar de polímeros, entre outras aplicações (COSTA *et al*, 2013).

O princípio deste método baseia-se na separação de diferentes moléculas em solução por meio da diferença do tamanho efetivo ou volume hidrodinâmico. A separação é feita com a injeção da solução da amostra em fluxo contínuo de solvente que passa por géis rígidos altamente porosos. O fenômeno ocorre porque as moléculas com tamanhos menores entram nos poros mais facilmente, retardando o fluxo, enquanto as moléculas com volumes maiores penetram menos no gel e precisam de menor tempo de eluição para percorrer a coluna (MARTINI, 2005).

As colunas utilizadas no processo foram fabricadas pela Shodex nos modelos GPC HFIP-805, GPC-HFIP-804 e GPC-HFIP-803. Os limites de exclusão e tamanhos máximos de poro são 1×10^6 e 5×10^3 , 1×10^5 e $1,5 \times 10^3$, e 3×10^4 e 5×10^2 Å. Foi usado como padrão amostras monodispersas de poli(metacrilato de metila) (PMMA). O equipamento era composto por um forno, uma bomba isocrática e um detector refratométrico. O forno foi fabricado pela Phenomenex no modelo Thermasphere TS-430. A bomba foi fornecida pela YL Instruments no modelo YL9112. O detector foi produzido pela Viscotek no modelo VE3580. A fase móvel utilizada foi o HFIP (hexaflúor-2-isopropanol) da empresa Apollo Scientific, com pureza de 99% e na vazão constante de 1 ml/min a 40 °C. Para obter os valores de massa molar, foi construída uma curva de calibração com massas molares na faixa de 10^2 a $2,2 \times 10^6$ Da. Para processar os dados, foi utilizado o programa OminiSEC, software proprietário fornecido pela Viscotek.

3.4.3 Processo de ionização por dessorção a laser assistida por matriz – tempo de voo (MALDI TOF)

A espectroscopia de massa (MS) com ionização/dessorção a laser assistido por matriz, tempo de voo, (MALDI TOF) é um método de análise de compostos não voláteis e de elevada massa molar, muito aplicada com biomoléculas peptídicas, proteínas e oligossacarídeos (DOMINGUINI *et al*, 2014). Essa técnica foi introduzida por Koichi Tanaka e por Franz Hillenkamp no final dos anos 1980 e tem como principais vantagens para caracterização de polímeros a facilidade de análise, a velocidade de obtenção dos resultados e a alta precisão de massa molar. A análise de MALDI TOF consiste em volatilizar os compostos com feixes de laser de alta energia e avaliar as massas molares volatilizadas com auxílio de espectrometria de massas. O MALDI TOF MS permite a determinação de massa molar, distribuição de massa molar, análise de grupos terminais e dos mecanismos de polimerização das moléculas, bem como determinar as estruturas anômalas eventualmente formadas como consequência de reações paralelas durante o processo de síntese (DOMINGUINI *et al*, 2014).

A preparação das amostras a serem observadas na análise de MALDI TOF é uma etapa de extrema importância neste tipo de análise. De acordo com PASCH e SCHEPP (2003), ao contrário do que ocorre com proteínas, não existe um protocolo padrão a ser seguido para o preparo de amostras poliméricas devido à grande variedade

de materiais existentes. Porém, a maioria dos resultados de polímeros sintéticos tem sido obtida usando diversos tipos de matrizes. Uma delas é o DHB (ácido 2,5-dihidróxibenzóico). Com base nisso, foi desenvolvido um método de preparo de amostras específico para este trabalho, usando a matriz DHB. Neste método, 25 mg de DHB foram adicionados a 250 μL de água para formar a solução da matriz. Para formar a solução polimérica, 6 mg da amostra foram adicionados a 20 μL de HFIP. O sistema foi agitado até a completa solubilização do polímero. Em seguida, 80 μL de água foram adicionados a essa solução e o sistema foi novamente agitado.

Com as duas soluções prontas, ambas foram misturadas na proporção de 1:1, considerando 1 μL de cada. Da mistura resultante, foram retiradas duas gotas para serem aplicadas separadamente na placa de análise, observada na Figura 3.8. Após a secagem das amostras, a placa foi inserida no equipamento para a realização das análises. O preparo das amostras foi desenvolvido desta forma porque a matriz e todos os polímeros são solúveis em HFIP. A água desempenha um papel importante porque, além de solubilizar a matriz, permite que a solução final forme uma gota bem definida sobre a placa de análise. E essa é uma condição essencial para que a análise de MALDI TOF seja realizada. A análise de MALDI TOF foi realizada com o objetivo de obter valores relativos das massas molares das cadeias poliméricas e informações sobre a estrutura das moléculas presentes na amostra. O equipamento utilizado foi um MALDI TOF MS, do tipo Microflex, fornecido pela empresa Bruker. Cada amostra recebeu 500 tiros com o feixe de laser de atenuação. O método de aquisição de dados verificou massas molares no intervalo de 700 a 5000 g/mol. Um total de 128 análises válidas foi realizado, considerando 64 amostras.

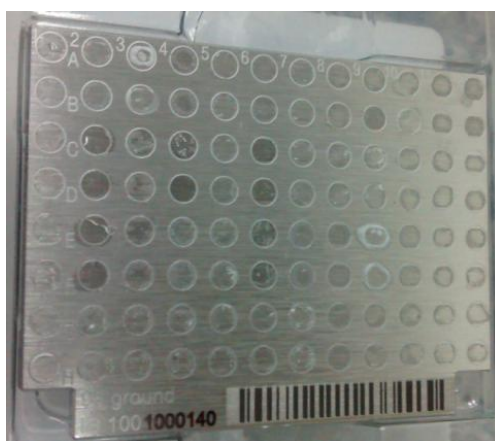


Figura 3.8 – Placa de análise usada para as análises de MALDI TOF

3.4.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Calorimetria diferencial exploratória é uma técnica muito usada para o estudo de transições térmicas de materiais. O material é colocado em um forno junto com uma amostra de referência. Durante o experimento, a temperatura do material em estudo e da amostra de referência é aumentada de maneira controlada pelo programador do forno. A taxa de aumento da temperatura pode ser a mesma para as duas amostras ou não. O fluxo de calor necessário para aquecer a referência e a amostra a cada temperatura é registrado e apresentado graficamente. Os gráficos fornecem informações sobre as transições térmicas dos materiais avaliados. A amostra de referência deve ser termicamente inerte na faixa de temperatura estudada (SANTOS, 2005).

O equipamento utilizado para a realização das análises foi um Modelo DSC 8500 da empresa Perkin-Elmer. Para a análise dos polímeros produzidos, foram pesados aproximadamente 10 mg de cada polímero produzido. A faixa de temperatura utilizada foi de -50 a 160 °C, com taxa constante de aquecimento e resfriamento no valor de 10 °C/min, sob atmosfera inerte de nitrogênio. O procedimento de referência usou como base um cadinho de alumínio vazio.

3.4.5 Difractometria de raios-X (DRX)

Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, a radiação eletromagnética interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. Dentre as vantagens da técnica de difração de raios X para a caracterização de fases, destacam-se a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos (pois o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina), a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa destas fases (ALBERS *et al*, 2002). Com base nisso, um valor percentual de cristalinidade para cada amostra pode ser calculado a partir da área dos picos do difratograma.

Para esta análise somente foram utilizados os polímeros sólidos. As amostras foram maceradas e transformadas em pó, para em seguida serem analisadas no equipamento fornecido pela empresa Rigaku, Modelo Miniflex, que usa anodo de cobre. Em cada análise o ângulo de difração foi variado de 2 a 80 °, considerando 0,05 ° por segundo e Scan Speed (velocidade de digitalização) no valor de 2. Cada uma das

amostras gerou um difratograma que foi usado como base para calcular um valor percentual que representa a cristalinidade do material. Deve ser ressaltado que este valor não pode ser definido de forma absoluta como percentual de cristalinidade, representando um índice da cristalinidade real do polímero e sendo usado exclusivamente com o propósito de comparar os polímeros entre si.

O cálculo do valor percentual de cristalinidade do polímero foi feito com o auxílio do Programa Jade 5, fornecido pela empresa Materials Data Inc (MDI). Usando este software, foi possível selecionar os picos e obter a área de cada um deles, assim como a área total do gráfico tendo como referência uma linha de base traçada no intervalo definido entre 16 e 32°. Estes limites foram determinados pelo fato de todos os polímeros apresentarem os picos mais significativos do difratograma neste intervalo. É importante citar que o método apresenta um padrão de reprodutibilidade, visto que o cálculo foi feito com base em um número limitado de picos, que apareceram de forma consistente nos resultados da análise. A Figura 3.9 apresenta um exemplo de cálculo para uma das amostras de PES.

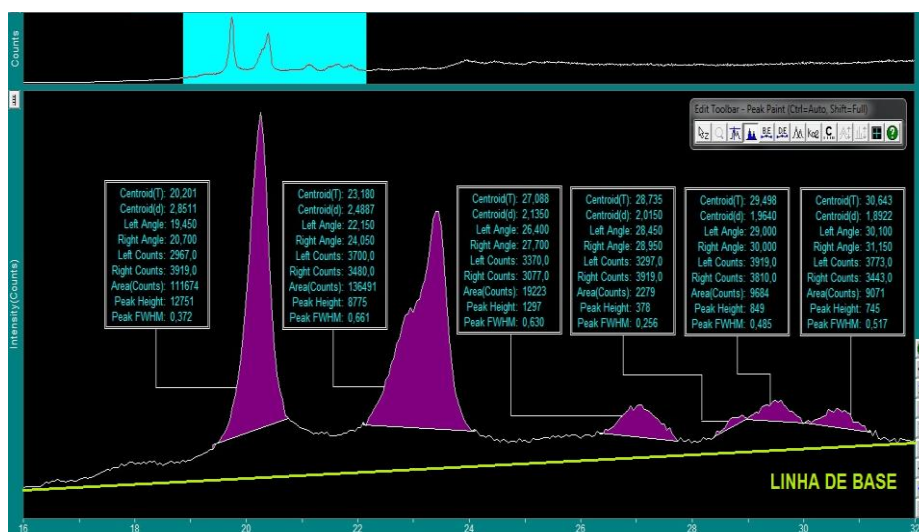


Figura 3.9 – Exemplo de cálculo do percentual representativo da cristalinidade com o software Jade 5

3.4.6 Viscosimetria

O termo reologia (do grego *rheo* = fluxo, *logos* = ciência) foi introduzido no século passado por Bingham e Crawford para identificar a parte da Físico-Química que trata da deformação dos sistemas líquidos, sólidos e semi-sólidos. A reologia abrange diferentes propriedades associadas à deformação da matéria, entre as quais a

extrussibilidade, a compressibilidade, a ductibilidade, a espalhabilidade, a elasticidade, a fluidez e a viscosidade (NETZ e ORTEGA, 2005).

Os testes foram realizados com o objetivo de obter o comportamento reológico e os valores relativos à viscosidade dos materiais poliméricos líquidos na temperatura ambiente (25 °C) e a 100 °C. Em cada uma das condições, as amostras foram submetidas a uma tensão de cisalhamento de 0 a 500 s⁻¹ (“ida”) e 500 a 0 s⁻¹ (“volta”), com um intervalo de 10 s e um período de duração de 5 minutos para cada etapa. A metodologia do sistema contendo “ida” e “volta” foi feita com o objetivo de identificar uma possível influência do tempo no comportamento reológico. Para conduzir as análises, foi utilizado um reômetro Modelo ARG2, da empresa Instruments LTD.

3.4.7 Análise da cor dos polímeros

No seu estado natural, muitos materiais plásticos têm uma cor amarela ou palha. Isto pode ser visto como um declínio na região de cor azul da curva de transmissão, que se localiza em torno dos 400 nm (LAMPMAN, 2003). Nesse mesmo contexto, SIPOS (2011) avaliou a cor do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) a partir da absorbância que o polímero apresentou no comprimento de onda de 400 nm. A partir destes dados, foi possível observar que o comprimento de 400 nm possui significativa relevância para a verificação da cor de materiais poliméricos. A cor constitui importante parâmetro de uso do material e pode indicar a ocorrência de degradação (SPERLING, 2006).

Para analisar a cor dos polímeros por espectrometria na Região do UV/Visível, 40 mg de cada amostra foram solubilizados em 4 ml de hexafluoroisopropanol (HFIP). As soluções foram colocadas em cubetas de quartzo com caminho ótico de 5 mm e a absorbância da solução foi avaliada no comprimento de onda de 400 nm. O equipamento utilizado foi o Espectrofotômetro UV/Vis Modelo UV1803 da empresa LabNova, tendo o solvente puro como branco ou zero da leitura. Cada teste foi realizado duas vezes para obter a confirmação dos valores registrados.

3.4.8 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica pode ser definida como um processo contínuo que envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura

(varredura de temperatura) ou do tempo a uma temperatura constante (modo isotérmico). A amostra pode ser aquecida ou resfriada, a uma velocidade selecionada, ou pode ser mantida a uma temperatura fixa. O modo mais comum de operação na análise de sistemas poliméricos é o programa de aquecimento, a velocidades na faixa de 5 a 10 °C/min. O resultado da análise, em geral, é mostrado sob a forma de um gráfico cuja abcissa contém os registros de temperatura (ou do tempo) e a ordenada contém o percentual de massa perdido ou ganho (LUCAS, SOARES e MONTEIRO, 2001).

Para obter informações relevantes sob a degradação térmica dos materiais sob atmosfera inerte, foi utilizado um equipamento fornecido pela empresa Perkin-Elmer, Modelo STA 6000. O objetivo foi obter a temperatura em que o polímero começa a perder massa a taxas apreciáveis e a temperatura em que a taxa de degradação é máxima. Para isso, todos os polímeros foram submetidos a um aquecimento de 50 a 800 °C com uma taxa de aquecimento constante de 10 °C/min.

Capítulo IV

Resultados e Discussões

A apresentação dos resultados foi dividida em duas partes: a polimerização e a caracterização. A primeira está relacionada aos aspectos da síntese das amostras. Isso envolve o aperfeiçoamento do aparato experimental e a aplicação das condições sugeridas de polimerização. Com relação à segunda parte, para cada equipamento ou técnica utilizada, os resultados ligados à caracterização foram discutidos, tendo como foco os efeitos das variáveis de análise apresentadas anteriormente: a proporção molar dos reagentes, a etapa da reação imposta na síntese e o tipo de álcool utilizado no processo.

4.1 Polimerização

4.1.1 Unidade 1

Como mencionado anteriormente, dois fatores principais foram levados em consideração na avaliação dos polímeros produzidos na unidade 1. O primeiro deles se refere ao recolhimento de subprodutos da reação, formados pela água e álcool. Como citado anteriormente, de acordo com XUO e GUO (2010), que realizaram a produção de PBS, a água formada na fase de esterificação deve ser retirada do sistema. A quantidade de água formada deve alcançar entre 85 e 90 % do valor máximo esperado (valor teórico). Caso contrário, a etapa de policondensação pode se estender por um longo período de tempo e a obtenção de um polímero com massa molar alta pode não ser atingida. O percentual recolhido durante os testes iniciais com PES e PBS ficou entre 33,01 e 57,90 %. Todos os valores podem ser observados na Tabela 4.1. Esses resultados indicaram baixas velocidades de reação ou baixa eficiência de coleta de condensado. Com base na experiência acumulada em laboratório, a segunda hipótese parecia ser mais provável.

Tabela 4.1 – Recolhimento de condensado da unidade 1 – PES e PBS

Polímero	Etapa	Proporção	Recolhimento de condensado (%)		
PES	Esterificação	2-1	47,00		
		3-2	55,38		
		4-3	47,25		
	Esterificação e Transesterificação	1-1	41,30		
		2-1	47,76		
		3-2	45,81		
		4-3	40,82		
		1-1	34,28		
		PBS	Esterificação	2-1	33,01
				3-2	47,56
4-3	46,80				
Esterificação e Transesterificação	1-1		57,74		
	2-1		42,60		
	3-2		50,43		
		4-3	42,24		
		1-1	57,90		

Considerando o excesso de álcool aplicado no início da maior parte das reações realizadas e a quantidade de álcool liberado na etapa de transesterificação, o percentual de condensado recolhido e avaliado neste trabalho parecia também conter uma mistura de água e álcool. Como pôde ser verificado, esse percentual de remoção atingiu valores significativamente baixos em todas as reações. Isso afetou diretamente o segundo fator a ser observado nas amostras: o aspecto visual. Muitas amostras apresentaram pouca consistência física, ficando semelhante a uma cera. O aspecto sólido, esperado para estes tipos de polímeros, foi verificado em situações de baixo ou nenhum excesso de álcool. Essas características foram observadas para ambos os materiais avaliados, PES e PBS, e apontavam para a inviabilidade de produzir de forma eficiente os outros tipos de polímeros na unidade 1. A imagem dos polímeros produzidos neste aparato experimental pode ser observada na Figura 4.1.



Figura 4.1 – Polímeros produzidos na unidade 1 - (A) Esterificação; (B) Esterificação e Transesterificação

4.1.2 Unidade 2

A análise dos resultados gerados na unidade 2 seguiu a mesma lógica aplicada às amostras da unidade 1 no que diz respeito aos fatores avaliados: o aspecto visual dos materiais e o percentual de recolhimento dos subprodutos da reação. Com relação ao aspecto visual, os polímeros à base de PES e PBS foram reproduzidos e todas as amostras apresentaram consistência sólida, bem diferente do formato de cera que ocorreu em alguns casos da unidade 1. Em seguida, os outros seis tipos de polímeros foram produzidos, totalizando a previsão de oito grupos de amostras a serem analisados ao longo desta pesquisa: PES, PPS, PBS, PIS, 12PPS, 12PBS, 13PBS e PDES. Considerando a aparência dos polímeros obtidos, a análise e apresentação dos resultados serão realizadas na forma de duas categorias: polímeros sólidos e polímeros líquidos. O primeiro grupo é formado pelos polímeros de PES, PPS, PBS e PIS, enquanto o segundo é formado pelas amostras de 12PPS, 12PBS, 13PBS e PDES.

Dos polímeros da primeira categoria, o grupo do PIS foi o único que apresentou amostras com aspecto visual diferente do esperado. Apesar de ser um polímero sólido, com exceção das reações realizadas na proporção 1-1, as amostras produzidas apresentaram uma consistência pastosa, como pode ser observado na Figura 4.2. Essa consistência é o resultado de uma polimerização ineficiente, devido a uma falha na retirada do excesso de álcool inserido no início da reação. Essa falha ocorreu devido ao fato do isosorbide ser o único álcool sólido à temperatura ambiente, apresentando a forma de cristais amarelados. O fato deste reagente ser sólido impediu que ele fosse removido do reator da mesma forma que os demais alcoóis. Assim, o excesso de reagente prejudicou a reação e impediu o crescimento das cadeias dos polímeros, gerando a obtenção de produtos com aspecto pastoso, ao invés de polímeros sólidos. A cor amarela também indica a ocorrência de degradação, previamente relatado em outros trabalhos da literatura (como exemplo, NOORDOVER *et al*, 2006). Já a categoria dos polímeros líquidos foi produzida sem falhas na polimerização e o aspecto viscoso é resultado de características estruturais que serão descritas ao logo deste trabalho. A imagem dos polímeros líquidos está reunida na Figura 4.3.

Analisando o percentual de recolhimento de condensado das amostras, três dados devem ser observados nas Tabelas 4.2 e 4.3: os baixos índices de coleta registrados em algumas situações, os percentuais acima de 100 %, e a obtenção de uma margem de erro distinta para cada tipo de polímero. Os baixos valores de retirada do condensado podem ser destacados nos polímeros à base de PIS e PDES. O primeiro caso já foi discutido e apresenta valores extremamente baixos, como é o caso da proporção 2-1, que recolheu somente 13,48 % do total teórico na etapa de esterificação. Já no caso do PDES, para a mesma proporção 2-1 recolheu-se somente 62,36 % do condensado previsto na primeira etapa. No entanto, neste caso o baixo recolhimento está ligado ao fato do dietilenoglicol ser o álcool mais difícil de ser removido, já que sua pressão de vapor na temperatura de reação é igual a 88 mmHg, a menor em comparação com a dos demais reagentes líquidos. O 1,4-butanodiol, que possui a segunda menor pressão de vapor (135 mmHg), também apresentou baixo percentual de recolhimento; porém, isso só aconteceu na proporção 2-1 na etapa de esterificação. É importante enfatizar que o baixo teor de recolhimento não significa necessariamente que não ocorreu a reação, dado que parte do material vaporizado pode permanecer aderido nas paredes internas do sistema de reação.

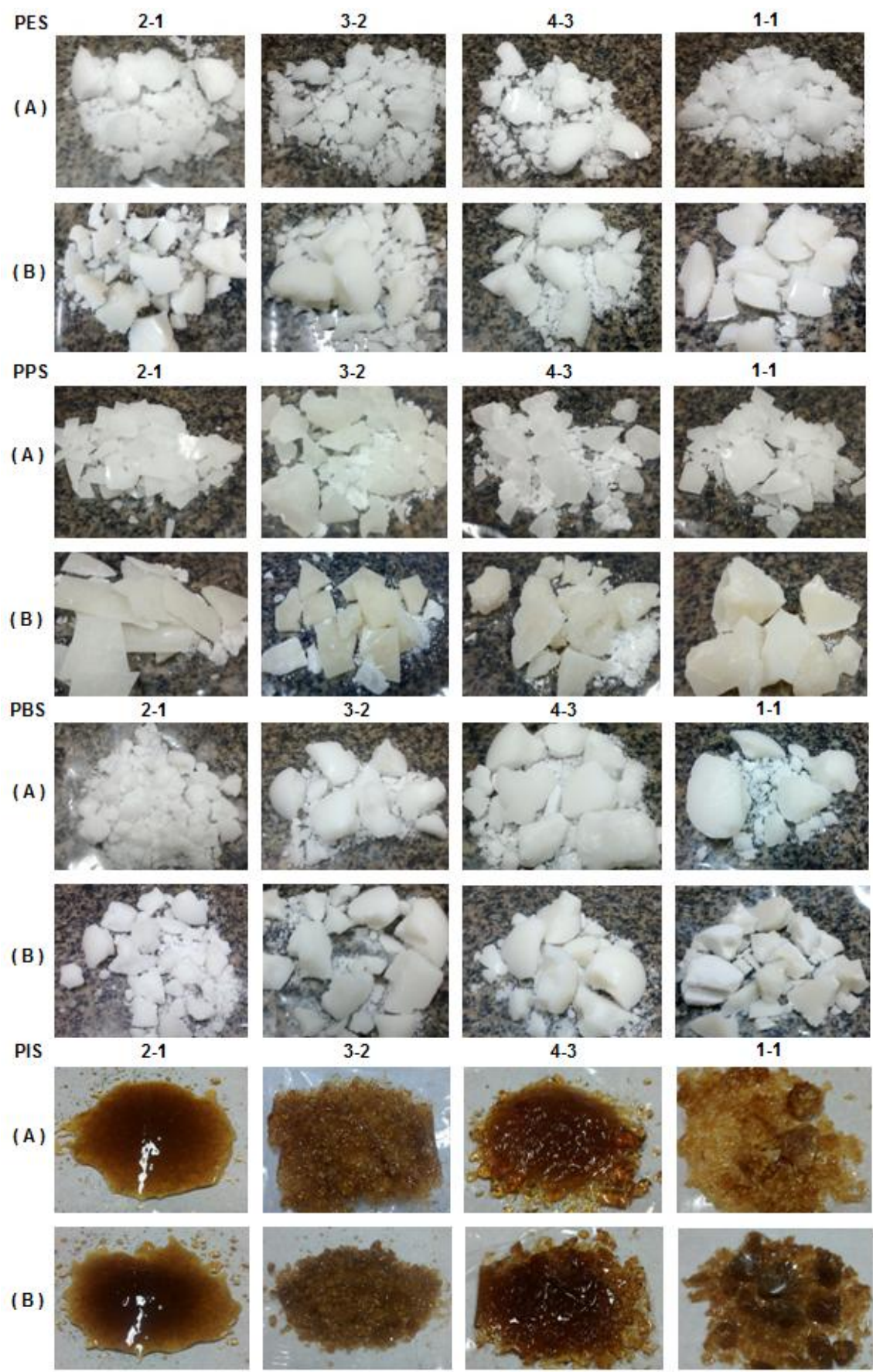


Figura 4.2 – Polímeros produzidos na unidade 2 - PES, PPS, PBS e PIS – (A) Esterificação; (B) Esterificação e Transesterificação

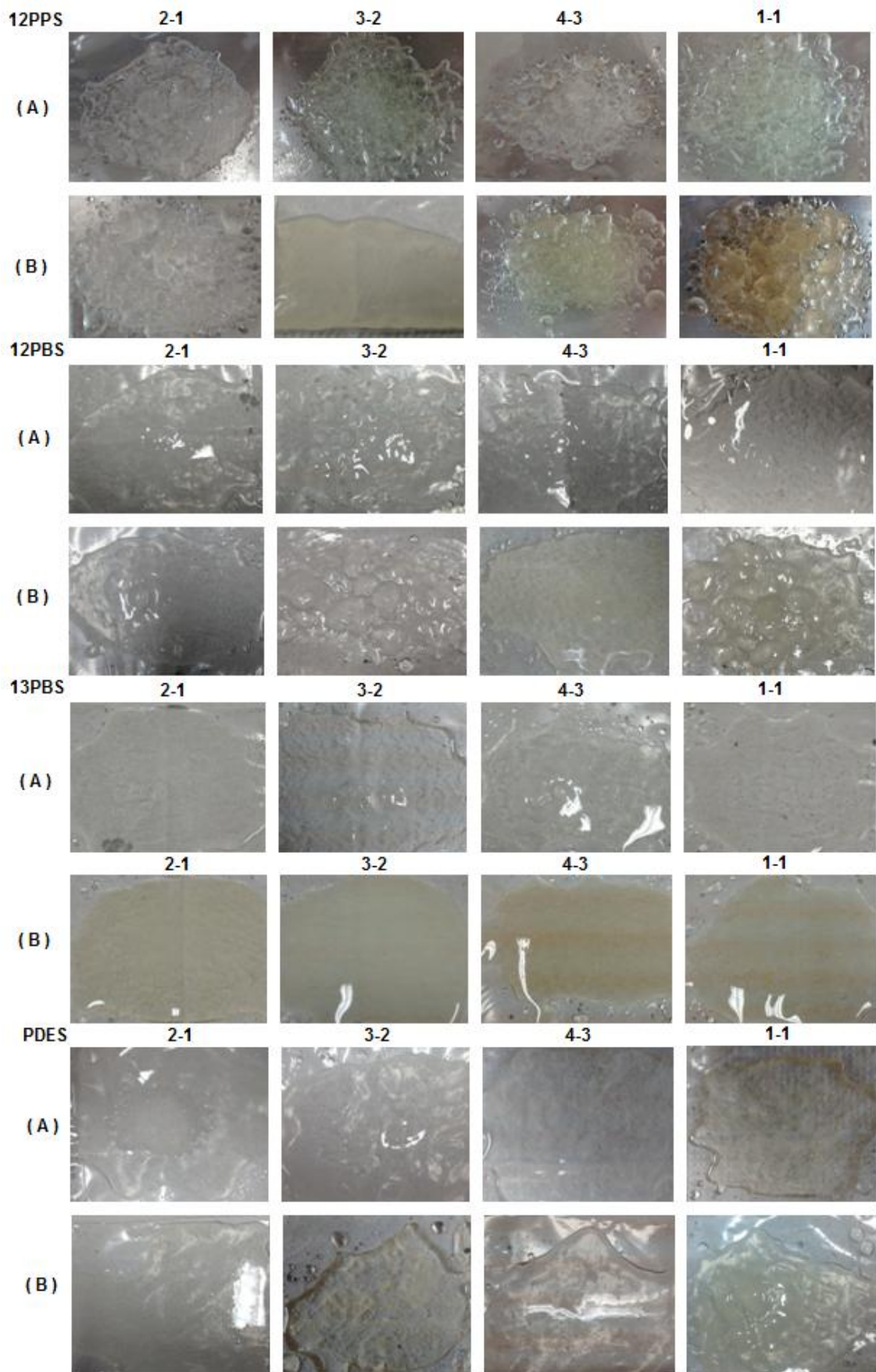


Figura 4.3 – Polímeros produzidos na unidade 2 – 12PPS, 12PBS, 13PBS e PDES – (A) Esterificação; (B) Esterificação e Transesterificação

O fato de que em alguns casos foi registrado um percentual de recolhimento acima de 100 % se deve à remoção de álcool do ambiente reacional. O cálculo do percentual de recolhimento foi feito com base no valor teórico de água e álcool a ser removido do sistema, de modo que qualquer quantidade de álcool removida do reator em uma reação de proporção 1-1 pode gerar uma retirada acima de 100 %. As tabelas 4.2 e 4.3 também apresentam uma margem de erro para a coleta de condensado, determinada de forma específica para cada grupo de amostras. Em uma situação ideal, cada reação deveria ter sido realizada mais de uma vez para que o cálculo da margem de erro do percentual de recolhimento pudesse ser efetuado de maneira convencional. Porém, como isso seria inviável, considerando o número de reações propostas e o tempo de duração previsto para cada uma delas, a obtenção da margem de erro foi atingida de outra forma.

Para descrever o método de obtenção da margem de erro, é necessário observar o sistema reacional utilizado. Neste caso, é possível considerar que a única massa que sai do reator está na forma de vapor, para depois ser condensada e recolhida. Sendo assim, para a realização de um balanço de massa de toda a reação, o valor de entrada seria formado pelo ácido e pelo álcool, enquanto o valor de saída seria composto pelo polímero formado e pelo subproduto condensado. Quando essas massas fossem comparadas, em uma situação perfeita, elas deveriam ser iguais. Isso não acontece na realidade. Em todas as reações realizadas, o balanço de massa não se comporta de maneira perfeita. Essa falha no balanço ocorre porque, em uma situação real, não é possível recolher toda a massa de condensados formada. Um exemplo disso são as gotículas que ficam presas na superfície interna da estrutura de vidro, seja do condensador ou de outra parte do equipamento. Além disso, parte do volátil é inevitavelmente arrastada pelo gás. A diferença de massa verificada no balanço foi transformada em uma falha percentual, considerando a massa total de entrada no sistema. Esse cálculo foi efetivado para cada amostra. A margem de erro descrita nas tabelas é a média deste erro em cada um dos grupos de polímeros. Isso significa dizer que o percentual médio de falha no balanço de massa foi adotado para representar a margem de erro do percentual de recolhimento.

Tabela 4.2 – Recolhimento de condensado na unidade 2 – PES, PPS, PBS e PIS

Polímero	Etapa	Proporção	Recolhimento de condensado (%)	Margem de erro (%)			
PES	Esterificação	2-1	86,62	6,00			
		3-2	89,90				
		4-3	88,54				
		1-1	103,1				
	Esterificação e Transesterificação	2-1	92,94				
		3-2	87,41				
		4-3	81,99				
		1-1	85,17				
		PPS	Esterificação		2-1	85,45	5,00
					3-2	84,27	
4-3	82,45						
Esterificação e Transesterificação	1-1		90,55				
	2-1		85,17				
	3-2		81,43				
PBS	Esterificação	4-3	81,69	5,00			
		1-1	79,74				
		2-1	63,99				
		3-2	80,59				
	Esterificação e Transesterificação	4-3	79,09				
		1-1	95,00				
		2-1	81,56				
		3-2	81,02				
PIS	Esterificação	4-3	75,40	5,00			
		1-1	82,15				
		2-1	13,48				
		3-2	28,82				
	Esterificação e Transesterificação	4-3	38,69				
		1-1	65,99				
		2-1	17,75				
		3-2	29,71				
Esterificação e Transesterificação	4-3	34,56					
	1-1	52,36					

Tabela 4.3 – Recolhimento de condensado na unidade 2 – 12PPS, 12PBS, 13PBS e PDES

Polímero	Etapa	Proporção	Recolhimento de condensado (%)	Margem de erro (%)			
12PPS	Esterificação	2-1	85,76	8,00			
		3-2	84,73				
		4-3	89,50				
	Esterificação e Transesterificação	1-1	100,00				
		2-1	90,51				
		3-2	78,58				
		4-3	77,72				
		1-1	82,63				
		12PBS	Esterificação		2-1	77,55	7,00
					3-2	83,59	
4-3	91,88						
Esterificação e Transesterificação	1-1		116,10				
	2-1		90,80				
	3-2		78,11				
	4-3		82,30				
	1-1		91,70				
	13PBS		Esterificação	2-1	78,09	6,00	
				3-2	86,39		
4-3		83,72					
Esterificação e Transesterificação		1-1	105,00				
		2-1	79,71				
		3-2	88,37				
		4-3	77,35				
		1-1	81,15				
		PDES	Esterificação	2-1	62,36		4,00
				3-2	77,71		
4-3	78,08						
Esterificação e Transesterificação	1-1		104,05				
	2-1		72,16				
	3-2		84,84				
	4-3		69,87				
	1-1		79,47				

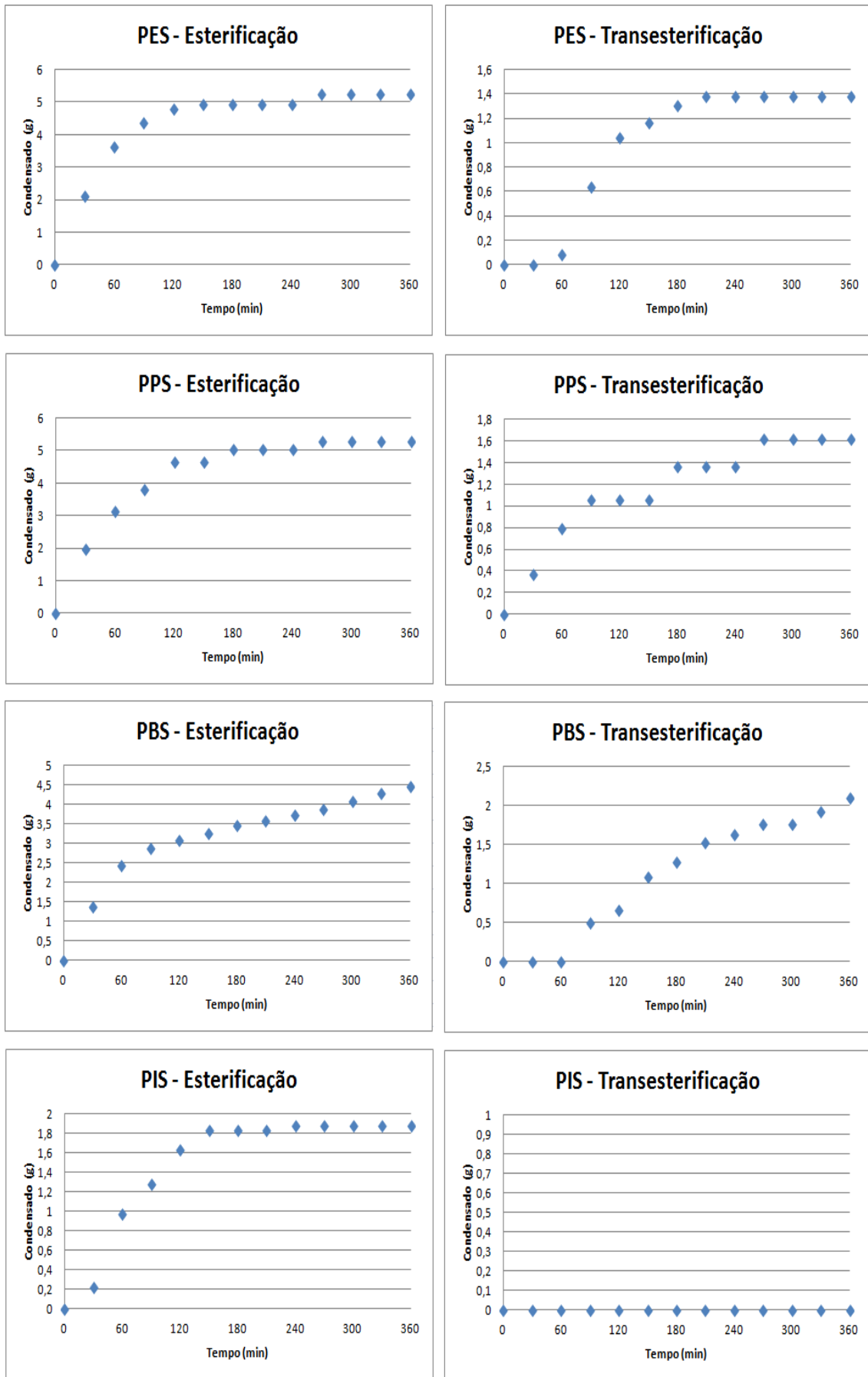


Figura 4.4 – Evolução do recolhimento de condensado para o PES, PPS, PBS e PIS nas condições 3-2.

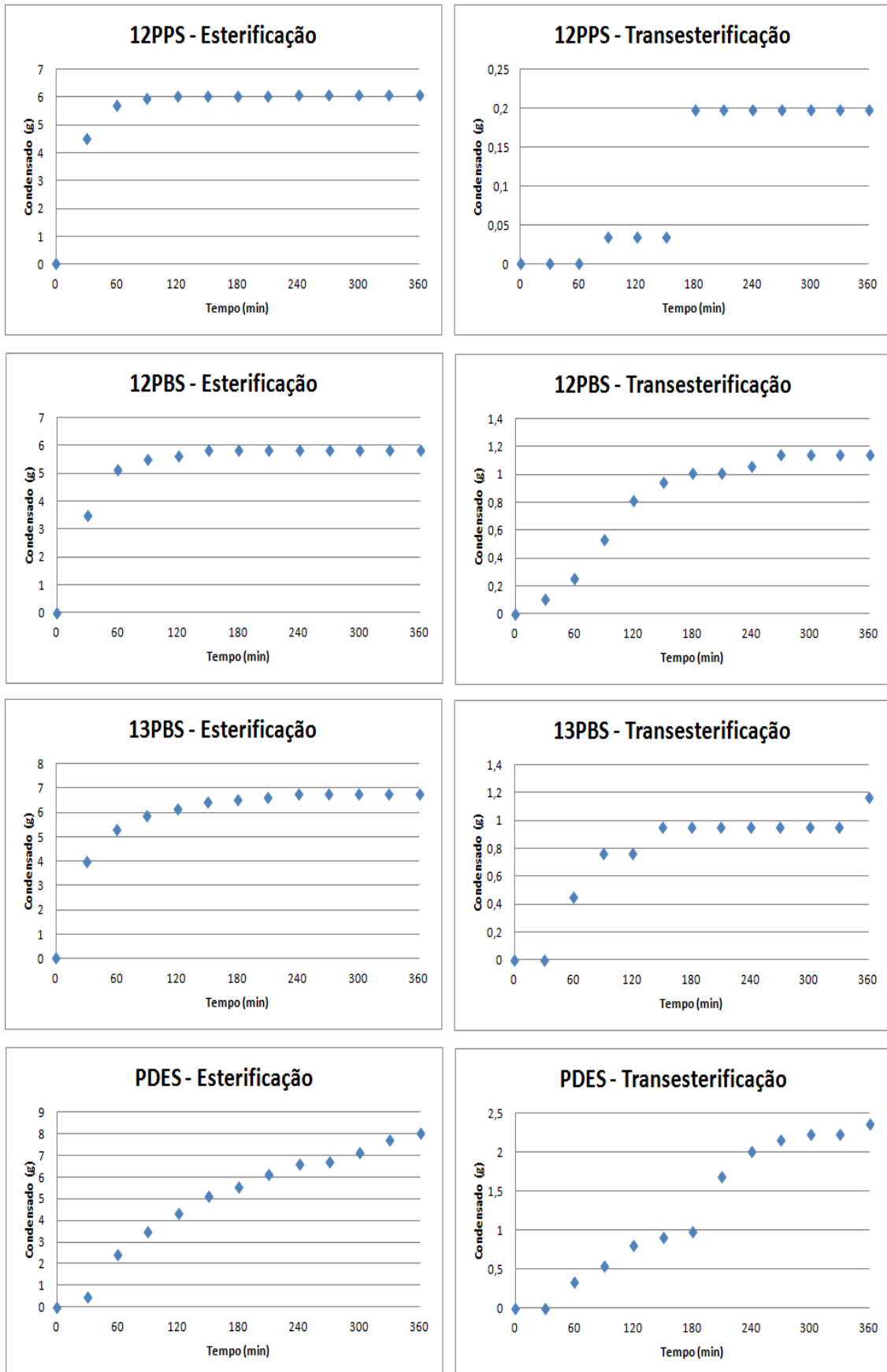


Figura 4.5 – Evolução do recolhimento de condensado para o 12PPS, 12PBS, 13PBS e PDES nas condições 3-2.

O percentual de recolhimento representa o resultado geral da remoção dos condensados formados durante a reação. Porém, como a retirada de material foi feita a cada 30 min, também foi possível montar gráficos que descrevem a formação cumulativa dos subprodutos ao longo da reação (os gráficos de todas as amostras estão reunidos no Apêndice A). Um exemplo disso pode ser visto nas Figuras 4.4 e 4.5, que reúnem os gráficos dos polímeros formados na proporção 3-2, com esterificação e transesterificação. Nestes gráficos, a cinética relativamente rápida das reações é visível. Com exceção dos polímeros à base de PIS e PDES, a maior parte do recolhimento total ocorre na etapa de esterificação, com aproximadamente 1/3 do tempo de reação; ou seja, após 2 das 6 horas de polimerização previstas. Em consequência disso, a quantidade recolhida na transesterificação é bem menor do que aquela retirada na primeira etapa. Além da viscosidade do meio reacional ser maior, e por isso a saída do subproduto ser mais difícil na segunda etapa, não há muito material restante para ser recolhido, confirmando o efeito de extensão de cadeia da etapa de transesterificação.

4.2 Caracterização

4.2.1 Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Para verificar se a reação realizada resultou na formação de um polímero, algumas características estruturais devem ser observadas no espectrograma de FTIR. Uma dessas estruturas a ser verificada é a apresentação do grupo carbonila (C=O), característico de um poliéster. Os trabalhos de FERREIRA (2013) e PARK, GOING e KNOWLES (2012) mostram que o grupo carbonila pode ser detectado nos números de onda de 1714 e 1730 cm^{-1} , respectivamente. Já UMARE, CHANDURE e PANDEY (2006) determinam uma faixa entre 1726 a 1737 cm^{-1} para o aparecimento desta estrutura. Com relação aos polímeros que foram analisados, os espectrogramas apresentaram um pico recorrente que aparece nos intervalos de 1712 a 1728 cm^{-1} e que provavelmente pertence ao grupo C=O. Isso pode ser observado claramente nas Figuras 4.6 e 4.7.

Outra estrutura característica dos poliésteres é a presença do grupo C-O-C. UMARE, CHANDURE e PANDEY (2006) determinaram que este grupamento surge em bandas próximas de 1174, 1176 e 1178 cm^{-1} . Por outro lado, FERREIRA (2013) citou que o grupamento C-O-C pode ser detectado nas bandas em torno de 1144 e 1264

cm⁻¹. Neste trabalho, a faixa de valores encontrados nos resultados, e que se enquadra com os valores descritos, está entre 1146 a 1160 cm⁻¹. Apesar do total de 64 amostras, existem somente oito polímeros que possuem estruturas diferentes entre si. Devido a isso, a análise de FTIR foi realizada somente nos polímeros da proporção 4-3, produzidos com esterificação e transesterificação. A Tabela 4.4 reúne os oito resultados de análise referentes a esse grupo de amostras.

Tabela 4.4 – FTIR de amostras de polímeros produzidos na proporção 4-3 com esterificação e transesterificação: picos e estruturas

Polímeros	Picos (cm ⁻¹)			
	C=O	C-O-C	CH ₂	OH
PES	1723	1147	2963	-
PPS	1715	1148	2972	-
PBS	1712	1154	2945	-
PIS	1728	1153	2938	3435
12PPS	1726	1146	2983	-
12PBS	1728	1146	2970	-
13PBS	1724	1155	2977	-
PDES	1726	1160	2876	-

Outras duas estruturas também são importantes para verificação do espectro e devem ser citadas: os grupamentos CH₂ e OH. A presença de hidroxilas pode representar baixa conversão dos reagentes, enquanto a presença do grupo CH₂ está associada à estrutura dos monômeros. De acordo com PARK, GOING e KNOWLES (2012), o grupo CH₂ pode ser visto nas bandas de 2850 e 2934 cm⁻¹. Já UMARE, CHANDURE e PANDEY (2006) encontraram este grupo nos valores de 2854 e 2969 cm⁻¹. Os valores encontrados nos testes realizados se encontram bem próximos dos valores citados, estando entre 2876 e 2983 cm⁻¹. A Figura 4.8 apresenta o espectrograma do ácido succínico, em que ocorre a presença do pico característico de CH₂ no número de onda de 2931,1 cm⁻¹. Já a Figura 4.9 mostra os espectrogramas dos alcoóis destacando a presença do grupamento OH e CH₂.

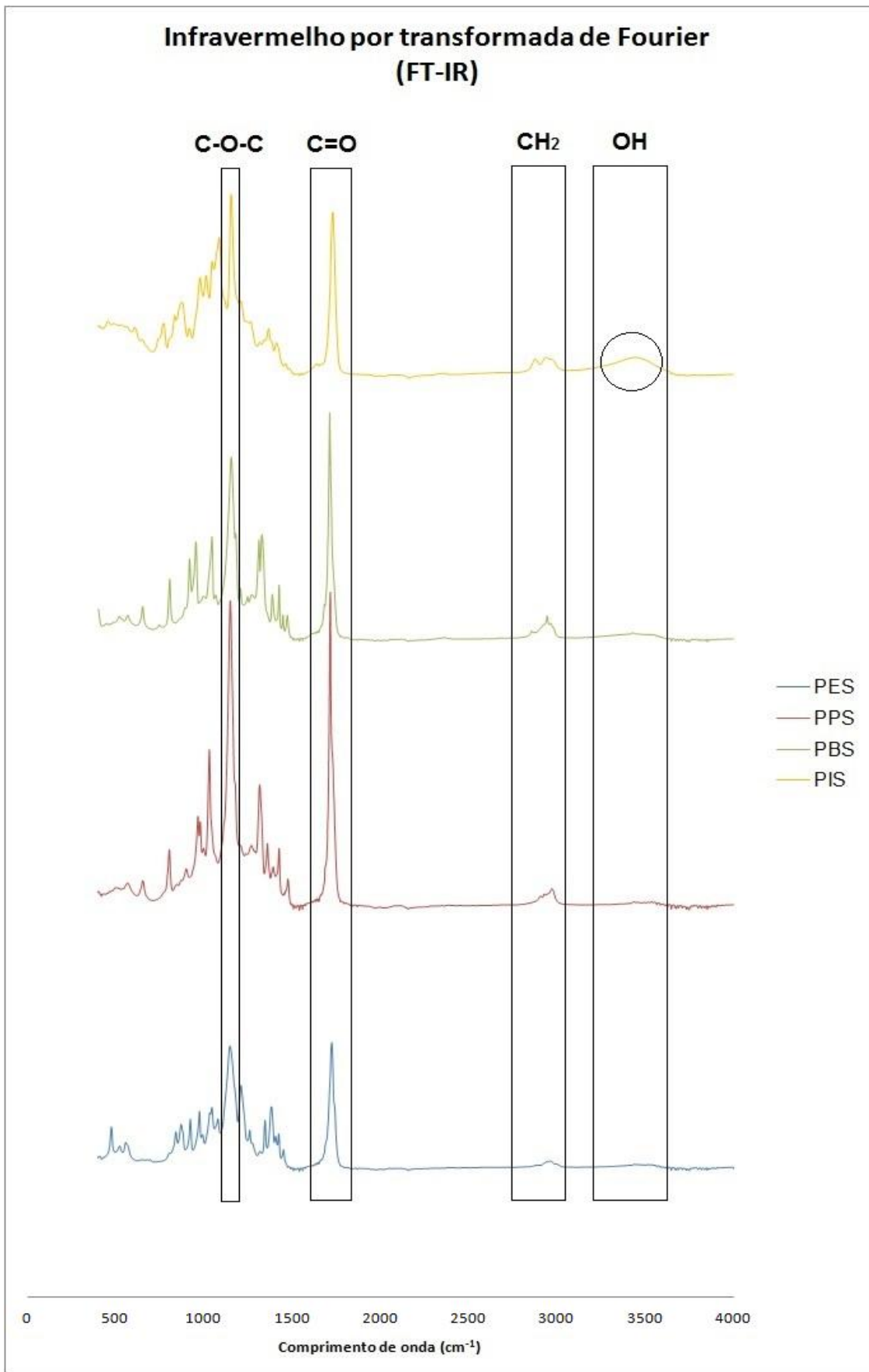


Figura 4.6 – FTIR de amostras de PES, PPS, PBS e PIS obtidos na proporção 4-3 com esterificação e transesterificação

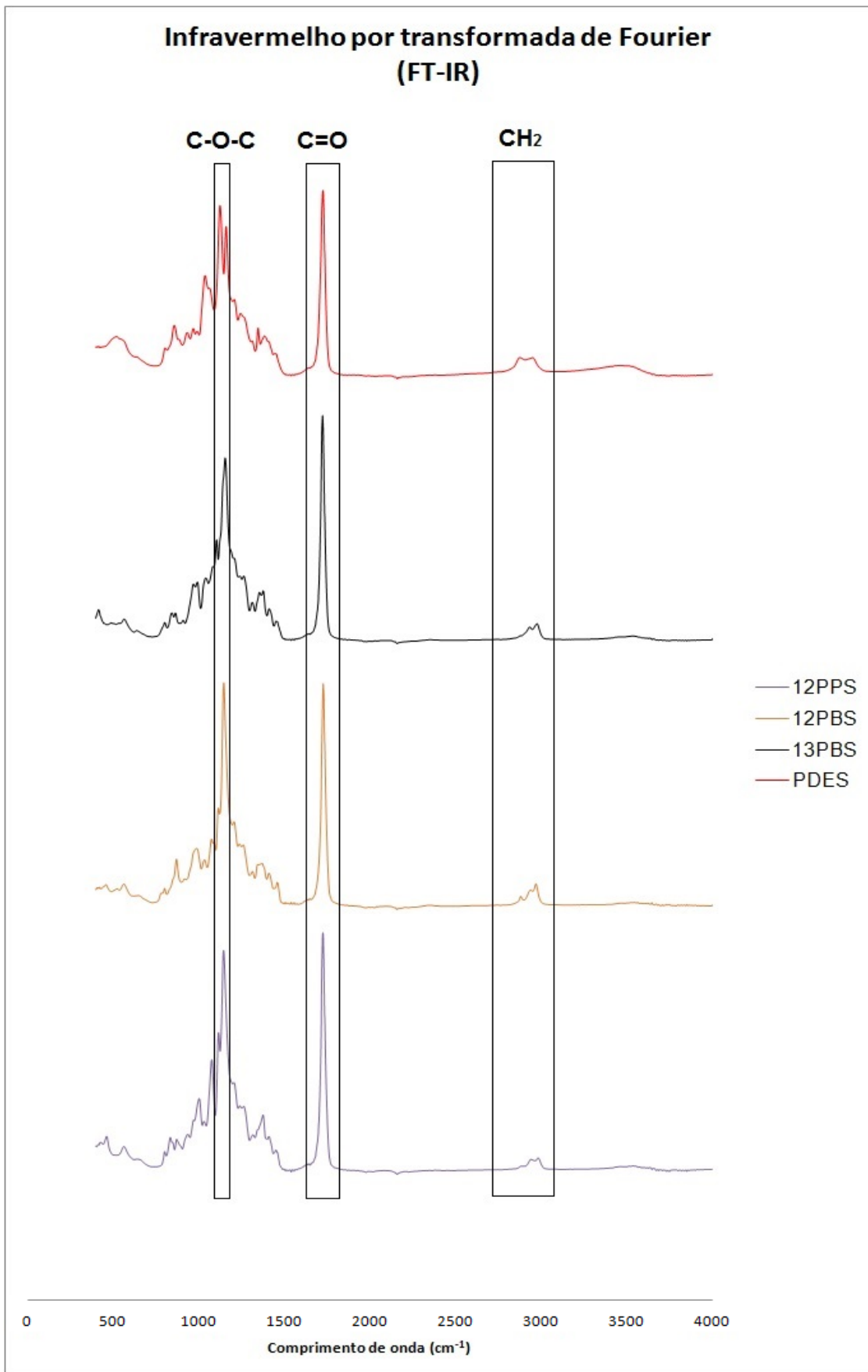


Figura 4.7 – FTIR de amostras de 12PPS, 12PBS, 13PBS e PDES obtidos na proporção 4-3 com esterificação e transesterificação

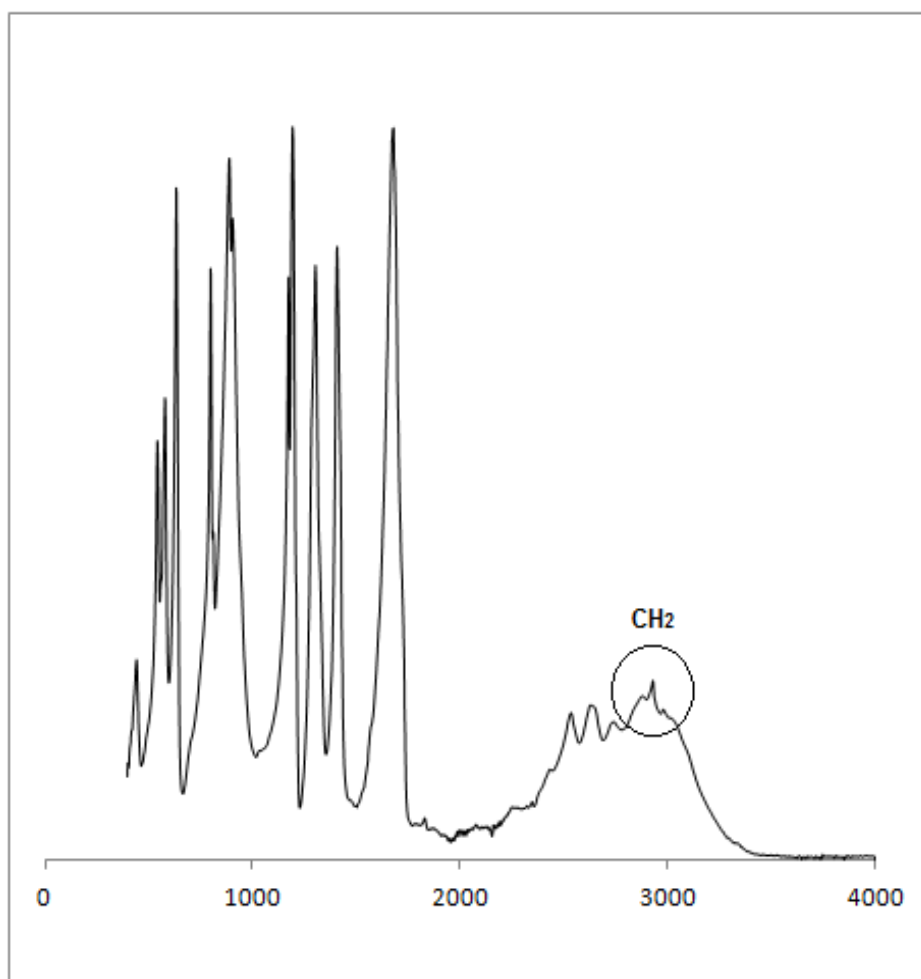


Figura 4.8 – FTIR de amostra de ácido succínico

Com relação ao grupamento OH, a presença no espectrograma pode indicar uma polimerização ineficiente. A inexistência de um pico que represente esta estrutura significa que a maior parte destes grupos reagiram durante a polimerização. No trabalho de FERREIRA (2013), o grupo hidroxila é representada pelo pico posicionado em 3453 cm^{-1} . UMARE, CHANDURE e PANDEY (2006) apresentam valores próximos a este, na faixa de 3433 e 3442 cm^{-1} . Um exemplo de polímero que apresentou esta estrutura foi aquele proveniente do isosorbide. A Figura 4.10 exhibe o espectrograma de uma amostra de PIS, produzido na proporção 2-1, usando esterificação e transesterificação. O pico que representa o OH é nítido e possui comprimento de onda de $3423,2\text{ cm}^{-1}$. Contudo, na grande maioria das amostras, a absorção relativa ao grupamento OH é inexistente ou fraca. Pode-se concluir que o consumo de OH foi na maior parte casos muito elevado, como confirmado pelo percentual de recolhimento do condensado.

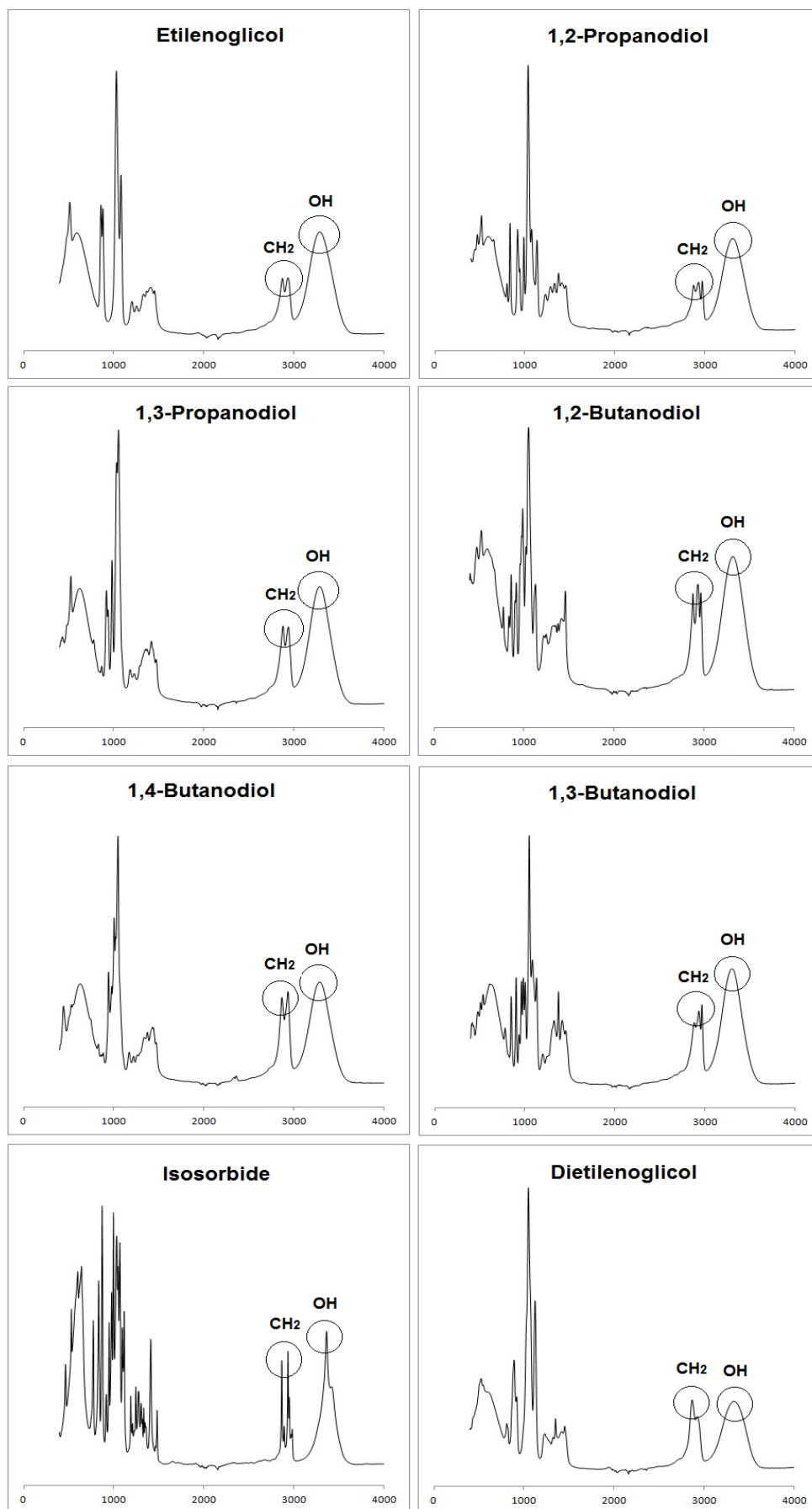


Figura 4.9 – FTIR de todos os alcoóis utilizados na polimerização

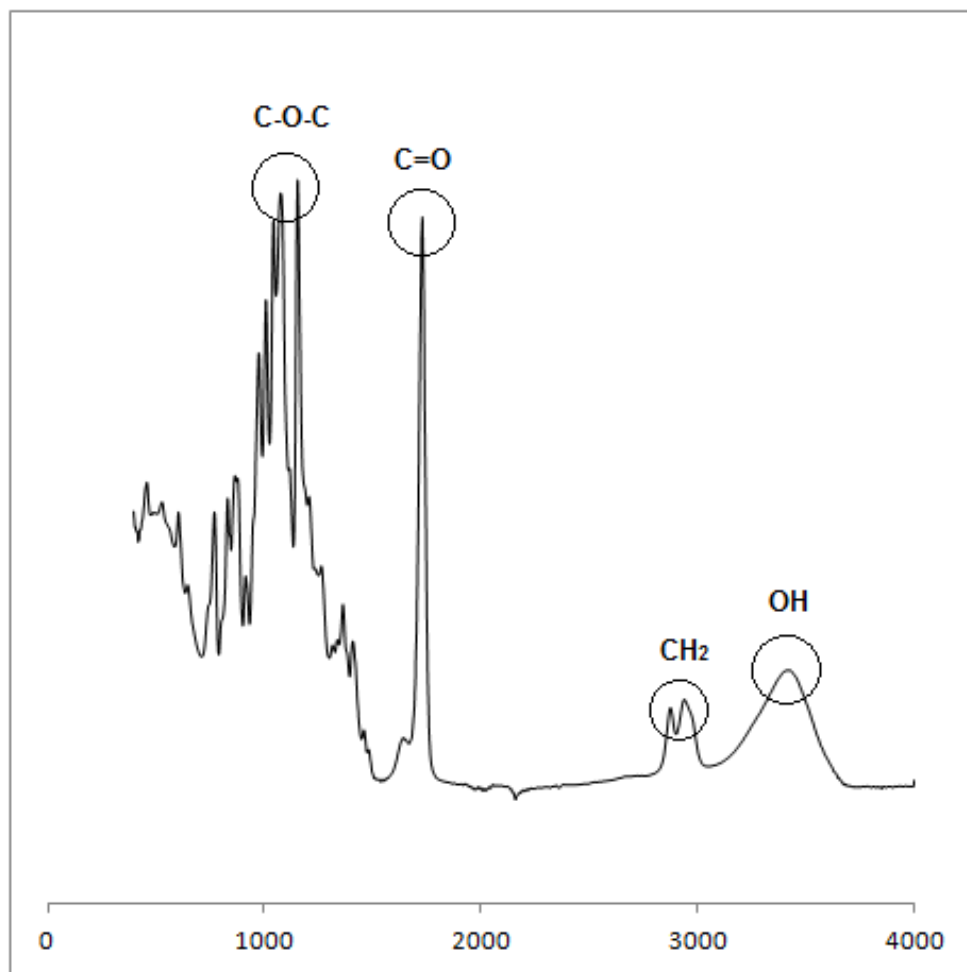


Figura 4.10 – FTIR de amostra do PIS obtida na proporção 2-1, usando esterificação e transesterificação: exemplo de polimerização ineficiente

4.2.2 Cromatografia de permeação em gel (GPC)

Em qualquer trabalho em que haja obtenção de materiais poliméricos, espera-se como um dos resultados básicos a massa molar. Isso é razoável, tendo em vista que essa propriedade exerce influência sobre diversas características comerciais do produto final. Na maioria absoluta dos trabalhos encontrados na literatura, a massa molar é apresentada nos formatos de massa molar numérica média (M_n) e massa molar ponderal média (M_w). Nesse cenário, todo o estudo dos resultados relativos a essa propriedade é verificado com base nesses valores médios de massa molar. Entretanto, neste trabalho, a análise da massa molar foi realizada com auxílio de uma estratégia alternativa.

Para a obtenção da massa molar por meio de uma análise GPC, é necessária a utilização de um polímero padrão, cujos valores de massa molar são usados para montar uma curva de calibração. Em uma situação ideal, o padrão deve ser um polímero do mesmo tipo daquele que está sendo analisado. Isso torna o valor obtido o mais próximo

possível do valor real. Porém, levando em consideração os recursos disponíveis e o fato de que esta pesquisa envolve a análise de 8 polímeros diferentes, isso é praticamente inviável. Por isso, durante a realização dos testes o padrão disponível era o PMMA.

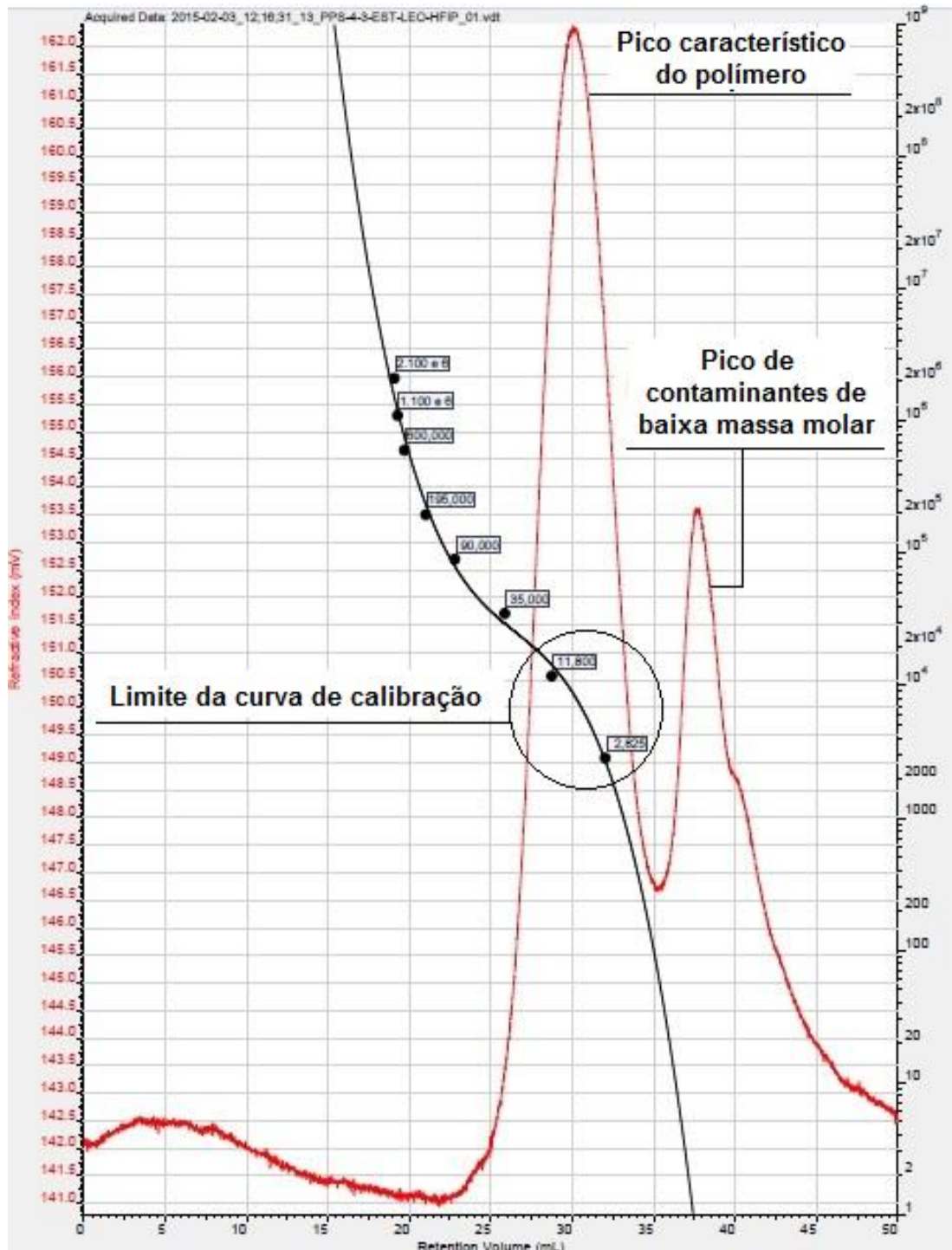


Figura 4.11 – Comparação da curva de calibração do GPC com o espectro de PPS produzido na proporção 4-3, usando esterificação

Uma característica determinante dos padrões de PMMA usados diz respeito ao fato de que o tempo de eluição é significativamente menor do que os dos polímeros estudados neste trabalho. Isso significa que as cadeias poliméricas do PMMA saem da coluna “mais cedo” do que as cadeias dos polímeros produzidos no presente trabalho. Esse comportamento afeta diretamente o processamento dos resultados obtidos porque o pico das amostras é registrado no limite da curva de calibração. Calcular as massas molares nessas condições não é o mais indicado, tendo em vista que o cálculo não seria possível em diversos casos, e em outros, poderia apresentar uma margem de erro especialmente alta. Ou seja, o valor de massa molar obtido não seria suficientemente confiável para a realização da análise proposta. A Figura 4.11 apresenta uma análise do PPS para ilustrar a situação descrita. Esta amostra foi preparada na proporção 4-3 utilizando somente a etapa de esterificação.

A solução alternativa proposta se baseia na análise comparativa das massas molares com base no tempo de eluição do material. Nos resultados de GPC obtidos, o tempo de eluição pode ser relacionado à posição do pico no eixo X. Além disso, um conceito básico da cromatografia de permeação em gel afirma que as cadeias mais extensas saem primeiro da coluna. Isso mostra que, quanto menor for a posição do pico do polímero no eixo X, maior será a sua massa molar. Visando a uma comparação mais objetiva e menos dependente da visualização das curvas, todos os resultados adquiridos foram normalizados, e a posição do pico do polímero no eixo X foi representada pela abscissa do ponto mais alto da curva. As posições obtidas para cada amostra foram registradas e ordenadas do menor para o maior valor; isto é, da maior para a menor massa molar. Os resultados do primeiro grupo, formado pelos polímeros à base de PES, PPS, PBS e PIS, estão reunidos na Tabela 4.5. Também foi disponibilizada, logo depois da tabela, a imagem das curvas normalizadas e ordenadas na Figura 4.12, de acordo com o tipo de polímero. O mesmo método de organização foi aplicado aos polímeros do grupo 2 (12PPS, 12PBS, 13PBS e PDES), como descrito na Tabela 4.6 e Figura 4.13. Desta forma, a análise proposta pode ser feita, utilizando o padrão visual, numérico ou ambos de forma simultânea.

Tabela 4.5 – Análises de GPC de amostras de PES, PPS, PBS E PDES produzidas em diferentes condições

Polímero	Etapa	Proporção	Posição no eixo X	Ordem crescente
PES	Esterificação	2-1	32,70	8
		3-2	31,55	7
		4-3	31,30	6
		1-1	31,27	5
	Esterificação e Transesterificação	2-1	29,38	3
		3-2	29,07	2
		4-3	30,60	4
		1-1	27,62	1
PPS	Esterificação	2-1	30,13	5
		3-2	30,50	6
		4-3	30,03	4
		1-1	31,57	7
	Esterificação e Transesterificação	2-1	29,97	3
		3-2	27,93	1
		4-3	29,18	2
		1-1	27,93	1
PBS	Esterificação	2-1	33,43	7
		3-2	31,33	4
		4-3	31,33	4
		1-1	30,85	2
	Esterificação e Transesterificação	2-1	31,75	5
		3-2	31,27	3
		4-3	32,33	6
		1-1	29,52	1
PIS	Esterificação	2-1	35,25	8
		3-2	34,22	4
		4-3	34,60	6
		1-1	34,18	3
	Esterificação e Transesterificação	2-1	35,05	7
		3-2	33,97	2
		4-3	34,42	5
		1-1	32,60	1

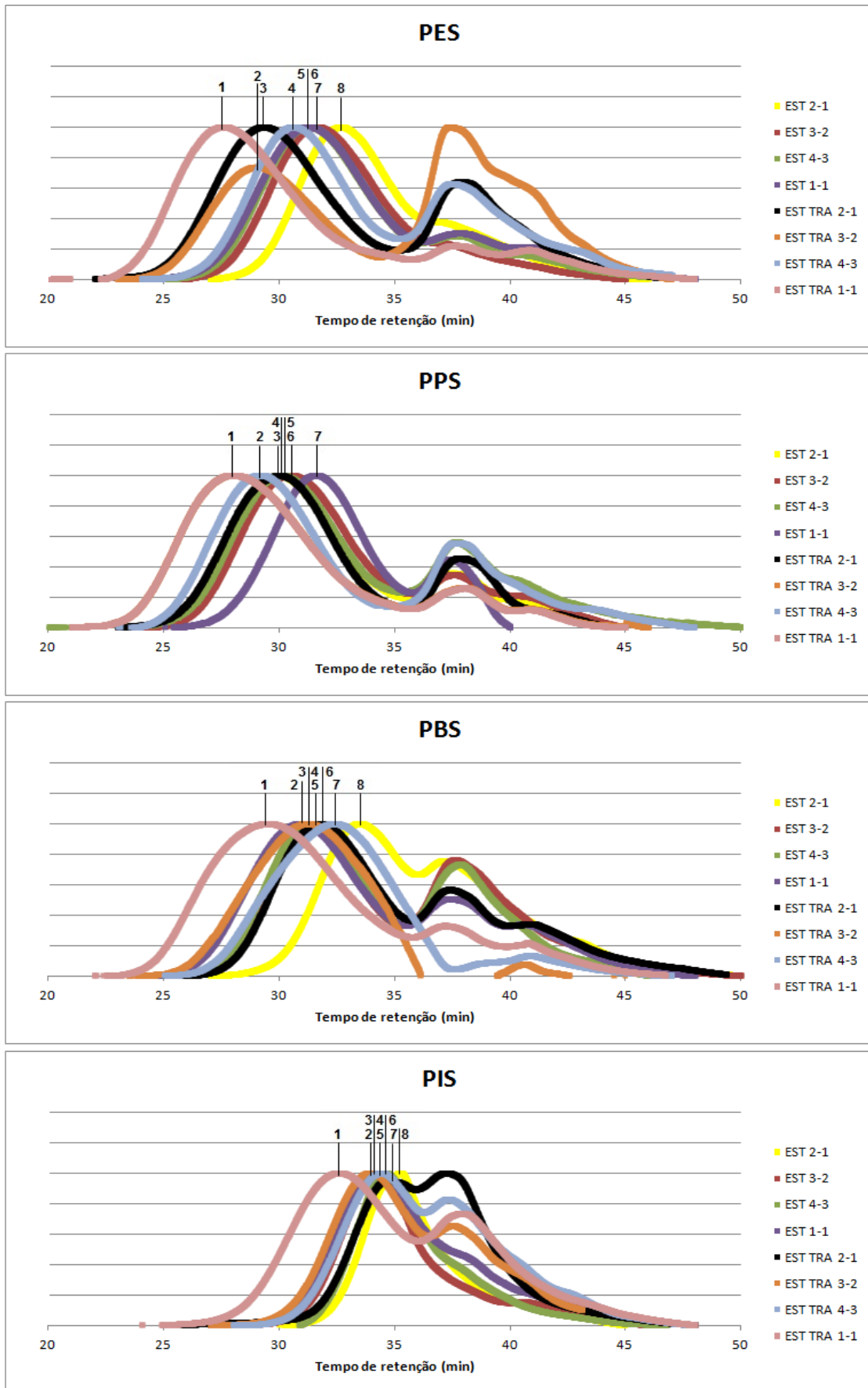


Figura 4.12 – Análises de GPC de amostras de PES, PPS, PBS E PDES produzidas em diferentes condições

Tabela 4.6 – Análises de GPC de amostras de 12PPS, 12PBS, 13PBS E PDES produzidas em diferentes condições

Polímero	Etapa	Proporção	Tempo de eluição	Ordem crescente
12PPS	Esterificação	2-1	31,60	5
		3-2	32,20	7
		4-3	32,10	6
		1-1	34,40	8
	Esterificação e Transesterificação	2-1	29,23	1
		3-2	29,56	3
		4-3	30,43	4
		1-1	29,50	2
12PBS	Esterificação	2-1	33,22	8
		3-2	31,38	4
		4-3	32,62	7
		1-1	32,07	5
	Esterificação e Transesterificação	2-1	30,65	3
		3-2	30,47	2
		4-3	32,2	6
		1-1	29,67	1
13PBS	Esterificação	2-1	33,98	7
		3-2	31,68	4
		4-3	34,15	8
		1-1	32,60	5
	Esterificação e Transesterificação	2-1	32,90	6
		3-2	31,17	3
		4-3	30,58	2
		1-1	29,77	1
PDES	Esterificação	2-1	33,48	8
		3-2	31,88	4
		4-3	32,37	6
		1-1	32,32	5
	Esterificação e Transesterificação	2-1	32,57	7
		3-2	30,47	2
		4-3	31,58	3
		1-1	29,17	1

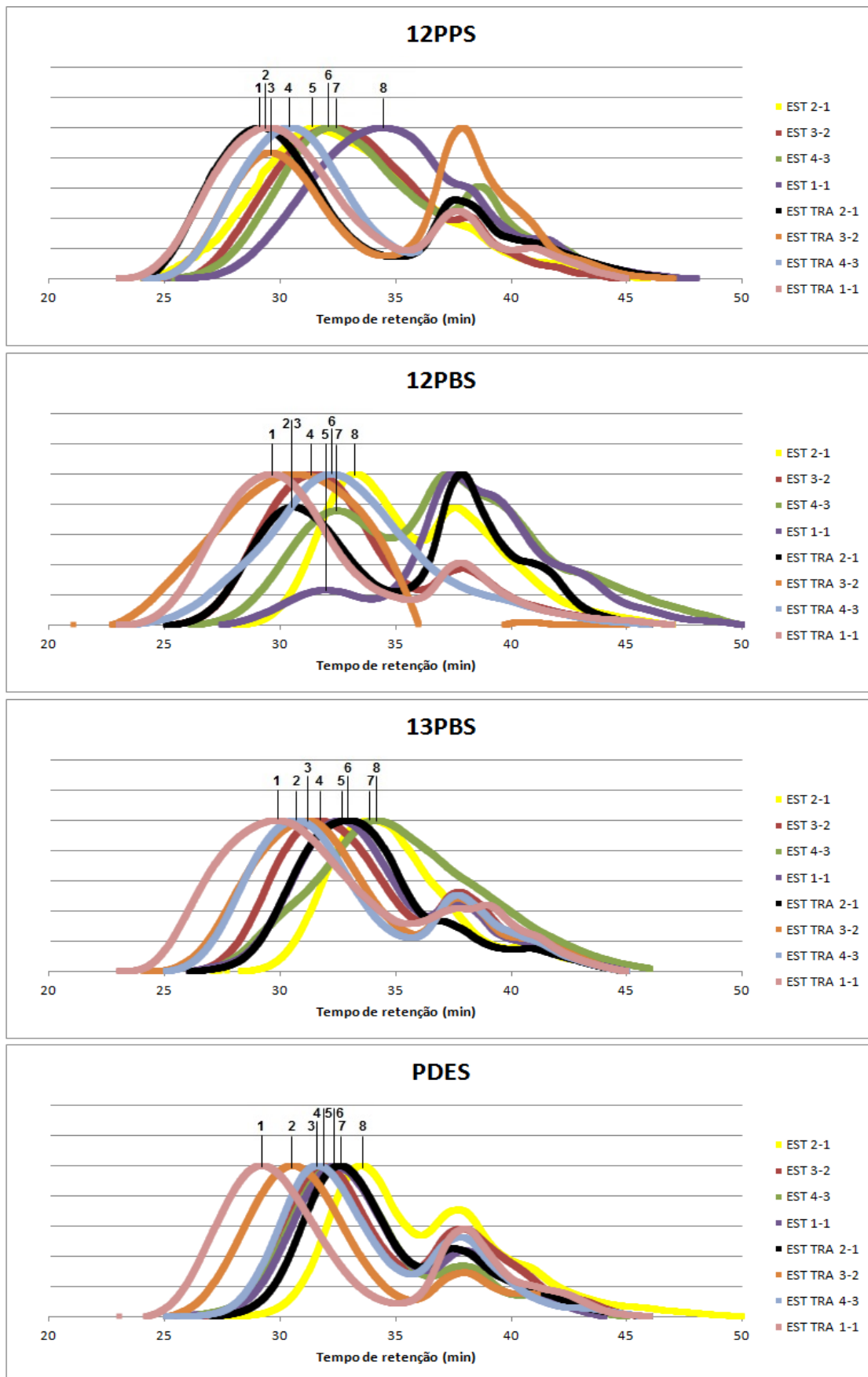


Figura 4.13 – Análises de GPC de amostras de 12PPS, 12PBS, 13PBS E PDES produzidas em diferentes condições

A primeira observação realizada nos resultados de ambos os grupos verificados mostrou que a etapa de reação escolhida exerce grande influência sobre a massa molar do produto final da reação. Dos 64 resultados, 14 dos 16 que representam as maiores massas molares foram obtidos usando as etapas de esterificação e transesterificação. Esta constatação está diretamente ligada ao uso de um catalisador e ao fato do polímero ter mais tempo de reação, possibilitando a formação de uma massa molar maior. Isso também indica a polimerização eficiente da etapa de transesterificação. Com relação à proporção de reagentes utilizada na reação, quando as 64 amostras foram comparadas de forma geral, não foi encontrada nenhuma relação específica entre essa variável e a massa molar alcançada ao final da reação. Contudo, existe a tendência de que a massa molar seja mais alta quando o excesso de álcool é minimizado, o que já poderia ser esperado.

Por outro lado, analisando por um ponto de vista diferente, a proporção de reagentes pode afetar de forma significativa o resultado final, dependendo do tipo de álcool utilizado e da etapa de reação adotada. O tipo de álcool é relevante porque cada um deles possui uma resistência específica à remoção que está ligada a dois fatores: pressão de vapor e viscosidade do meio reacional. Por isso, é importante perceber que a massa molar do polímero parece cair com o aumento da massa molar do monômero. Isso provavelmente está relacionado à maior dificuldade para remover o álcool do meio e à menor mobilidade da molécula, que causa redução das velocidades de reação e redução da massa molar. Ou seja, caso um álcool seja mais difícil de ser removido durante a reação, obviamente o seu excesso deve ser reduzido. A lógica oposta também deve ser aplicada. Já a etapa de reação adotada deve receber especial atenção, visto que dos 8 tipos de polímeros diferentes, em 7 deles a maior massa molar obtido foi aquela com a proporção 1-1, utilizando esterificação e transesterificação na reação. E mesmo no caso da exceção, a proporção 1-1 com duas etapas ficou em segundo lugar, justificando a análise anterior.

O uso de quantidades estequiométricas proporciona produtos de mais alta massa molar, enquanto que o excesso de um dos reagentes reduz o peso molecular (SANDLER *et al*, 1998). Essa tendência de maior massa molar para quantidades estequiométricas não ocorre quando somente a esterificação é utilizada no processo. Isso pôde ser observado no baixo desempenho apresentado pelas amostras que foram produzidas na proporção 1-1 usando somente esterificação. Uma possível explicação

para este fato pode estar ligada à remoção do álcool antes que a polimerização ocorresse, gerando baixa massa molar no polímero. Já nos processos com duas etapas de produção, a solução de catalisador adicionada antes do início da transesterificação possui 1,5288 g de álcool. Desta forma, essa massa de reagente adicional na segunda etapa compensaria uma possível remoção indesejada de álcool ocorrida na primeira.

Além de analisar as maiores massas molares obtidas, também é necessário observar alguma tendência nas menores massas encontradas. Com base nisso, foi observado que das 8 menores massas molares, 6 pertenciam às amostras de PIS. Dada a polimerização ineficiente causada pelo excesso de álcool não removido, uma parte deste resultado pode ser compreendida. No entanto, até mesmo a maior massa molar do PIS, produzida na proporção 1-1 utilizando as duas etapas, aparece na posição 45, considerando o total de 64 amostras. Isso demonstra que o baixo resultado obtido não foi causado somente pelo excesso não removido de álcool. NOORDORVER *et al* (2006) observou um limite de massa molar em todos os polímeros que produziu em seu trabalho. De acordo com sua pesquisa, esse fenômeno pode estar ligado ao fato das duas funcionalidades do isosorbide possuírem reatividades diferentes. Dessa maneira, o grupo OH de menor reatividade impõe essa limitação de conversão nas reações de policondensação. É relevante observar a queda de massas molares nos monômeros não lineares, quando comparados a seus isômeros lineares. Esse fato reforça a hipótese de que as hidroxilas não apresentam a mesma reatividade e que a estrutura não linear reduz as velocidades de reação. Esse efeito tem sido muito pouco discutido na literatura.

4.2.3 Processo de ionização por dessorção a laser assistida por matriz – tempo de voo (MALDI TOF)

MALDI TOF é uma técnica de ionização suave que possui uma alta sensibilidade e permite dessorção e ionização de moléculas grandes mesmo em misturas complexas, como na presença de larga distribuição de massas molares presentes em macromoléculas sintéticas e naturais (MONTAUDO, 1996). Para esta pesquisa, as análises de MALDI TOF foram realizadas com três objetivos. O primeiro objetivo era confirmar a produção de massas molares altas nas amostras, tendo em vista que isso não foi possível de forma absoluta nos testes de GPC. Além disso, estes resultados foram realizados também para verificar a existência da estrutura de repetição, o que caracteriza uma polimerização bem sucedida. E por último, a verificação do espectro de MALDI

TOF pode apontar a existência de algum pico característico que possa fornecer alguma informação particular sobre a amostra analisada. Para atingir esses objetivos, cada amostra foi testada duas vezes. Porém, em algumas situações não foi possível detectar nenhum pico de massa de forma significativa. A Figura 4.14 ilustra essa situação, em que é possível observar que a baixa intensidade dos picos no eixo “y” (abaixo de 15) do gráfico impede a identificação de qualquer massa molar. Nas análises em que foi possível identificar as massas molares, a intensidade dos picos se apresentou geralmente acima de 100. Por outro lado, isso não significa que não haja moléculas de massa molar considerável a serem identificadas na amostra. Isso mostra que a metodologia de análise pode ser aperfeiçoada. Um exemplo disso pode ser observado na Tabela 4.7, em que o polímero PPS produzido somente com esterificação na proporção 1-1 apresentou um intervalo de massa de 761-2962 na primeira análise de MALDI TOF e não detectou nenhum pico de massa na segunda análise.

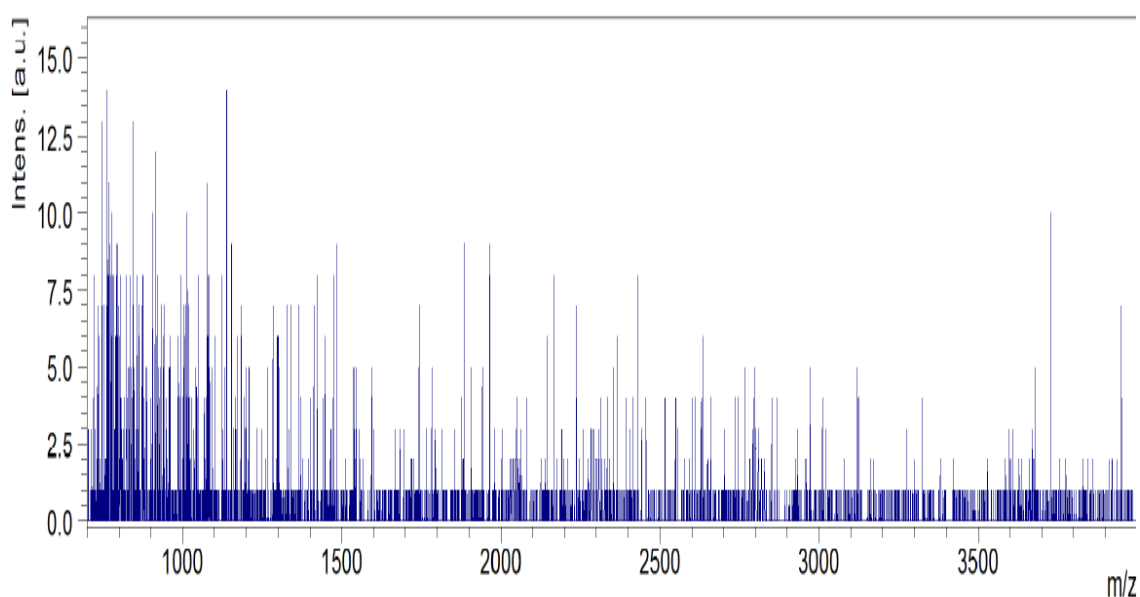


Figura 4.14 – MALDI TOF sem pico de massa detectado

Ao contrário das técnicas mais comuns usadas para a caracterização de polímeros, as quais requerem uma calibração para aproximar a massa molar média e a polidispersão, a análise de MALDI TOF pode revelar a massa molar absoluta de cada macromolécula representada dentro da distribuição polimérica (LI *et al*, 2010). Os valores obtidos nas análises foram organizados em tabelas na forma de intervalos de massa. O primeiro detalhe a ser observado se refere ao fato dos intervalos de massa

variarem de forma significativa quando se compara a primeira resposta com a segunda. Isso indica que os valores obtidos não necessariamente representam o conjunto completo da amostra, mas o que pôde ser observado durante o teste. O primeiro grupo de resultados é formado pelos polímeros PES, PPS, PBS e PIS e se encontra na Tabela 4.7. O segundo grupo de resultados é formado pelos polímeros à base de 12PPS, 12PBS, 13PBS e PDES, e está representado na Tabela 4.8.

É fundamental enfatizar que os intervalos de massa representam um resultado essencialmente qualitativo. De acordo com LI *et al* (2010), a maior desvantagem da análise de espectros de massa do MALDI TOF para caracterização de um polímero está relacionada à limitação para análise quantitativa, devido à diferença na eficiência de ionização de diferentes massas molares ou grupos funcionais no fim da cadeia. Os sinais de polímeros com funcionalidades diferentes estão inclinados a ter eficiências de ionização diferentes e os sinais de macromoléculas com baixa massa molar tendem a ser superestimados no espectro com relação a sua proporção. Dessa forma, as análises de MALD TOF confirmam a produção de cadeias poliméricas com massas molares de, aproximadamente, ao menos 3500 g/mol em todos os casos, confirmando a produção de polímero em todos os casos, inclusive na produção de PIS.

Tendo sido observada a produção de polímero nas amostras, o passo seguinte foi verificar a existência da unidade de repetição normalmente presente nas cadeias poliméricas. Para isso, o programa de processamento de dados do equipamento foi utilizado para medir a diferença de massa entre os picos registrados, com o objetivo de encontrar algum padrão de repetição. Esse valor recorrente foi encontrado nas amostras de todos os tipos de polímeros, e seu valor é igual à massa molar do mero formado pela reação do ácido succínico com o álcool em questão. Logo, esse padrão de frequência muda de acordo com o álcool utilizado na polimerização. Como exemplo de visualização, a Figura 4.15 ilustra o padrão de repetição de 144 g/mol do polímero PES produzido na proporção 4-3, utilizando as etapas de esterificação e transesterificação. Os resultados também ilustram que, à medida que a massa molar aumenta, a intensidade dos picos diminui. Isso é previsível, considerando que, em materiais originados da policondensação, as moléculas com as maiores massas molares se encontram em menor quantidade e são ionizadas com muito maior dificuldade (LI *et al*, 2010). Portanto, não parece haver dúvida de produção do material polimérico por condensação.

Tabela 4.7 – Análises de MALDI TOF feitas de massas molares de PES, PPS, PBS e PIS

Polímero	Etapa	Proporção	Intervalo 1 (g/mol)	Intervalo 2 (g/mol)		
PES	Esterificação	2-1	761-965	761-1110		
		3-2	759-2946	759-2803		
		4-3	755-3372	755-3660		
		1-1	755-3120	755-3652		
	Esterificação e Transesterificação	2-1	759-3278	759-2645		
		3-2	759-2695	704-2696		
		4-3	757-3128	759-2695		
		1-1	759-2695	759-1110		
		PPS	Esterificação	2-1	757-2013	759-1222
				3-2	759-3120	759-2645
4-3	759-3752			759-2962		
Esterificação e Transesterificação	1-1		761-2962	-		
	2-1		759-1222	759-2387		
	3-2		791-1696	761-2329		
PBS	Esterificação	4-3	759-3436	750-3120		
		1-1	759-3753	759-3436		
		2-1	761-2007	761-1490		
		3-2	759-3573	759-2367		
	Esterificação e Transesterificação	4-3	757-3436	759-3120		
		1-1	757-3945	704-3945		
		2-1	759-2868	708-3262		
		3-2	759-3917	759-3573		
		4-3	757-3746	757-3228		
		1-1	757-3594	759-3436		
PIS	Esterificação	2-1	-	-		
		3-2	795-1538	-		
		4-3	761-1082	757-1098		
		1-1	757-2095	757-2551		
	Esterificação e Transesterificação	2-1	-	-		
		3-2	761-1326	759-1097		
		4-3	-	759-2467		
		1-1	757-3436	757-2962		

Tabela 4.8 – Análises de MALDI TOF feitas de massas molares de 12PPS, 12PBS, 13PBS E PDES

Polímero	Etapa	Proporção	Intervalo 1 (g/mol)	Intervalo 2 (g/mol)
12PPS	Esterificação	2-1	773-2171	773-2012
		3-2	759-3378	759-3379
		4-3	759-3536	759-3378
		1-1	761-949	-
	Esterificação e Transesterificação	2-1	759-3911	755-3595
		3-2	757-3436	759-3436
		4-3	761-791	750-3120
		1-1	759-3594	759-3594
12PBS	Esterificação	2-1	761-2711	759-3320
		3-2	757-3120	759-3810
		4-3	757-2812	757-3156
		1-1	761-3162	757-3320
	Esterificação e Transesterificação	2-1	759-3004	759-3320
		3-2	759-3228	757-3336
		4-3	759-3426	759-3336
		1-1	757-3056	759-3120
13PBS	Esterificação	2-1	761-1162	761-1851
		3-2	759-3572	759-3228
		4-3	759-1778	759-1506
		1-1	757-2467	761
	Esterificação e Transesterificação	2-1	759-3400	759-3400
		3-2	759-3400	757-3729
		4-3	757-3917	759-3228
		1-1	759-3900	759-3917
PDES	Esterificação	2-1	-	793-809
		3-2	759-1274	761-2967
		4-3	759-2111	761-1086
		1-1	759-2415	759-1170
	Esterificação e Transesterificação	2-1	761-2487	761-2962
		3-2	757-3532	759-2967
		4-3	753-1750	754-2387
		1-1	757-1838	753-2403

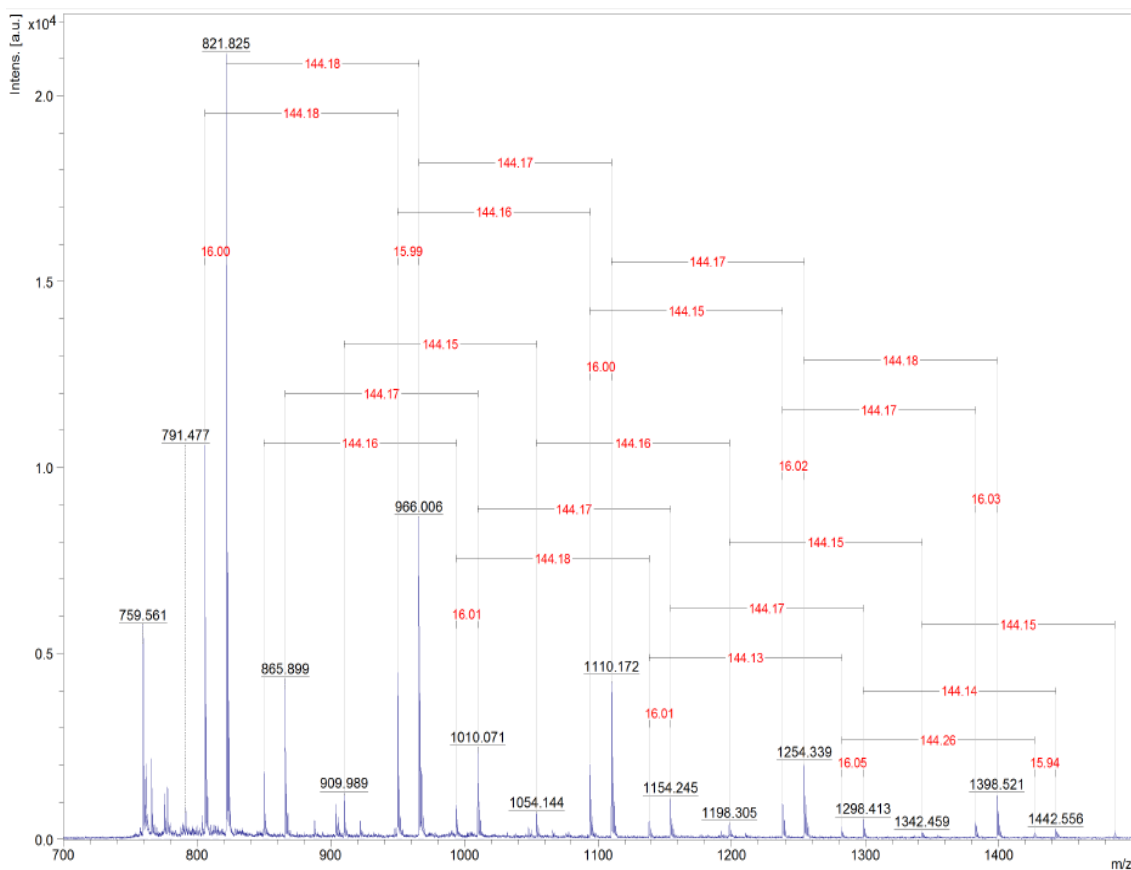


Figura 4.15 – Análise de MALDI TOF: verificação de unidades de repetição para o polímero PES produzido na proporção 4-3 usando esterificação e transesterificação

Com relação ao terceiro objetivo, em diversas análises não foi possível extrair alguma informação adicional ou específica do espectro. Entretanto, nos espectros dos polímeros baseados em PBS e PDES, foram observados picos que representavam intervalos de massa periódicos de valor diferente da unidade de repetição. A Figura 4.16 ilustra um resultado de uma amostra do PBS que apresenta uma diferença de massa de 84 g/mol no espectro, enquanto o padrão de repetição equivale a 172 g/mol. Uma molécula de ácido succínico sem os grupos OH tem exatamente este valor de massa molar (84 g/mol). Logo, esta massa pode indicar o acréscimo de um grupamento ácido na cadeia polimérica em questão. É possível observar que os picos das moléculas que possuem o grupamento ácido são mais intensos do que aqueles que representam as moléculas sem ele. Ou seja, é provável que as moléculas que possuem grupamento ácido estejam presentes em maior quantidade do que aquelas que possuem um grupamento álcool. Isso é compreensível, considerando que esta amostra foi produzida na proporção 1-1, utilizando somente a etapa de esterificação. Como o álcool é líquido, parte dele pode ter sido removido durante a reação, deixando o ácido em excesso.

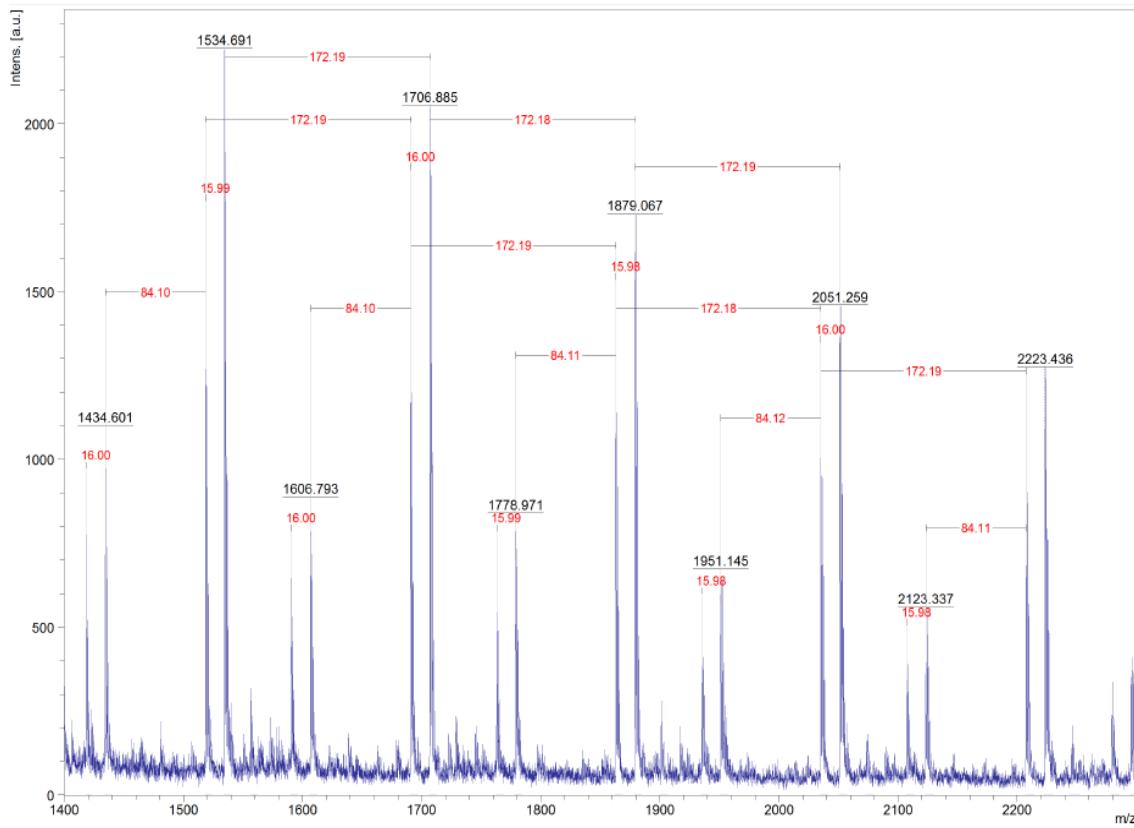


Figura 4.16 – Análise de MALDI TOF da amostra de PBS produzido na proporção 1-1, usando somente esterificação

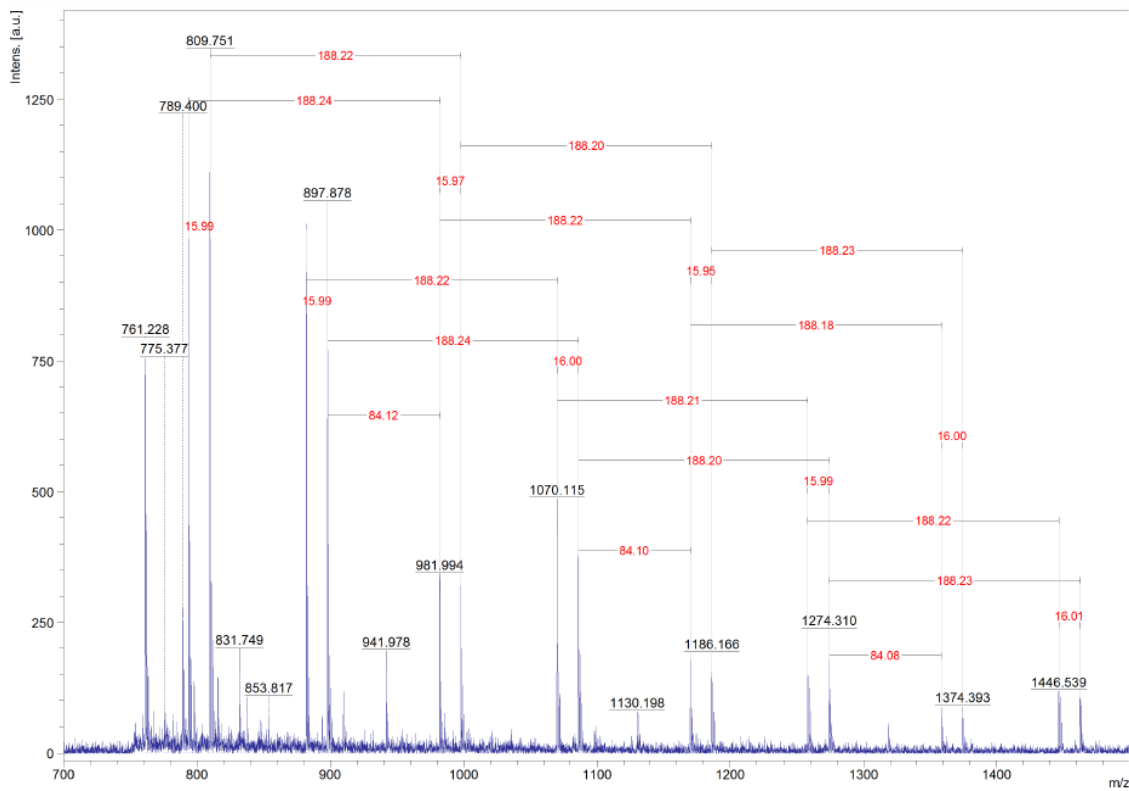


Figura 4.17 – Análise de MALDI TOF de uma amostra de PDES produzida na proporção 3-2, usando somente esterificação

O mesmo intervalo de massa foi observado em uma amostra de PDES, mas em uma situação inversa: as moléculas que possuíam o grupamento ácido apresentavam menor intensidade dos picos e, por isso, possivelmente estavam presentes em menor quantidade. Isso está de acordo com o método de síntese do material, haja visto que a amostra foi produzida com excesso de álcool na proporção 3-2, usando somente a etapa esterificação. A Figura 4.17 ilustra o espectro obtido em uma das amostras extraídas do PDES, em que o intervalo de massa descrito foi observado.

Tanto a Figura 4.16 quanto a Figura 4.17 apresentam amostras produzidas somente com esterificação e em ambas foi possível observar a presença do pico intermediário de 84 g/mol. Porém, na Figura 4.18, que apresenta uma amostra de PBS produzida com esterificação e transesterificação, é possível verificar que o pico intermediário desapareceu, restando somente o intervalo de 172 g/mol, que equivale ao mero da cadeia. De forma geral, a presença de um salto bem definido de massas molares indica que uma etapa de reação controla o crescimento da cadeia polimérica.

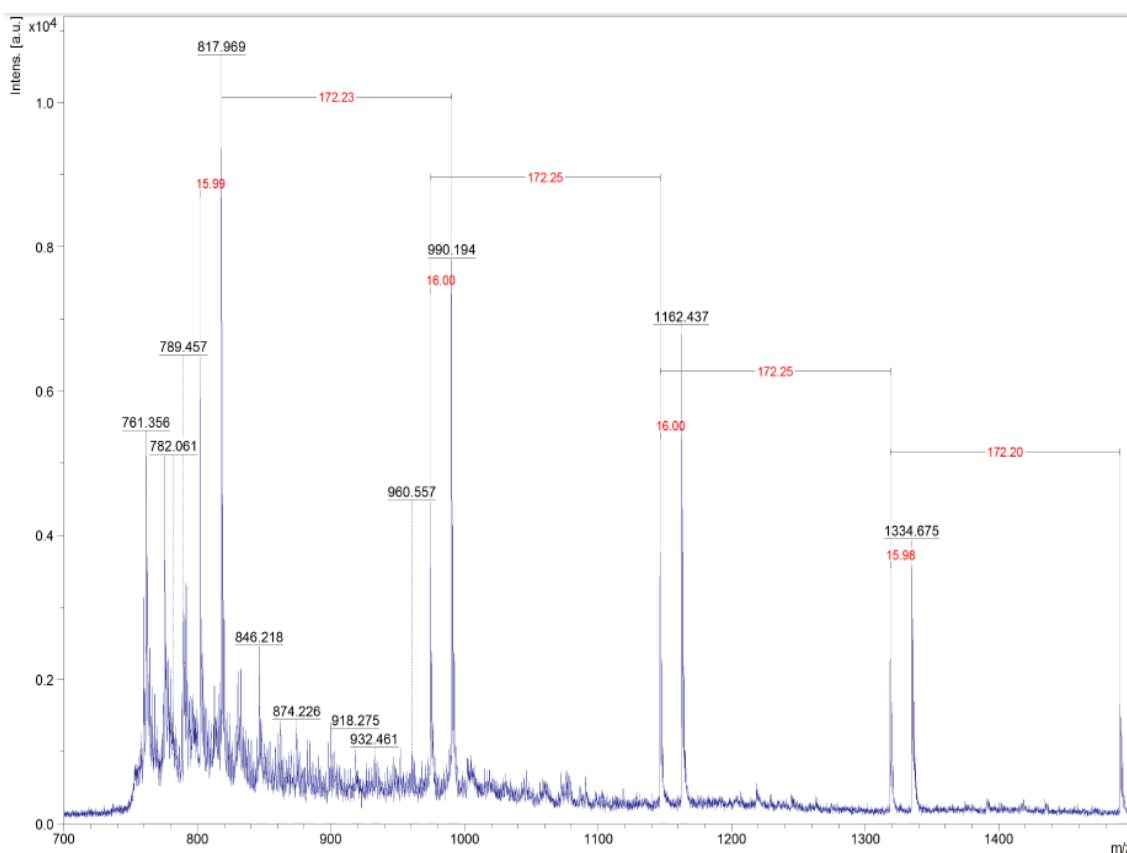


Figura 4.18 – Análise de MALDI TOF de uma amostra de PBS produzida na proporção 4.3, usando esterificação e transesterificação

Outro intervalo de massa detectado no espectro se refere ao valor aproximado de 16 g/mol. Não foi possível detectar ao certo a origem deste intervalo de massa. Entretanto, de acordo com WETZEL, GUTTMAN e FLYNN (2006), a energia do laser utilizado na análise pode causar fragmentação da cadeia polimérica. A Figura 4.19 representa de forma aproximada o fenômeno proposto. Isso justificaria a diferença de massa entre as cadeias.

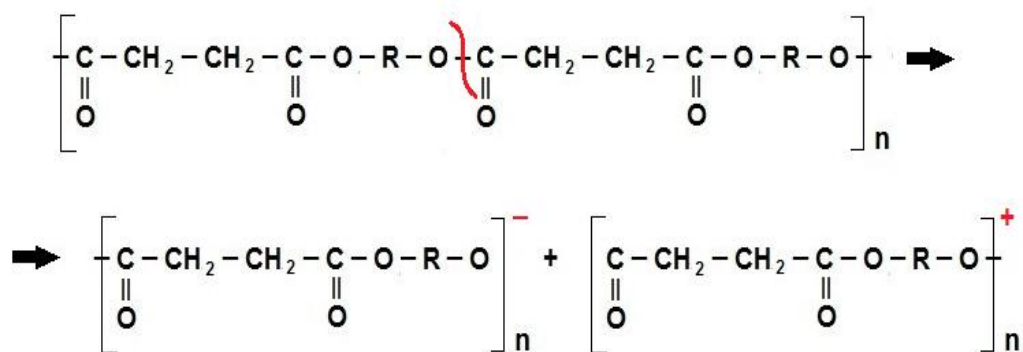


Figura 4.19 – Mecanismo de quebra da cadeia polimérica durante a análise de MALDI TOF

4.2.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Nesta etapa serão analisados de forma detalhada os valores que representam as transições térmicas das cadeias poliméricas: T_m e T_g. A temperatura de fusão cristalina (T_m) é a temperatura de fusão dos domínios cristalinos de uma amostra de polímero. Já a temperatura de transição vítrea (T_g) é a temperatura na qual os domínios amorfs do polímero assumem características do estado vítreo; ou seja, rigidez, dureza e fragilidade. Quando se atinge a T_g por resfriamento do material, os movimentos de longo alcance das cadeias poliméricas cessam (ODIAN, 2004). Vários fatores podem afetar essas temperaturas de transição; porém, observando os resultados obtidos para todas as amostras, não foi possível verificar a existência de uma relação direta entre a proporção de reagente utilizada ou a etapa de reação realizada e os valores de T_g ou T_m registrados. Mas isso não significa que essas variáveis não afetem os resultados de forma indireta. A manipulação destas variáveis afeta a massa molar e o aumento da massa molar da cadeia polimérica (isto é, o aumento do comprimento da molécula a ser

movimentada) tende a reduzir o volume livre e, portanto, aumentar a T_g (CANEVAROLO, 2006). Isso significa que a transição térmica está diretamente ligada às características estruturais da cadeia polimérica, ou seja, do tipo de álcool utilizado. Devido a isso, os dados serão analisados em duas partes: polímeros sólidos (PES, PPS, PBS e PIS) e polímeros líquidos (12PPS, 12PBS, 13PBS e PDES). Os resultados de ambos os grupos de polímeros podem ser vistos nas Tabelas 4.9 e 4.10, respectivamente.

Inicialmente, analisando os polímeros PES, PPS e PBS, que possuem estruturas semelhantes, é possível ver que os valores de T_m do PES e PBS são nitidamente maiores que os valores de T_m do PPS. SOCCIO (2007) aponta que o efeito par ou ímpar (citado mais adiante nos resultados de cristalinidade) também afeta as temperaturas de transição térmica. De acordo com esse trabalho, polímeros com um número par por unidades de repetição apresentam T_m maior do que aqueles que são caracterizados por um número ímpar de carbonos, como o PPS. Além disso, esse autor também mostrou que, em uma sequência de polímeros “pares”, o valor da T_m aumenta à medida que o comprimento da parte alifática da cadeia cresce. Nos resultados mostrados na Tabela 4.9, principalmente quando os polímeros de mesma proporção são comparados, essa tendência também é verificada entre o PES e PBS. Também é importante citar que os trabalhos de CHRISSAFIS, PARASKEVOPOULOS e BIKIARIS (2005), UMARE, CHANDURE e PANDEY (2006), e CAO *et al* (2002), encontraram valores de 104, 45 e 115,9 °C de T_m para o PES, PPS e PBS, respectivamente, similares aos obtidos no presente trabalho.

Por outro lado, analisando a T_g, não foi possível obter em nenhuma das oito análises de DSC realizadas um único valor de temperatura de transição vítrea para os polímeros à base de 1,4-butanodiol. Isso pode ser visto na Figura 4.20, na qual consta um exemplo de termograma de DSC do polímero produzido na proporção 3-2 somente com esterificação. Como as condições do teste foram iguais para todas as amostras e um dos parâmetros críticos do DSC é a taxa de aquecimento do material, é possível admitir que o PBS não seja sensível à taxa de aquecimento de 10 °C/min. CAO *et al* (2002) e BIKIARIS, PAPAGEORGIU e ACHILIAS (2005) utilizaram uma taxa de aquecimento de 20 °C/min e reportaram valores de T_g iguais a -37,7 e -44 °C, respectivamente. Esse fenômeno só ocorre com as amostras de PBS.

Tabela 4.9 – Análises de DSC de amostras de PES, PPS e PBS e PIS produzidas em diferentes condições

Polímero	Etapa	Proporção	Tg (°C)	Tm (°C)		
PES	Esterificação	2-1	-25,58	92,65		
		3-2	-17,72	97,55		
		4-3	-13,82	100,88		
		1-1	-8,89	100,82		
	Esterificação e Transesterificação	2-1	-14,48	101,80		
		3-2	-14,52	100,42		
		4-3	-	98,00		
		1-1	-9,19	104,90		
		PPS	Esterificação	2-1	-39,19	42,74
				3-2	-35,43	-
4-3	-36,89			43,44		
1-1	-35,38			-		
Esterificação e Transesterificação	2-1		-38,96	41,17		
	3-2		-34,85	-		
	4-3		-35,42	43,87		
	1-1		-34,62	41,10		
	PBS		Esterificação	2-1	-	85,37
				3-2	-	105,97
4-3		-		108,47		
1-1		-		113,09		
Esterificação e Transesterificação		2-1	-	105,05		
		3-2	-	111,05		
		4-3	-	108,38		
		1-1	-	115,70		
		PIS	Esterificação	2-1	-6,77	117,81
				3-2	-	-
4-3	6,71			136,98		
1-1	-7,09 / 35,05			-		
Esterificação e Transesterificação	2-1		3,36	-		
	3-2		21,20	9,97 / 56,44		
	4-3		20,96	-		
	1-1		49,57	138,36		

Tabela 4.10 – Análises de DSC de amostras de 12PPS, 12PBS 1,3PBS e PDES produzidas em diferentes condições

Polímero	Etapa	Proporção	Tg (°C)	Tm (°C)
12PPS	Esterificação	2-1	-16,09	-
		3-2	-10,51	-
		4-3	-18,84	-
		1-1	-13,24	-
	Esterificação e Transesterificação	2-1	-10,18	-
		3-2	-8,30	-
		4-3	-11,67	-
		1-1	-12,95	-
12PBS	Esterificação	2-1	-27,15	-
		3-2	-19,26	-
		4-3	-20,41	-
		1-1	-21,69	-
	Esterificação e Transesterificação	2-1	-20,55	-
		3-2	-16,65	-
		4-3	-23,14	-
		1-1	-15,24	-
13PBS	Esterificação	2-1	-39,34	-
		3-2	-27,68	-
		4-3	-22,91	-
		1-1	-22,04	-
	Esterificação e Transesterificação	2-1	-35,64	-
		3-2	-26,18	-
		4-3	-31,27	-
		1-1	-24,85	-
PDES	Esterificação	2-1	-	-
		3-2	-37,50	-
		4-3	-34,41	-
		1-1	-34,81	-
	Esterificação e Transesterificação	2-1	-49,28	-
		3-2	-34,85	-
		4-3	-34,30	-
		1-1	-35,65	-

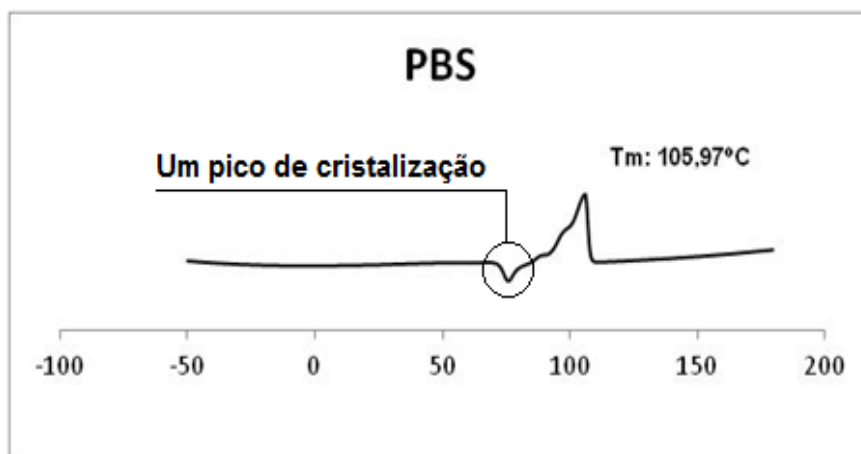


Figura 4.20 – Análise de DSC de amostra de PBS produzida na proporção 3-2 usando somente esterificação

Com relação aos valores de Tg dos polímeros PES e PPS, os polímeros formados a partir de 1,3-propanodiol possuem temperaturas de transição vítrea muito inferiores à dos polímeros originados do etilenoglicol. Considerando que a Tg esteja fortemente ligada à mobilidade da cadeia, é possível verificar que esta qualidade é mais intensa nos polímeros de PPS. SOCCIO *et al* (2009) afirmaram que, à medida que o número de grupos CH₂ aumenta na cadeia, o número de grupos funcionais éster diminui, e que devido a isso, há maior mobilidade da cadeia polimérica, gerando uma Tg menor. Isso demonstra que um único carbono adicional na estrutura alifática do mero pode causar uma diferença significativa na propriedade do polímero final. Os resultados de DSC do PPS foram representados pelo polímero da Figura 4.21, produzido a partir da proporção 3-2, usando somente a esterificação.

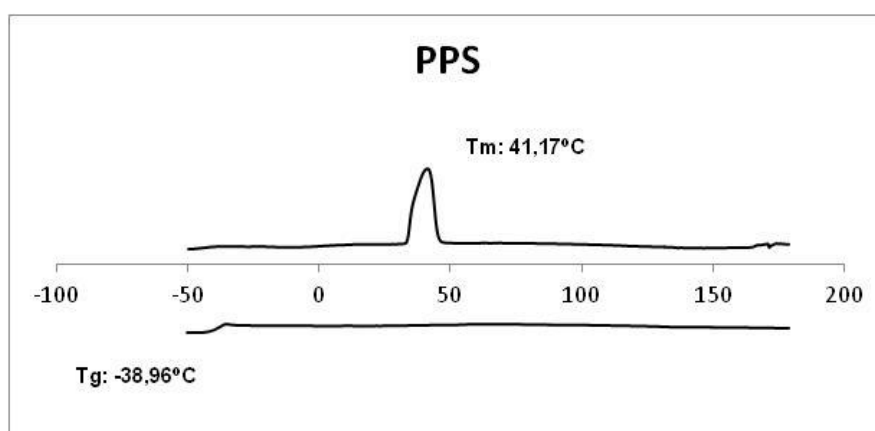


Figura 4.21 – Análise de DSC de amostra de PPS produzida na proporção 3-2 usando somente esterificação

Outro detalhe importante a ser discutido diz respeito ao formato dos resultados de DSC obtidos para o PES na segunda curva de aquecimento. Um deles está representado na Figura 4.22, e nele é possível verificar a existência de dois picos de cristalização. Isso não ocorre nos polímeros resultantes do PBS. Na discussão dos resultados de cristalinidade (próximo tópico) foi citado que os polímeros de PBS se cristalizam mais rápido do que aqueles provenientes do PES. Este provavelmente é o motivo da cristalização do PES ser mais lenta do que a do PBS. De acordo com PAPAGEORGIU, BIKIARIS e ACHILIAS (2007), a cristalização a frio do PES ocorre em duas etapas. A primeira fase supostamente é associada com o crescimento de esferulitos, que foram nucleados a partir do resfriamento do fundido. Já o segundo evento, com ocorrência exotérmica, e por isso com temperatura mais elevada, é mais provavelmente relacionada com a recristalização após a fusão parcial de cristais instáveis. Neste mesmo trabalho, os autores também informaram que polímeros de baixa massa molar (como neste caso exibido na Figura 4.22) costumam apresentar um pico inicial de fusão cristalina, que aparece logo antes do pico de fusão principal.

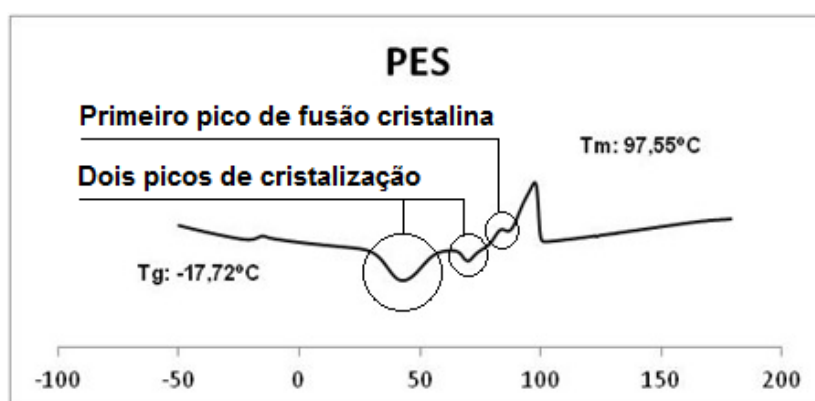


Figura 4.22 – Análise de DSC de amostra de PES produzida na proporção 3-2 usando somente esterificação

O último polímero a ser analisado neste primeiro grupo é o PIS. Neste caso, não foi possível detectar a Tm para algumas amostras deste material. Como o material foi classificado como majoritariamente amorfo na discussão dos resultados de cristalinidade, é possível que ele apresente um percentual pequeno de algum tipo de cristalinidade. Esse é o motivo pelo qual em alguns resultados houve detecção de Tm e em outros não. Além disso, como não existe um padrão específico na amostra, o valor de Tm detectado pode variar, como ocorreu nos resultados apresentados. Outro detalhe

que efetivamente afetou estes resultados foi o fato da polimerização do PIS ter sido ineficiente na maior parte das reações analisadas. A Figura 4.23 representa a polimerização que chegou mais perto do sucesso (realizada na proporção 1-1, usando esterificação e transesterificação). O trabalho de PARK, GOING e KNOWLES (2012) encontrou valores de 73,2 e 145 °C para Tg e Tm, respectivamente. Mesmo que o valor de Tg esteja acima do que foi encontrado neste trabalho, é necessário observar o fato de que o PIS possui a maior Tg dentre os polímeros produzidos. Isso pode ser explicado, de acordo com NOORDORVER (2006), pelo fato de que polímeros com estruturas mais rígidas, como anéis, possuem cadeias mais rígidas e, por isso, maiores valores de Tg.

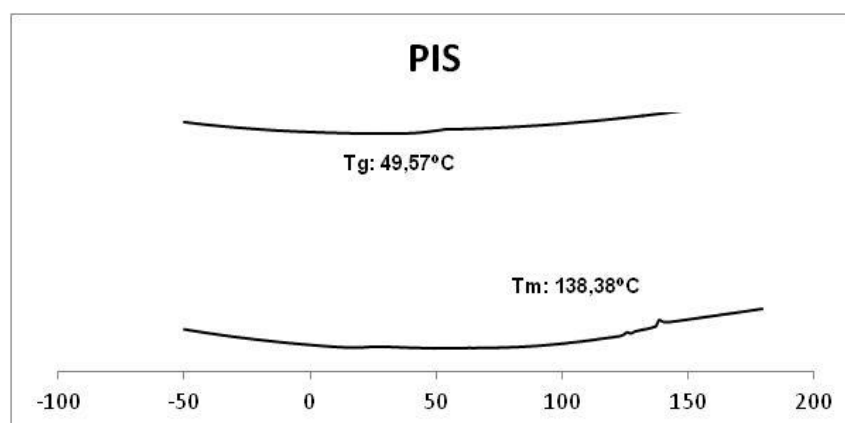


Figura 4.23 – Análise de DSC de amostra de PIS produzida na proporção 1-1 usando esterificação e transesterificação

A segunda parte dos resultados analisados trata dos polímeros líquidos citados como 12PPS, 12PBS, 13PBS e PDES. A Figura 4.24 apresenta exemplos das amostras dos polímeros líquidos produzidos na proporção 2-1, usando esterificação e transesterificação (as análises das outras amostras encontram-se reunidas no anexo). O primeiro dado a ser levado em consideração se refere ao fato de nenhum destes polímeros apresentar Tm. Isso não é surpreendente, considerando o fato de que todos eles foram considerados amorfos de maneira geral. Isso não impede que eles possuam alguma parte cristalina em sua estrutura. Porém, provavelmente esta parte deve ser tão pequena ou insignificante que a fusão não pode ser detectada pelo equipamento durante as análises. Logo, todas as observações deste grupo serão relacionadas à Tg. Devido a isso, a mobilidade da cadeia, que é diretamente afetada pela sua flexibilidade, é extremamente importante para a definição da Tg. Isso explica o motivo pelo qual os polímeros à base de dietilenoglicol apresentam valores de Tg tão baixos.

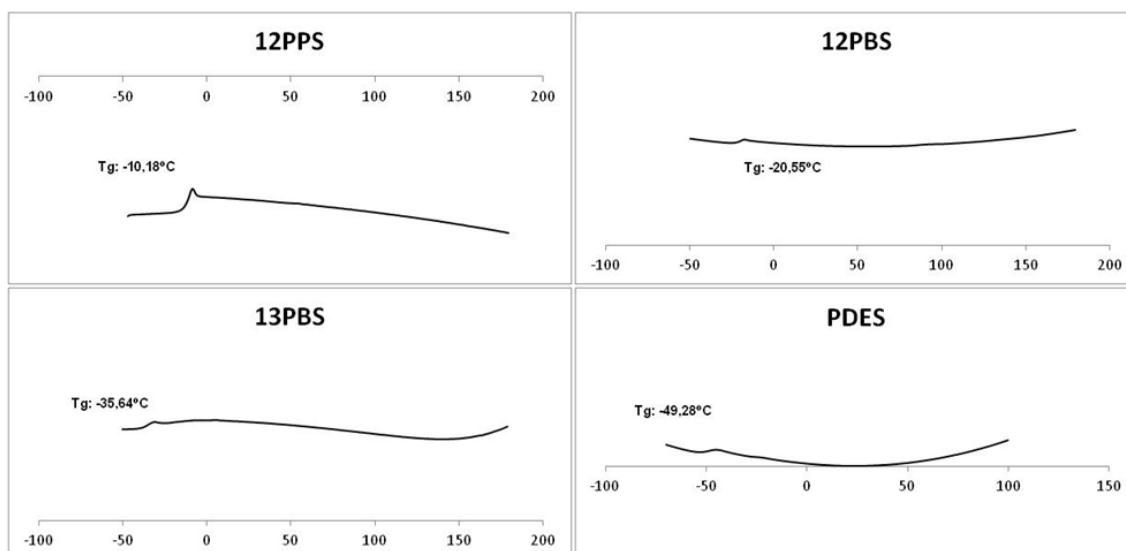


Figura 4.24 – Análises de DSC de amostras de polímeros líquidos produzidos na proporção 2-1 usando esterificação e transesterificação

A influência de outros fatores também deve ser considerada na análise dessa propriedade. Simetria molecular e rigidez da cadeia não afetam T_m e T_g da mesma maneira quantitativa. T_m é mais dependente da simetria molecular, enquanto T_g é mais dependente das forças secundárias e flexibilidade da cadeia (ODIAN, 2004). No mesmo contexto, CANEVAROLO (2002) afirma que com o acréscimo do comprimento do grupo lateral alifático, aumenta a distância entre as cadeias principais, reduzindo as forças secundárias. Essa redução das forças secundárias explica a redução da T_g dos polímeros de 12PBS em relação aos polímeros de 12PPS. Ambos possuem a mesma estrutura, com a diferença de que a ramificação dos polímeros de 12PBS possui dois carbonos, enquanto a ramificação dos polímeros de 12PPS possui somente um. Por outro lado, quando comparamos os polímeros de 12PPS e 13PBS, que possuem ramificação de um carbono, o segundo grupo apresenta valores de T_g menores. Isso pode ser relacionado ao acréscimo do número de carbonos na parte alifática da cadeia, o que está ligado ao aumento da flexibilidade do polímero. Esse mesmo fenômeno foi usado para explicar a diferença de valores de T_g entre PES e PPS.

4.2.5 Difractometria de raios X (DRX)

Apesar de oito tipos diferentes de polímeros terem sido produzidos, somente quatro deles foram analisados por DRX. O motivo para isso se deve simplesmente ao fato deles se apresentarem no estado sólido, um requisito essencial para a análise da

cristalinidade de uma amostra. A maneira pela qual as moléculas de um polímero se organizam umas em relação às outras no espaço depende de fatores estéricos e da regularidade estrutural. Moléculas lineares, com o mesmo tipo de configuração, tendem a alinhar-se, de maneira que o material é capaz de formar um registro regular periódico, cristalizando (ALKCERUD, 2007). Devido a isso, ODIAN (2004) afirma que a presença de ramificações em um polímero usualmente exerce um largo efeito nas propriedades de muitos materiais. A mais significativa alteração de propriedade trazida pelas ramificações é a diminuição na cristalinidade. As cadeias poliméricas ramificadas não se organizam tão facilmente em uma rede cristalina como ocorre nos polímeros lineares. Isso explica porque os polímeros provenientes dos alcoóis 1,2-propanodiol, 1,2-butanodiol e 1,3-butanodiol resultaram em polímeros líquidos.

Por outro lado, os polímeros formados a partir do dietilenoglicol também se tornaram líquidos, apesar da cadeia polimérica não apresentar ramificações. Isso se deve a uma característica específica deste monômero: a alta flexibilidade da cadeia. CHEREMISINOFF (1998) cita o uso de alcoóis relativamente longos, como o dietilenoglicol, para dar alta flexibilidade às cadeias poliméricas, e como consequência, ao produto final. Essa flexibilidade afeta a habilidade do polímero de cristalizar. Quando em excesso, como em polissiloxanos ou borracha natural, impossibilita as cadeias de se organizarem. As conformações das cadeias requeridas para o empacotamento não podem ser mantidas por causa da sua alta flexibilidade (ODIAN, 2004). Comparando-se as estruturas do 1,4-butanodiol e do dietilenoglicol é possível observar que a única diferença entre elas é a presença do oxigênio na cadeia principal. A presença deste elemento, provavelmente, causa o aumento significativo da flexibilidade da cadeia.

Com relação aos resultados de cristalinidade dos polímeros sólidos, os difratogramas podem ser observados na Figura 4.25. Dada a semelhança padrão nos resultados do mesmo tipo de polímero, somente os gráficos da proporção 1-1 (produzidos com esterificação e transesterificação) foram exibidos. O primeiro detalhe a ser observado é a cristalinidade praticamente inexistente no polímero produzido a partir do isosorbide (PIS). Isso já foi verificado em outras pesquisas, como no trabalho de FENOUILLO (2009), que cita a produção de diversos polímeros alifáticos à base de isosorbide, cuja estrutura era majoritariamente amorfa. ALKCERUD (2007) também produziu polímeros à base de isosorbide usando ácido itacônico e ácido succínico, e

estes se apresentaram completamente amorfos. Esse resultado está diretamente ligado à estrutura do monômero, e não às condições de polimerização. De acordo com ODIAN (2004), polímeros que possuem estruturas cíclicas nas cadeias, como é o caso do isosorbide, têm dificuldade de cristalizar. Devido a isso, apesar de ser sólido, não foi possível obter um grau de cristalinidade para este material. Já para os outros três polímeros analisados, os resultados obtidos estão registrados na Tabela 4.11.

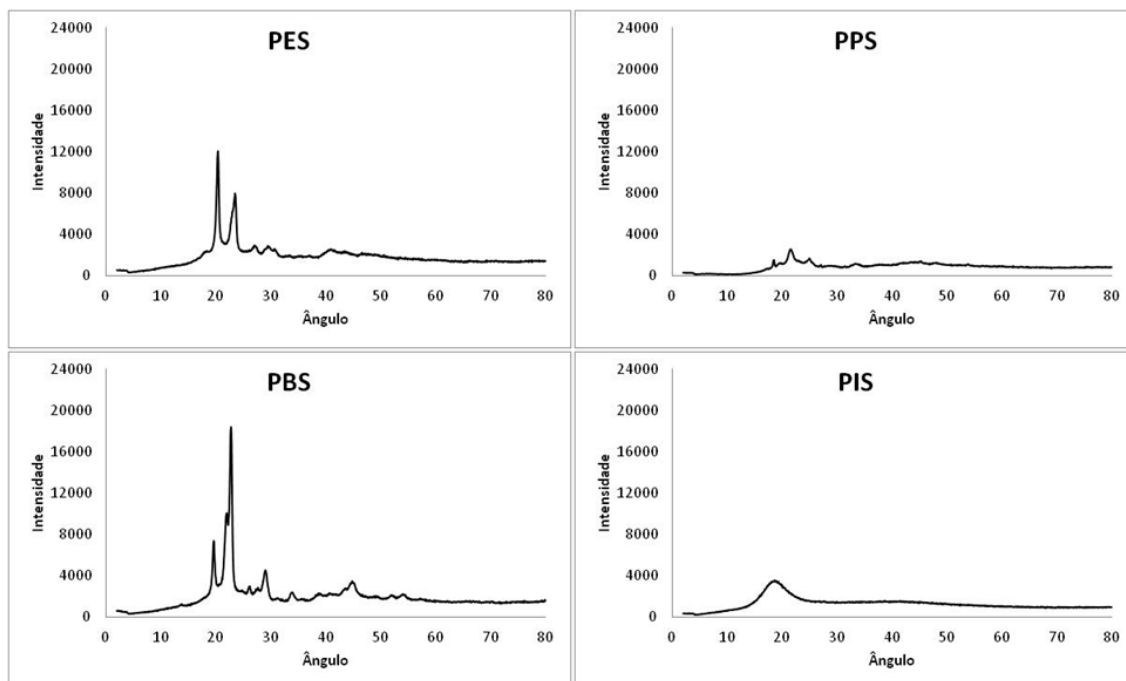


Figura 4.25 – Análises de DRX de amostras de PES, PPS, PBS e PIS produzidas na proporção 1-1 usando esterificação e transesterificação

Tabela 4.11 – Análises de DRX de materiais produzidos em diferentes condições: Graus de cristalinidade

Etapa	Proporção	PES (%)	PPS (%)	PBS (%)
Esterificação	2-1	37	26	26
	3-2	46	26	53
	4-3	47	27	52
	1-1	46	27	51
Esterificação e Transesterificação	2-1	44	25	53
	3-2	44	23	56
	4-3	45	26	55
	1-1	43	26	52

O primeiro detalhe a ser observado se baseia no fato de que os valores da Tabela 4.11 são válidos apenas para uma análise comparativa. Ao medir o grau de cristalinidade de um polímero, o valor pode ser diferente quando se usam técnicas experimentais diferentes, pois a cristalinidade não pode ser medida experimentalmente em termos absolutos (CANEVAROLO, 2002). Em seguida, também é possível observar que o índice obtido não depende necessariamente da proporção de reagente utilizado, nem mesmo da etapa utilizada na produção do polímero. A exceção para esta verificação está na proporção 2-1, devido à reação de polimerização mais ineficiente, como descrito de forma mais específica no tópico sobre os resultados de polimerização. Isso significa que a cristalinidade de um polímero depende largamente das suas características estruturais, o que neste caso significa o tipo de álcool que reage com o ácido succínico.

Observando os valores obtidos, é possível verificar que os polímeros formados a partir de 1,3-propanodiol (PPS) possuem uma cristalinidade significativamente menor do que aqueles formados por etilenoglicol (PES) e 1,4-butanodiol (PBS). Esse mesmo índice de cristalinidade inferior foi observado por BIKIARIS, PAPAGEORGIOU e ACHILIAS (2005), que apresentou 32, 40 e 48 % para os polímeros PPS, PES e PBS, respectivamente, similares aos obtidos no presente trabalho. Isso se deve a um efeito particular que o número de grupos CH_2 causa na cadeia polimérica. O número ímpar de unidades de metileno presentes no segmento diol é responsável por baixos pontos de fusão, baixos graus de cristalinidade e altas taxas de degradação dos polímeros, quando comparados com seus homólogos baseados em etilenoglicol ou 1,4-butanodiol (ANADA *et al*, 2007).

Outro fato importante a ser observado são os índices de cristalinidade próximos, porém sempre inferiores, que o PES apresenta em relação ao PBS. A proximidade dos valores pode ser compreendida pelo fato de ambos os polímeros possuírem estruturas cristalinas semelhantes. O trabalho de DIAZ (2014) indicou a presença da estrutura conhecida como cristal α tanto no PES como no PBS. Além disso, de acordo com XUO e GUO (2010), o PBS possui duas modificações cristalinas: cristal α e cristal β , dependendo das condições de cristalização. A primeira ocorre quando a cristalização se dá a partir do estado fundido, e a segunda quando há tensão mecânica.

É importante citar que todos os polímeros foram resfriados à temperatura ambiente, após a reação em estado fundido. Entretanto, mesmo tendo estruturas e

condições de cristalização semelhantes, o PES apresenta uma cristalinidade inferior. Isso significa que o processo de criação dos cristais difere em cada um dos polímeros. BIKIARIS, PAPAGEORGIU e ACHILIAS (2005) verificaram que a taxa de recristalização, assim como de cristalização, é significativamente mais rápida para o PBS, quando comparada ao PES. Ou seja, para o mesmo tempo e condições de resfriamento, o PBS irá formar mais cristais que o PES, justificando a superioridade do seu índice de cristalinidade.

4.2.6 Viscosimetria

Devido ao formato naturalmente líquido, os polímeros 12PPS, 12PBS, 13PBS e PDES, foram os únicos em que os testes de viscosidade foram efetuados. Dado o fato que estes materiais são amorfos, definir uma conformação para a organização estrutural das cadeias poliméricas se torna importante. O formato sugerido se encontra na Figura 4.26. No cenário determinado, as cadeias são longas o suficiente para formar pontos de embaraçamento que restringem o escoamento. Esses pontos são de grande importância para as propriedades reológicas e para o comportamento mecânico do material (AKCELRUD, 2007). De acordo com CANEVAROLO (2002), em uma estrutura chamada de novelo, aleatória ou enrodilhada, uma cadeia polimérica com total mobilidade tende a se enrolar em um novelo por razões termodinâmicas. Esta conformação é aleatória, não definindo nenhuma periodicidade. Normalmente, todas as cadeias poliméricas em solução (sem agitação), no estado fundido (sem fluxo) ou na fase amorfa do estado sólido, apresentam esse tipo de conformação.



Figura 4.26 – Cadeias emaranhadas no estado amorfo (Fonte: AKCELRUD, 2007)

A realização dos testes de reologia tinha o objetivo de obter os valores de viscosidade das amostras no formato de gráficos. Estes gráficos seriam formados por

duas séries (ida e volta), que serviriam simplesmente para verificar o comportamento reológico destas amostras no tempo. Além disso, a verificação dos valores de viscosidade à temperatura ambiente (25 °C) e a 100 °C tinha a finalidade de analisar o efeito da temperatura nas amostras. Com base nisso, algumas informações devem ser destacadas para que a avaliação dos dados seja feita de forma clara. O primeiro deles se refere ao fato de que os valores de viscosidade variam de forma significativa entre as amostras. Isso ocorre tanto entre polímeros diferentes, como entre polímeros do mesmo tipo. A maioria das propriedades mecânicas mais importantes depende e varia consideravelmente com massa molar (ODIAN, 2004). Isso também é válido para a viscosidade e pode explicar a variedade de valores encontrados para o mesmo tipo de polímero. A segunda observação está diretamente relacionada a um fenômeno que ocorreu em diversas análises a 25 °C, e impediu que a obtenção de vários gráficos fosse atingida. Durante os testes, o equipamento alcançou seu torque máximo e foi incapaz de finalizar diversas análises nas condições propostas. A Tabela 4.12 traz um relatório das amostras que foram afetadas no processo. A definição “OK” se refere às amostras em que foi possível finalizar as análises e a definição “Máximo” se refere às amostras em que o torque máximo foi atingido e a análise não pode ser finalizada.

Tabela 4.12 – Viscosidade a 25 °C: Relatório das análises

Situação das análises por tipo de polímero					
Etapa	Proporção	12PPS	12PBS	13PBS	PDES
Esterificação	2-1	Máximo	OK	OK	OK
	3-2	Máximo	Máximo	OK	OK
	4-3	Máximo	Máximo	Máximo	OK
	1-1	Máximo	Máximo	Máximo	OK
Esterificação e Transesterificação	2-1	Máximo	Máximo	OK	OK
	3-2	Máximo	Máximo	Máximo	OK
	4-3	Máximo	Máximo	Máximo	OK
	1-1	Máximo	Máximo	Máximo	Máximo

Para entender a razão pela qual esse fenômeno ocorreu de forma tão frequente, duas situações devem ser observadas: o valor das viscosidades e o comportamento reológico do polímero à temperatura ambiente. Com relação ao primeiro, deve-se levar

em consideração que uma viscosidade em torno de 1500 Pa.s é extremamente alta e diversas amostras apresentaram viscosidade acima desse patamar. Somado a isso, foi constatado que esses polímeros, quando estão em temperatura ambiente, apresentam comportamento aparentemente reopéxico. Isso significa que a viscosidade da amostra aumenta com o passar do tempo (ROCHA, 2007). Devido a esse comportamento, além do equipamento iniciar a análise com um alto valor de viscosidade, esta continuava aumentando com o tempo; após certo período, a continuidade do procedimento se tornava insustentável.

De acordo com AKCELRUD (2007), depois de um certo ponto de crescimento das cadeias, uma cadeia interfere no escoamento da outra. É o escoamento em rede. Analisando as informações levantadas, a interferência das cadeias umas nas outras, a sua organização aleatória e a presença de ramificações, é possível considerar que estas características sejam as condições necessárias para o surgimento de um comportamento aparentemente reopéxico no polímero. A Figura 4.27 mostra o polímero PDES produzido na proporção 1-1, usando somente esterificação, como exemplo de comportamento aparentemente reopéxico detectado (os resultados de todas as amostras se encontram nos Apêndice D e E).

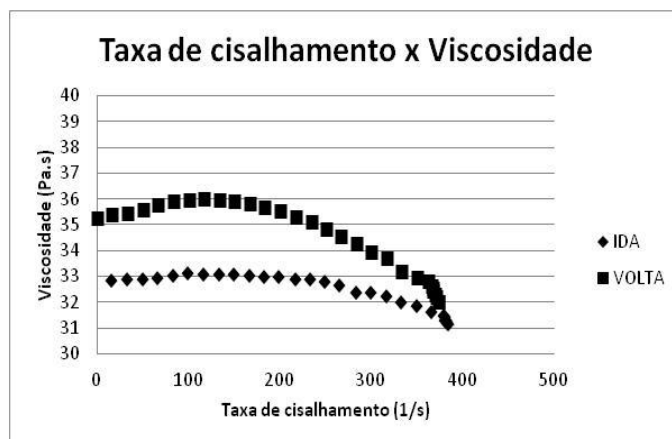


Figura 4.27 – Comportamento aparentemente reopéxico do PDES produzido na proporção 1-1 usando somente esterificação

Observando esse contexto, ainda que os gráficos não possam ser obtidos, a comparação das viscosidades entre as amostras deve ser feita. Em consequência disso, a análise dos dados foi feita considerando somente o primeiro valor de viscosidade detectada pelo equipamento. Com isso foi possível verificar quais polímeros

apresentaram os maiores valores para essa propriedade, ou a maior resistência ao movimento em baixas tensões de cisalhamento. A partir desses dados, foi detectado que dos 8 maiores valores de viscosidade, 7 deles pertencem a polímeros que foram produzidos usando esterificação e transesterificação. Este detalhe mostra que as etapas de reação utilizadas na produção do material exercem grande impacto nas suas propriedades mecânicas e confirmam uma vez mais a produção de polímeros de altas massas molares. Por outro lado, o tipo de álcool utilizado também é determinante neste tipo de propriedade do polímero. Isso pode ser facilmente observado quando se verifica que dos 16 maiores valores de viscosidade, 15 deles pertencem aos polímeros 12PPS e 12PBS. O que esses polímeros têm em comum é o fato de ambos possuírem somente dois grupos CH_2 na cadeia principal do álcool. A Tabela 4.13 reúne os resultados obtidos nas análises para as duas condições: 25 °C (temperatura ambiente) e 100 °C.

De acordo com SOCCIO *et al* (2009), quanto maior o número de grupos metila na cadeia polimérica, menor a concentração de grupos éster, que são rígidos. Isso causa um aumento na flexibilidade da cadeia. Essa explicação mostra que a mobilidade da cadeia, além de influenciar a Tg como visto anteriormente, também exerce um papel importante na magnitude da viscosidade. Devido a isso, os menores valores de viscosidade foram obtidos para os polímeros que possuem uma parte alifática mais longa.

A proporção de álcool utilizada na reação também foi analisada, mas nenhuma relação direta com a viscosidade do material foi encontrada. Por outro lado, o aumento da temperatura altera completamente as propriedades reológicas do material. Em todas as amostras, foi possível verificar que a 100 °C o valor da viscosidade cai de forma significativa. Em alguns casos, a viscosidade detectada a 100 °C chega a ser mais de 1000 vezes menor que o valor na temperatura ambiente. Além disso, o comportamento reológico, que antes era aparentemente reopéxico, passa a ser newtoniano de forma geral. Quando a temperatura aumenta, as cadeias poliméricas se movimentam mais livremente. Isso provavelmente causou um maior afastamento entre elas, o que reduziu de forma significativa a resistência ao escoamento, gerando valores de viscosidade bem menores e eliminando majoritariamente o caráter aparentemente reopéxico do material. A Figura 4.28 mostra um exemplo do comportamento newtoniano detectado, e representado pelo polímero 12PBS na proporção 1-1, produzido a partir da esterificação e transesterificação.

Tabela 4.13 – Análises de viscosidade a baixas taxas de cisalhamento para 12PPS, 12PBS, 13PBS e PDES: a 25 e a 100°C

Polímero	Etapa	Proporção	25 °C (Pa.s)	100 °C (Pa.s)
12PPS	Esterificação	2-1	153,4000	0,3677
		3-2	491,8000	0,6208
		4-3	371,8000	0,4620
		1-1	157,5000	0,2740
	Esterificação e Transesterificação	2-1	2347,0000	3,1050
		3-2	659,6000	1,6080
		4-3	2678,000	1,2830
		1-1	2288,0000	2,9170
12PBS	Esterificação	2-1	7,7290	0,0749
		3-2	153,1000	0,5144
		4-3	86,9300	0,2506
		1-1	124,7000	0,2937
	Esterificação e Transesterificação	2-1	119,3000	0,5864
		3-2	857,5000	2,4530
		4-3	177,6000	0,7222
		1-1	522,8000	1,8670
13PBS	Esterificação	2-1	3,0110	0,0520
		3-2	29,5600	0,2456
		4-3	34,1700	0,2493
		1-1	47,2300	0,2814
	Esterificação e Transesterificação	2-1	8,5170	0,1336
		3-2	67,9200	0,5722
		4-3	72,1100	0,6100
		1-1	383,1000	2,1610
PDES	Esterificação	2-1	0,6330	0,0279
		3-2	5,2120	0,1031
		4-3	5,7640	0,1033
		1-1	32,8200	0,3221
	Esterificação e Transesterificação	2-1	2,5460	0,0611
		3-2	16,9400	0,2714
		4-3	3,2320	0,0972
		1-1	79,9800	1,0720

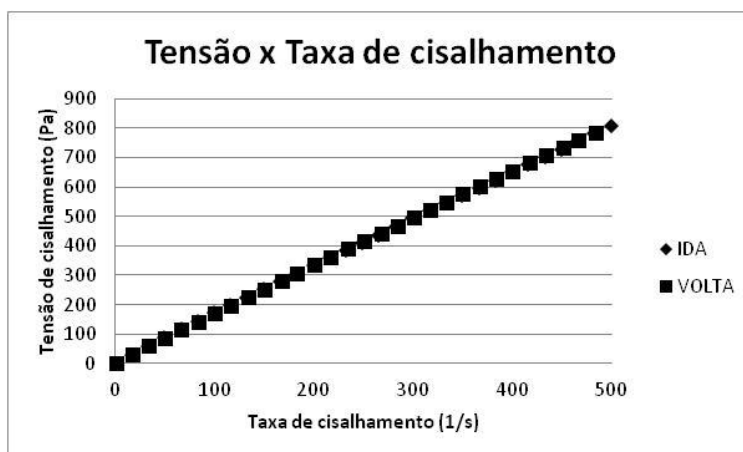


Figura 4.28 – Comportamento Newtoniano da amostra de 12PBS produzido na proporção 1-1 usando esterificação e transesterificação

4.2.7 Análise de cor

As observações relativas à cor dos polímeros foram baseadas na absorção do comprimento de onda de 400 nm. A relação entre a cor observada e o comprimento de onda lido deve ser compreendida. A porção do espectro eletromagnético entre 400 e 750 nm é a região visível. Ondas de luz com comprimentos de onda entre esses limites aparecem coloridas para o olho humano. O fenômeno da cor em compostos, entretanto, não é tão simples como a discussão sugere. Se uma substância absorve luz visível, ela aparenta ter uma cor; caso contrário, aparenta ser branca. Contudo, compostos que absorvem luz na região visível do espectro não possuem a cor correspondente ao comprimento da luz absorvida. Em vez disso, há uma relação inversa entre a cor observada e a cor absorvida (PAVIA *et al*, 2014). A Tabela 4.14 apresenta a relação existente entre as cores.

Tabela 4.14 – Relação entre a cor da luz absorvida pelo composto e a cor observada. Fonte: (PAVIA *et al*, 2014)

Cor da luz absorvida	Comprimento da luz absorvida (nm)	Cor observada
Violeta	400	Amarela
Azul	450	Laranja
Azul-verde	500	Vermelho
Amarelo-verde	530	Vermelho-violeta
Amarelo	550	Violeta
Laranja-vermelho	600	Azul-verde
Vermelho	700	Verde

Além de entender a relação da cor com o comprimento de onda de 400 nm, também é necessário verificar a origem desse aspecto amarelado apresentado pelas amostras. Nesse caso, as reações de termo-oxidação exercem um papel relevante. De acordo com CANEVAROLO (2002), a reação de oxidação é lenta na temperatura ambiente, mas é acelerada em altas temperaturas, na região da temperatura de processamento. Esta reação gera produtos carbonilados, que têm coloração amarelada, o que é prejudicial, pois altera a cor do produto final. A análise da influência desse tipo de reação nos polímeros será feita com base na divisão dos polímeros em dois grupos: polímeros líquidos e sólidos. A Tabela 4.15 apresenta os resultados registrados para o primeiro grupo formados pelas amostras de 12PPS, 12PBS, 13PBS e PDES. Os resultados do segundo grupo de análise se encontram na Tabela 4.16.

É importante citar que a maior diferença de leitura entre duas medidas foi de 0,0030. Devido a isso, este valor foi adotado como margem de erro padrão para todos os valores obtidos no equipamento de análise UV. Sobre os dados registrados, com exceção dos polímeros à base de isosorbide e 1,3-propanodiol, todas as amostras apresentaram valores de absorção muito baixos para os produtos obtidos, usando somente esterificação. Isso significa que nesta etapa as reações de termo-oxidação, caso existam, ocorrem de maneira praticamente imperceptível. Por outro lado, quando a etapa de transesterificação é incluída no processo de polimerização, a absorção das amostras aumenta de forma considerável em todos os tipos de polímeros, incluindo PPS e PIS. Isso mostra que as reações de termo-oxidação ocorrem de forma mais intensa nesta segunda etapa, provavelmente por causa da presença do catalisador.

Em uma situação diferente, quando os valores de absorção são comparados considerando a proporção molar utilizada na reação, nenhuma relação é obtida de forma significativa. Isso é compreensível, tendo em vista que todos os alcoóis líquidos são incolores e, por isso, são incapazes de absorver luz na região do visível. Logo, o excesso de álcool utilizado não afeta diretamente a cor do polímero final. O comportamento dos polímeros sintetizados a partir de 1,3-propanodiol, no que diz respeito à maior absorção durante a etapa de esterificação, quando comparados com as outras amostras, também deve ser observado. Para este polímero, as reações de termo-oxidação já apresentam resultados visíveis na primeira etapa de produção. ANADA *et al* (2007) cita os polímeros à base de 1,3-propanodiol como materiais que possuem alta taxa de

biodegradação, se comparados com aqueles provenientes de etilenoglicol ou 1,4-butanodiol. Como a termo-oxidação também representa uma forma de degradação da cadeia polimérica, talvez essa maior tendência à biodegradação esteja ligada ao surgimento de cor antecipada nessas amostras.

A outra exceção que deve ser verificada são os polímeros à base de isosorbide. Estes materiais apresentam os maiores valores de absorção e, por isso, a cor amarela mais intensa dentre as amostras. Porém, neste caso, a cor amarela já era esperada, considerando o fato do álcool possuir o formato de cristais amarelados. Isso pode ser observado na Figura 4.29. Além disso, a pureza do monômero exerce um papel importante no produto final. De acordo com NOORDORVER (2006), a cor do material depende fortemente da pureza do isosorbide. Caso o álcool seja de alta pureza, é possível obter materiais transparentes e incolores. A razão para esta baixa pureza é a presença de isômeros, produtos menos desidratados, e produtos e resíduos de degradação. Eles causam amarelecimento inaceitável dos polímeros e limitações de massa molar (FENOUILLO, 2009). Nesse mesmo contexto, TAN *et al* (2010) sintetizou polímeros com 1,4-butanodiol, etilenoglicol e isosorbide e determinou que a sensibilidade do isosorbide à termo-oxidação a altas temperaturas necessárias à polimerização foi a causa da cor amarela dos materiais. Portanto, o amarelecimento de materiais à base de isosorbide já poderia ser esperado.



Figura 4.29 – Fotografia do monômero isosorbide em balão aquecido

Tabela 4.15 – Análise de cor das amostras dos polímeros 12PPS, 12PBS 1,3PBS e PDES produzidos em diferentes condições

Polímero	Etapa	Proporção	Medida 1	Medida 2	Média (±0,0030)
12PPS	Esterificação	2-1	0,0030	0,0030	0,0030
		3-2	0,0050	0,0040	0,0045
		4-3	0,0030	0,0030	0,0030
		1-1	0,0070	0,0080	0,0075
	Esterificação e Transesterificação	2-1	0,0100	0,0120	0,0110
		3-2	0,0170	0,0190	0,0180
		4-3	0,0160	0,0160	0,0160
		1-1	0,0120	0,0130	0,0125
12PBS	Esterificação	2-1	0,0060	0,0040	0,0050
		3-2	0,0060	0,0060	0,0060
		4-3	0,0050	0,0050	0,0050
		1-1	0,0050	0,0050	0,0050
	Esterificação e Transesterificação	2-1	0,0140	0,0160	0,0150
		3-2	0,0140	0,0150	0,0145
		4-3	0,0120	0,0130	0,0125
		1-1	0,0180	0,0190	0,0185
13PBS	Esterificação	2-1	0,0040	0,0030	0,0035
		3-2	0,0040	0,0030	0,0035
		4-3	0,0030	0,0020	0,0025
		1-1	0,0030	0,0050	0,0040
	Esterificação e Transesterificação	2-1	0,0160	0,0140	0,0150
		3-2	0,0200	0,0200	0,0200
		4-3	0,0170	0,0190	0,0180
		1-1	0,0160	0,0180	0,0170
PDES	Esterificação	2-1	0,0040	0,0030	0,0035
		3-2	0,0030	0,0030	0,0030
		4-3	0,0050	0,0070	0,0060
		1-1	0,0060	0,0060	0,0060
	Esterificação e Transesterificação	2-1	0,0040	0,0070	0,0055
		3-2	0,0220	0,0200	0,0210
		4-3	0,0190	0,0240	0,0215
		1-1	0,0200	0,0220	0,0210

Tabela 4.16 – Análises de cor de amostras dos polímeros PES, PPS, PBS e PIS produzidos em diferentes condições

Polímero	Etapa	Proporção	Medida 1	Medida 2	Média (±0,0030)
PES	Esterificação	2-1	0,0040	0,0040	0,0040
		3-2	0,0050	0,0050	0,0050
		4-3	0,0060	0,0070	0,0065
		1-1	0,0070	0,0090	0,0080
	Esterificação e Transesterificação	2-1	0,0150	0,0160	0,0155
		3-2	0,0120	0,0110	0,0115
		4-3	0,0130	0,0130	0,0130
		1-1	0,0120	0,0120	0,0120
PPS	Esterificação	2-1	0,0220	0,0250	0,0235
		3-2	0,0190	0,0180	0,0185
		4-3	0,0200	0,0180	0,0190
		1-1	0,0200	0,0220	0,0210
	Esterificação e Transesterificação	2-1	0,0330	0,0330	0,0330
		3-2	0,0310	0,0280	0,0295
		4-3	0,0300	0,0280	0,0290
		1-1	0,0290	0,0280	0,0285
PBS	Esterificação	2-1	0,0060	0,0060	0,0060
		3-2	0,0060	0,0080	0,0070
		4-3	0,0080	0,0070	0,0075
		1-1	0,0060	0,0050	0,0055
	Esterificação e Transesterificação	2-1	0,0240	0,0230	0,0235
		3-2	0,0220	0,0210	0,0215
		4-3	0,0240	0,0240	0,0240
		1-1	0,0200	0,0200	0,0200
PIS	Esterificação	2-1	0,0460	0,0440	0,0450
		3-2	0,0420	0,0400	0,0410
		4-3	0,0420	0,0420	0,0420
		1-1	0,0410	0,0420	0,0415
	Esterificação e Transesterificação	2-1	0,0490	0,0500	0,0495
		3-2	0,0510	0,0510	0,0510
		4-3	0,0490	0,0490	0,0490
		1-1	0,0580	0,0600	0,0590

4.2.8 Análise termogravimétrica (TGA)

Dentre as propriedades dos polímeros, a estabilidade térmica é uma das mais relevantes. Devido a isso, os resultados obtidos a partir do TGA foram analisados levando diversos detalhes em consideração. Inicialmente estes fatores se referem à temperatura de início da perda de massa, o formato do gráfico termogravimétrico, e a temperatura máxima de degradação do polímero. É importante analisar estes elementos para obter uma visão detalhada das amostras. Desta forma, é compreensível pensar que a perda de massa causada pela ação térmica do TGA atinja primeiro as moléculas mais voláteis, ou de menor massa molar, para em seguida alcançar moléculas maiores, como oligômeros, e depois as cadeias poliméricas. Com base nisso, cada aspecto da análise representa uma tentativa de descrever as fases de degradação do material, que é formado por uma mistura complexa de moléculas de diferentes pesos e tamanhos moleculares.

A menor molécula que pode estar presente nesta mistura é a água. Como ela possui ponto de ebulição no valor de 100 °C, isso explica a presença em massa deste valor nos resultados obtidos da temperatura de início de perda de massa. Apesar disso, o percentual de massa perdido nessa temperatura é extremamente baixo, sendo inferior a, aproximadamente, 2% do material. Considerando a alta taxa de remoção de subprodutos durante a policondensação, é possível que a maior parte desta água tenha origem na umidade do ambiente, absorvida pela amostra durante sua manipulação antes da realização dos testes (pesagem, transferência, etc). Também há a possibilidade da presença de monômeros de álcool que não reagiram, mas baseado nas temperaturas de ebulição, isso ocorreria em valores a partir de 200 °C, aproximadamente. Perdas de massa nessa temperatura aparecem em algumas amostras. Com relação a esse aspecto, é possível verificar que ele não depende diretamente da proporção molar dos reagentes ou da etapa utilizada na reação, mas sim da eficiência de remoção dos subprodutos, do manuseio das amostras e da resistência dos alcoóis a essa remoção. Os resultados adquiridos com as análises de TGA foram novamente divididos em dois grupos. As Tabelas 4.17 e 4.18 reúnem os resultados numéricos dos dois grupos. Já as Figura 4.30 a 4.37 apresentam os resultados visuais das análises de TGA, que são essenciais para análise do próximo aspecto a ser verificado: o formato dos gráficos. Além disso, o Apêndice G reúne os termogramas de cada amostra separadamente.

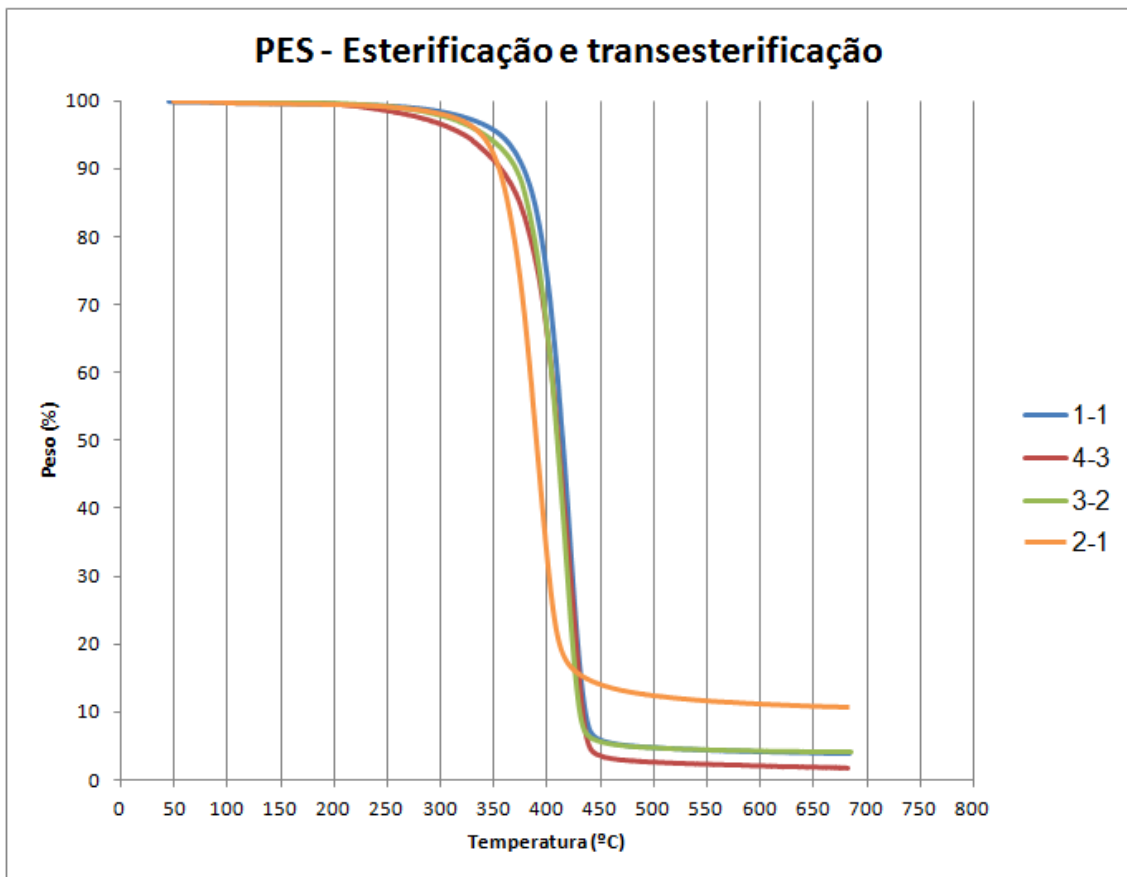
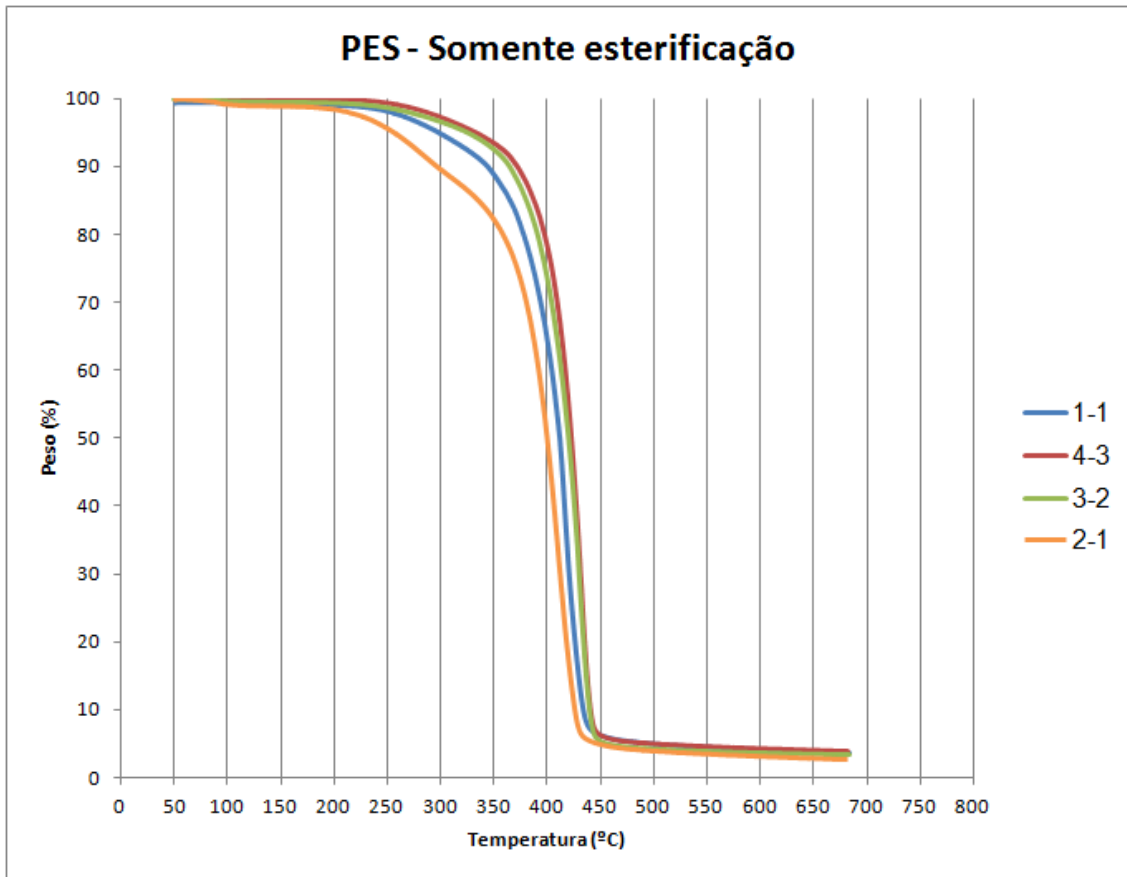


Figura 4.30 – Análises de TGA de amostras de PES produzidas em diferentes condições

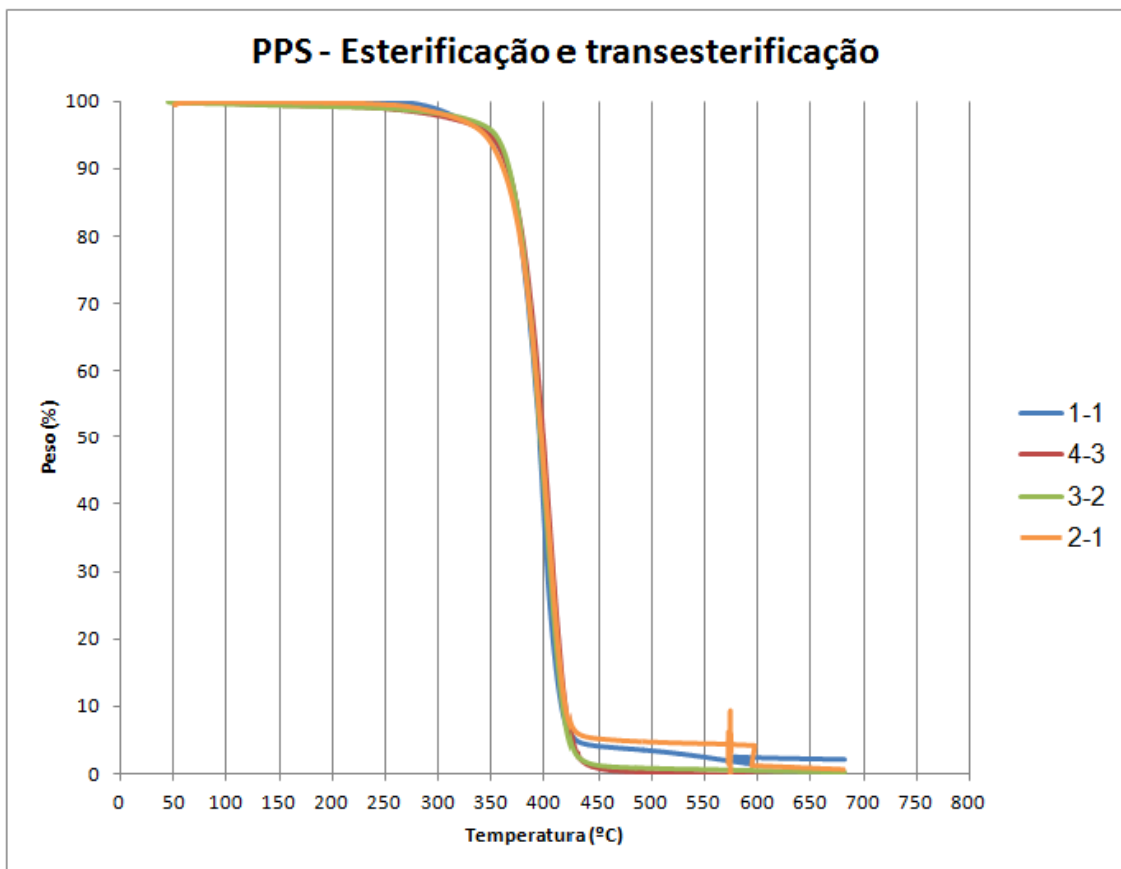
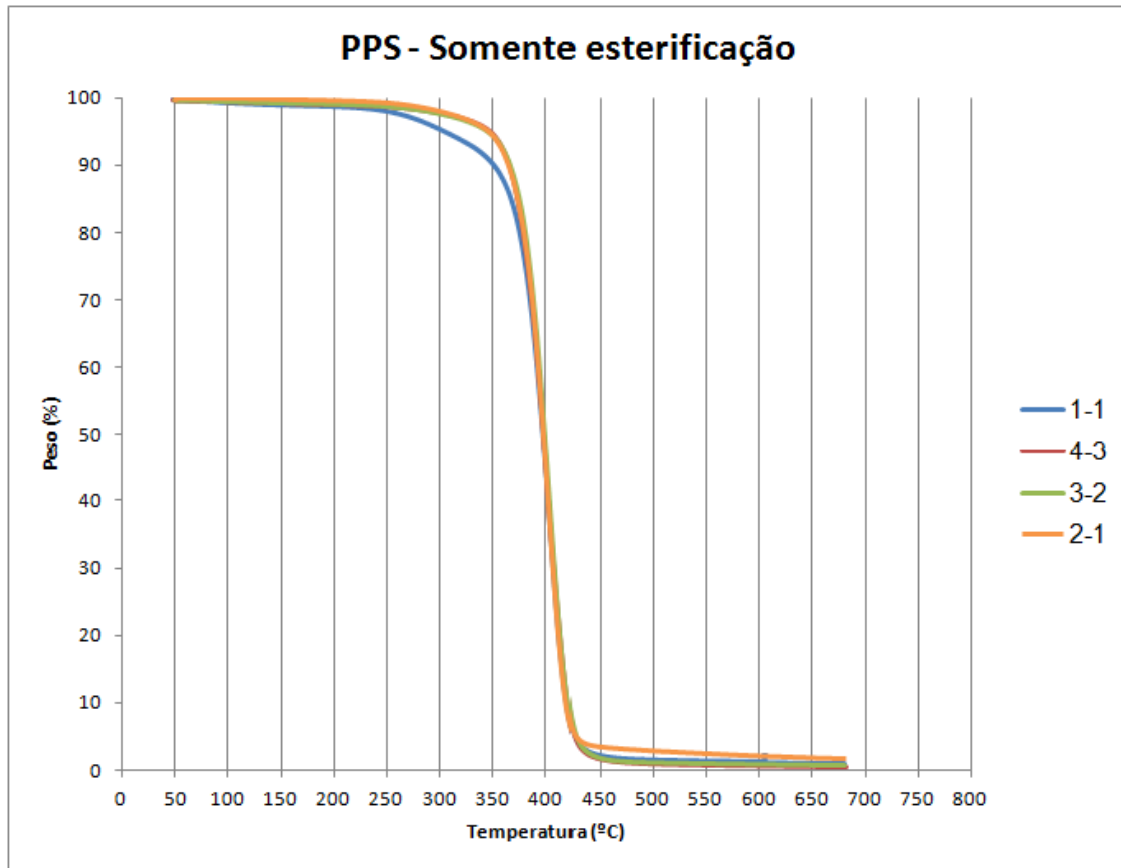


Figura 4.31 – Análises de TGA de amostras de PPS produzidas em diferentes condições

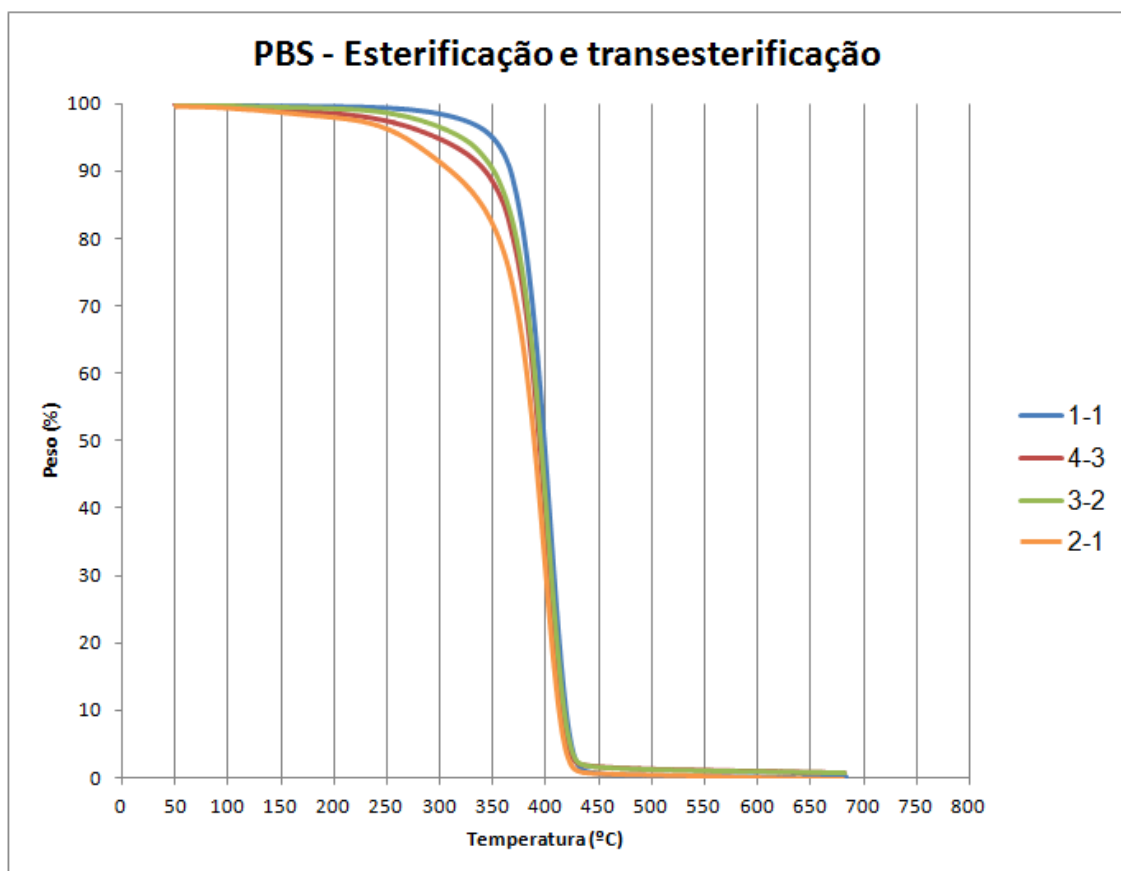
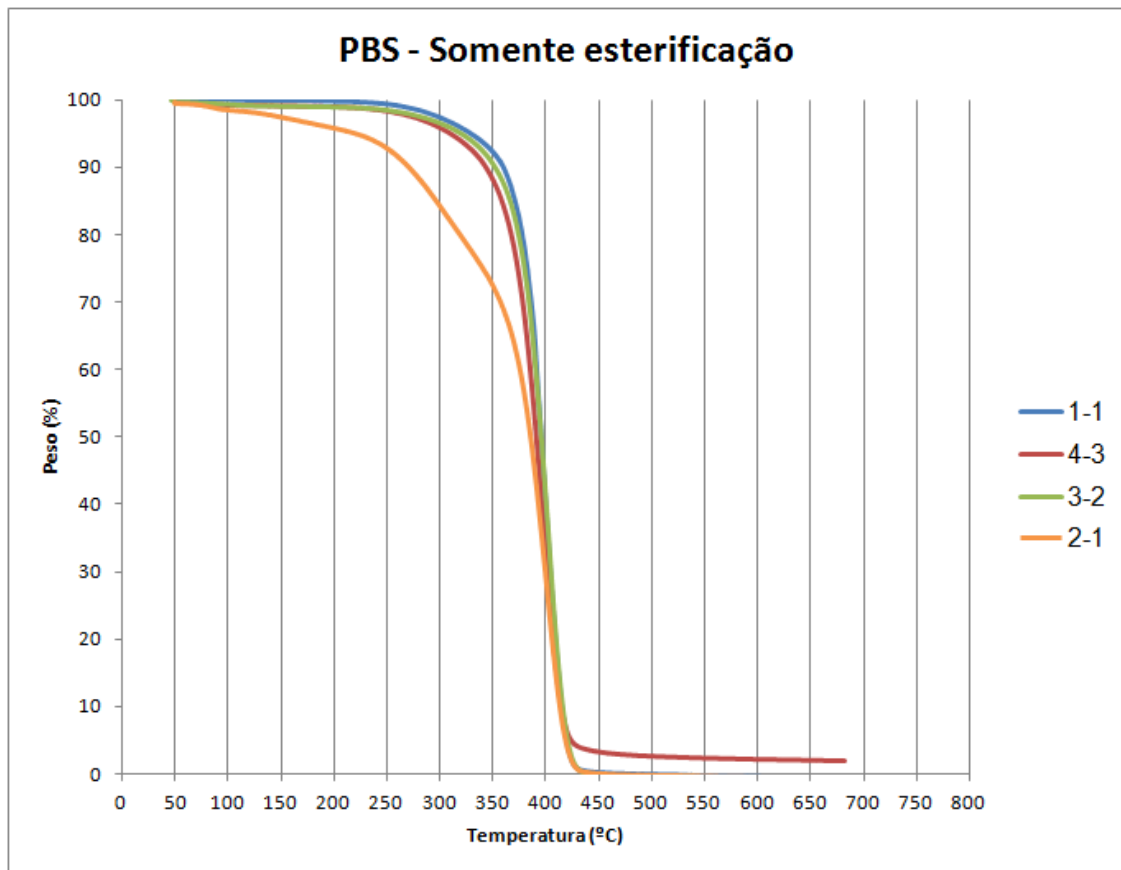


Figura 4.32 – Análises de TGA de amostras de PBS produzidas em diferentes condições

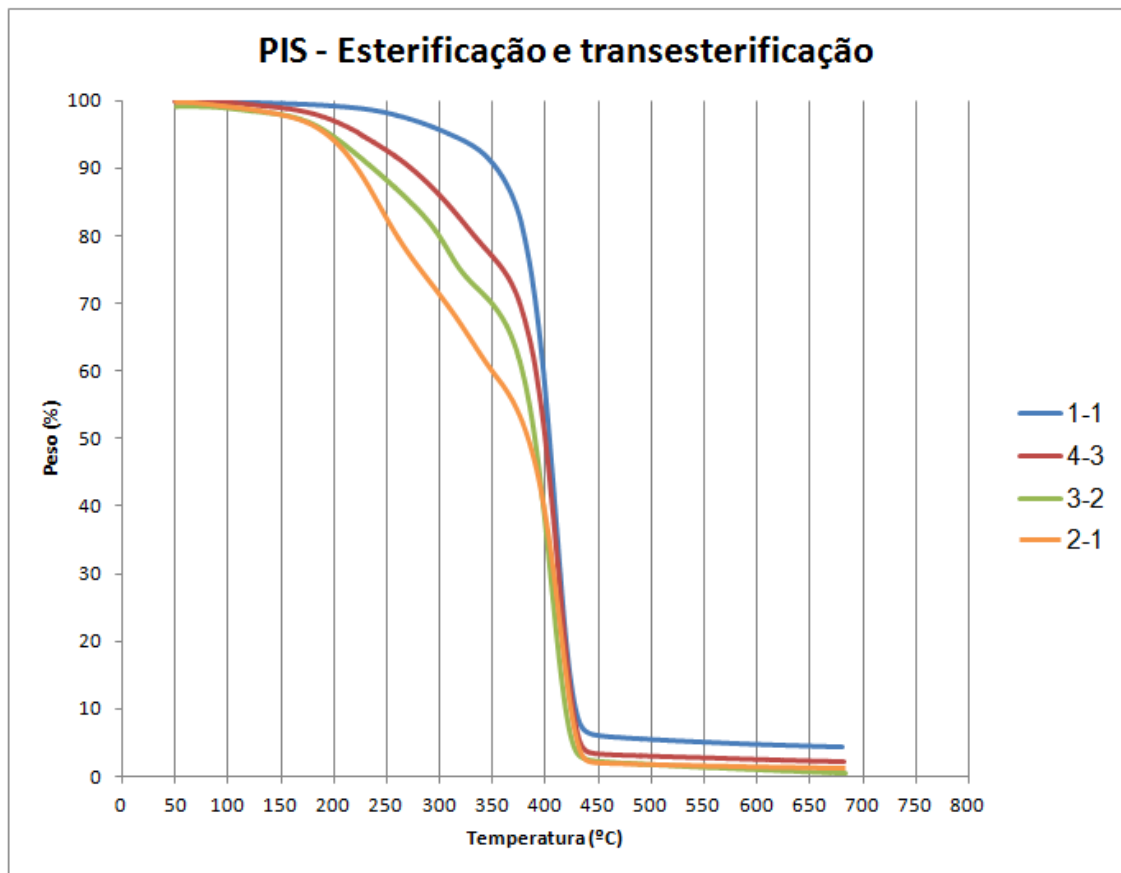
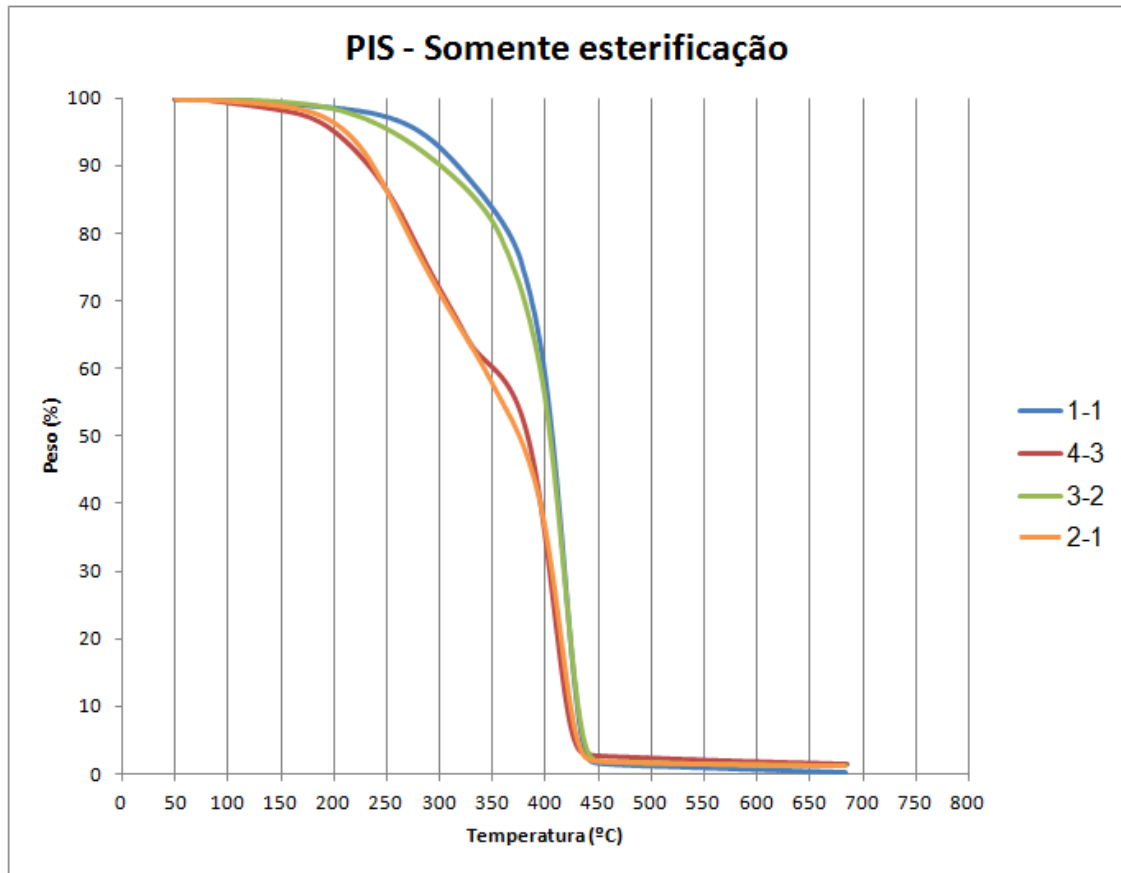


Figura 4.33 – Análises de TGA de amostras de PIS produzidas em diferentes condições

Tabela 4.17 – Análises de TGA de amostras de PES, PPS, PBS E PDES produzidas em diferentes condições

Polímero	Etapa	Proporção	Início (°C)	Máxima (°C)	Regiões
PES	Esterificação	2-1	100	410,19	2
		3-2	100	430,06	1
		4-3	200	431,76	1
		1-1	200	416,73	1
	Esterificação e Transesterificação	2-1	200	387,14	1
		3-2	200	417,05	1
		4-3	200	412,85	1
		1-1	200	420,9	1
PPS	Esterificação	2-1	100	404,44	1
		3-2	100	403,04	1
		4-3	100	401,58	1
		1-1	100	403,59	1
	Esterificação e Transesterificação	2-1	100	404,92	1
		3-2	100	401,43	1
		4-3	100	407,02	1
		1-1	100	397,99	1
PBS	Esterificação	2-1	100	403,77	2
		3-2	100	404,86	1
		4-3	100	397,13	1
		1-1	100	399,47	1
	Esterificação e Transesterificação	2-1	100	400,07	2
		3-2	100	402,44	1
		4-3	100	400,63	1
		1-1	100	404,71	1
PIS	Esterificação	2-1	100	414,82	3
		3-2	100	418,56	2
		4-3	100	407,49	3
		1-1	100	418,31	2
	Esterificação e Transesterificação	2-1	100	414,05	3
		3-2	100	406,68	3
		4-3	100	412,21	2
		1-1	100	410,09	1

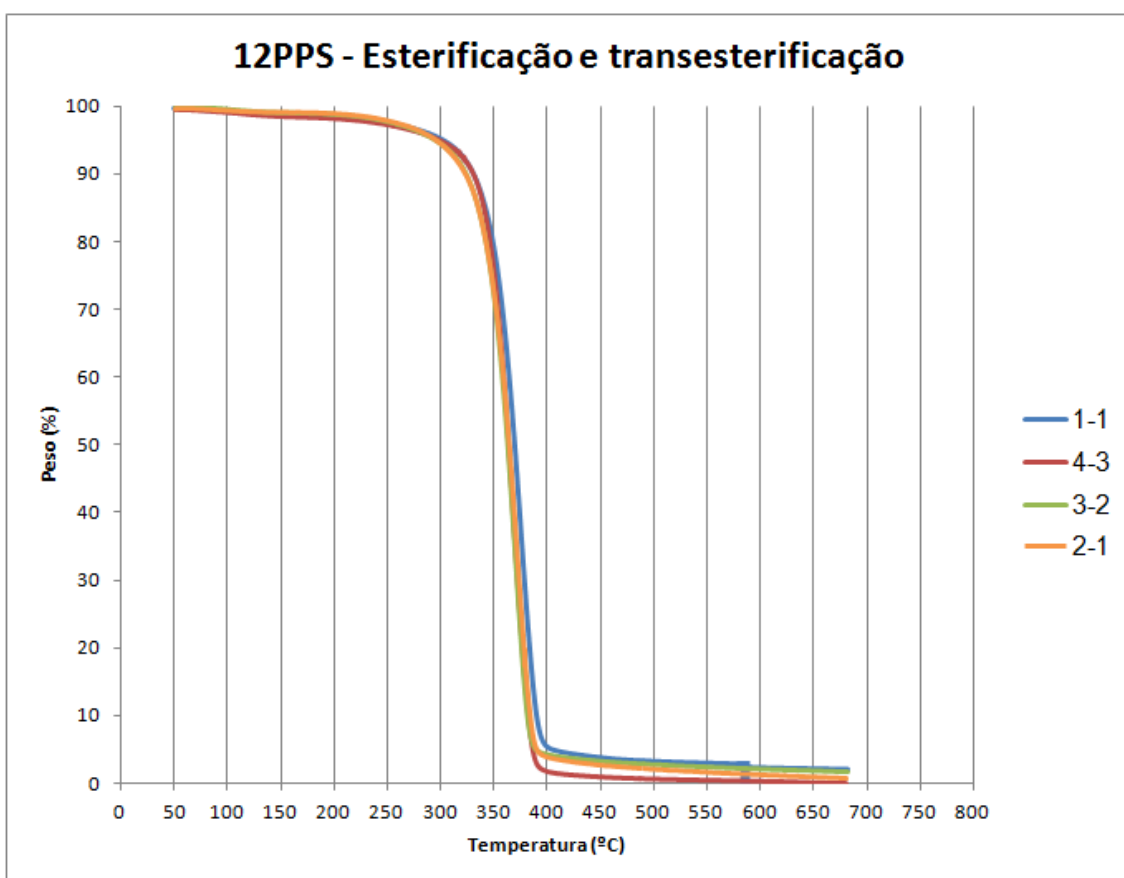
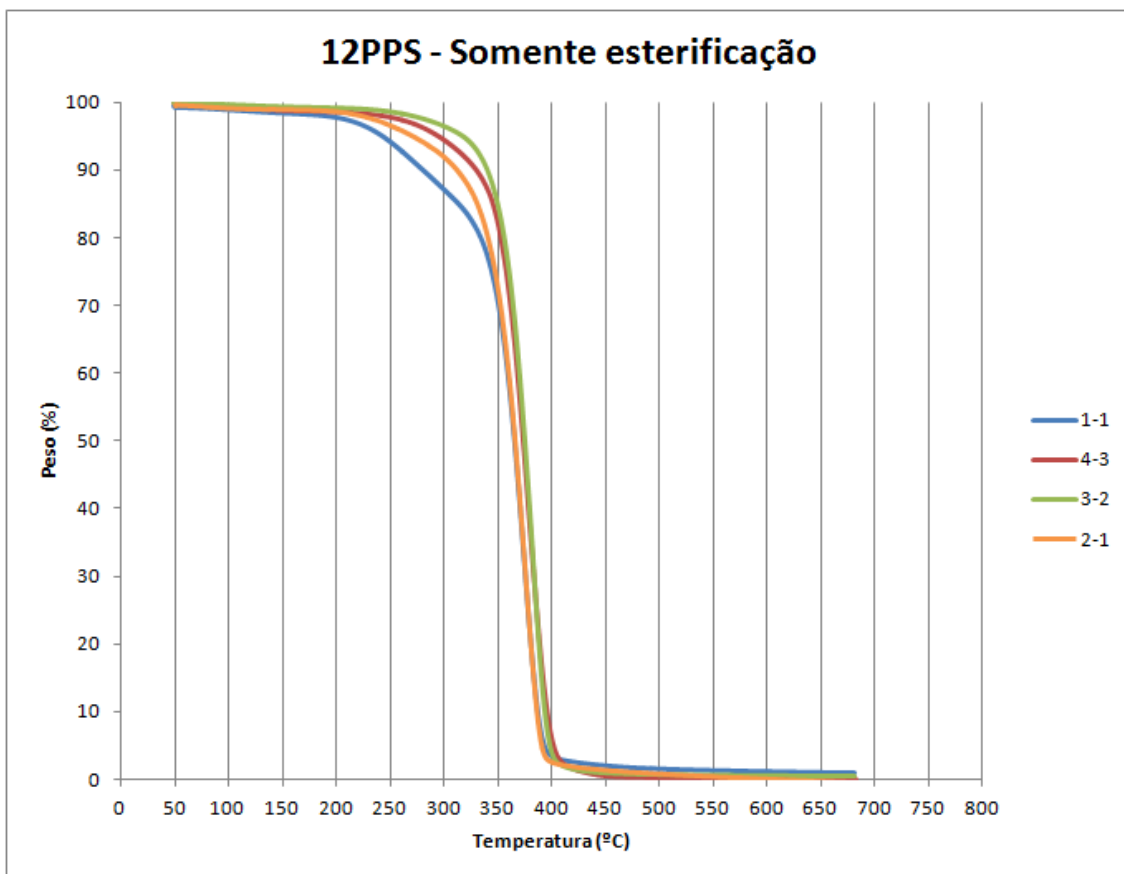


Figura 4.34 – Análises de TGA de amostras de 12PPS produzidas em diferentes condições

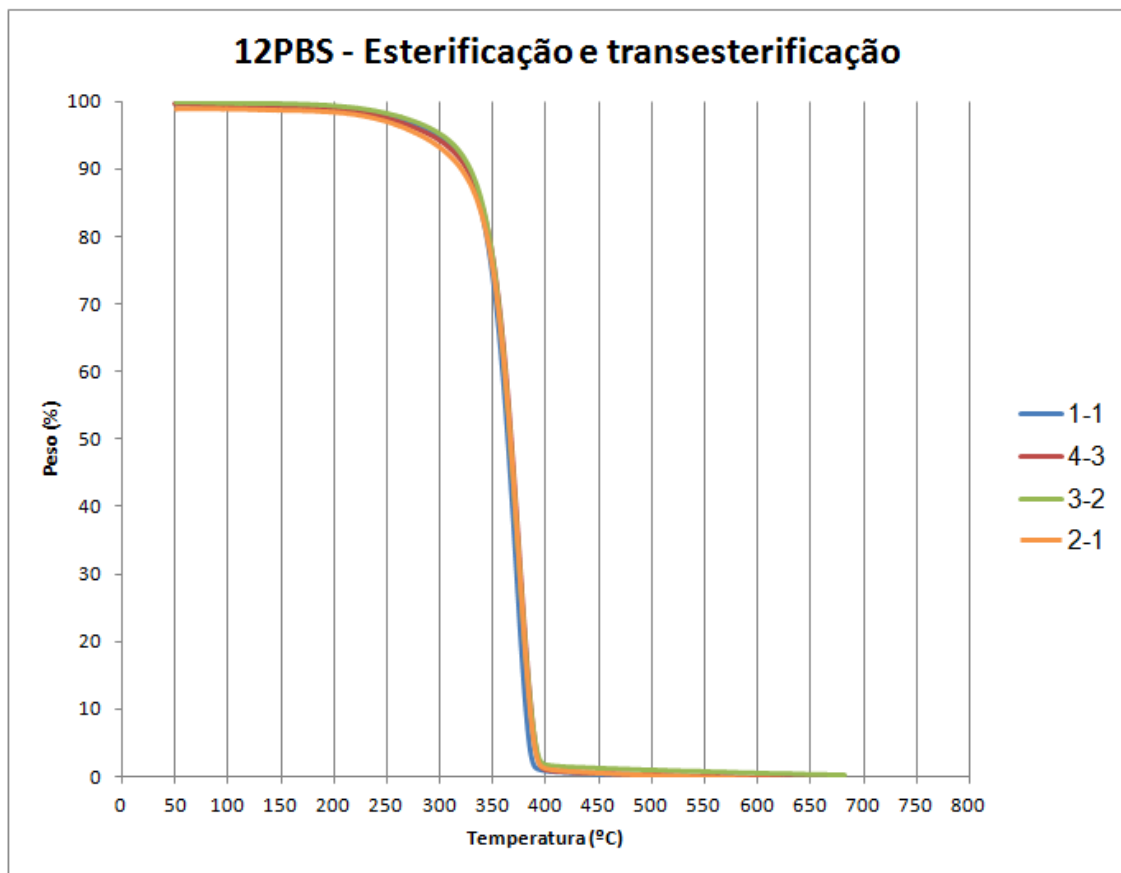
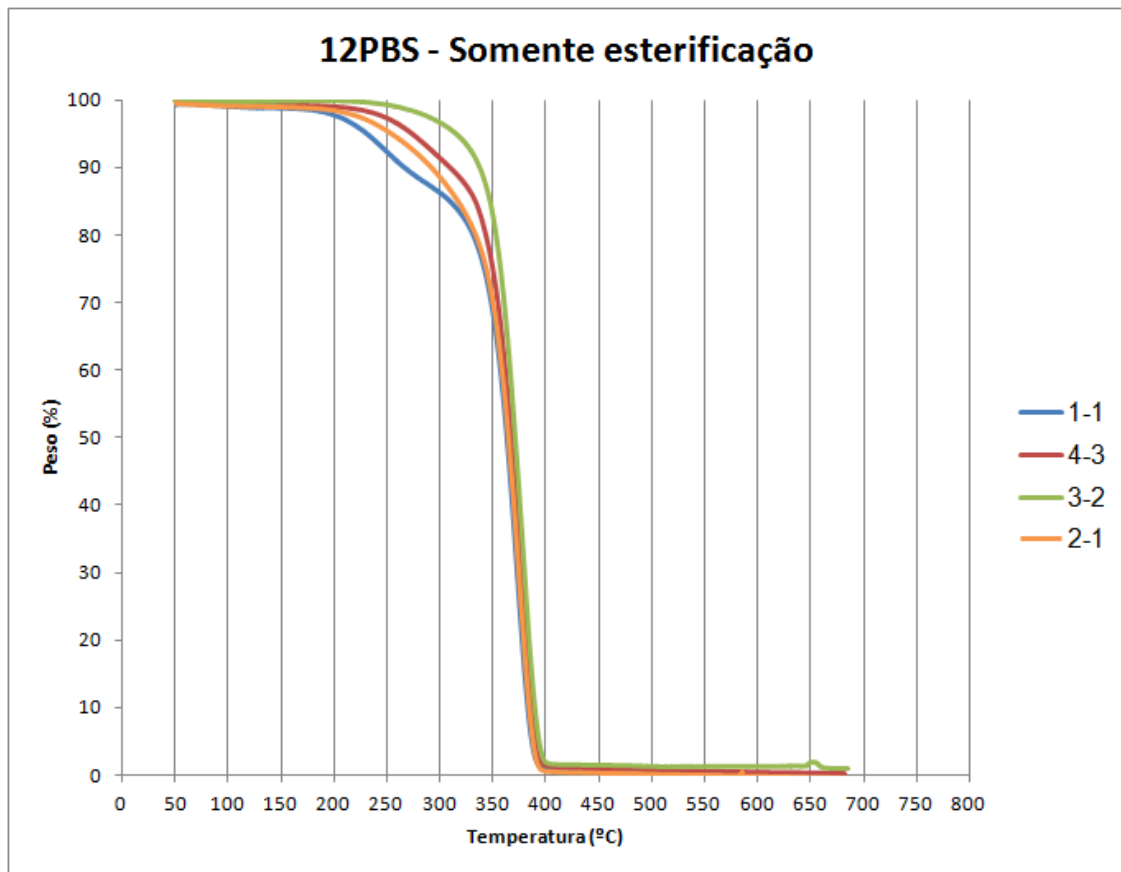


Figura 4.35 – Análises de TGA de amostras de 12PBS produzidas em diferentes condições

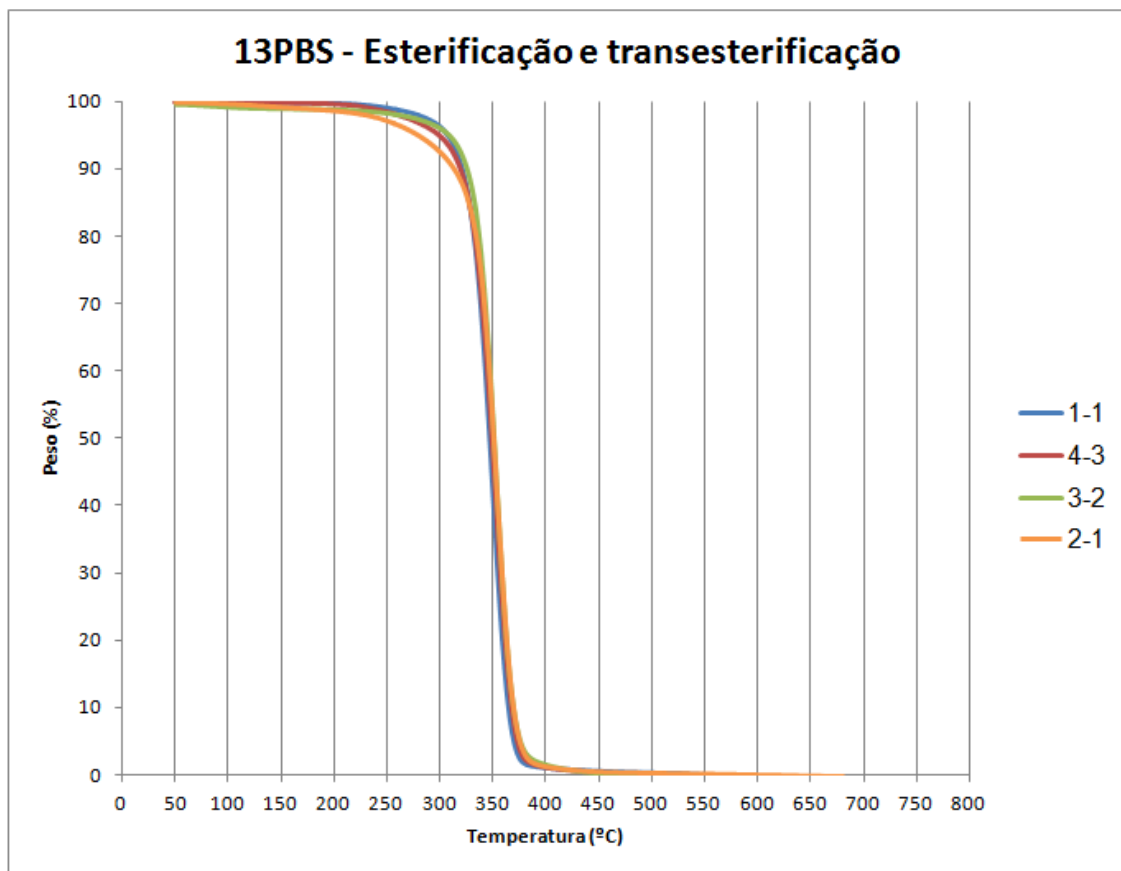
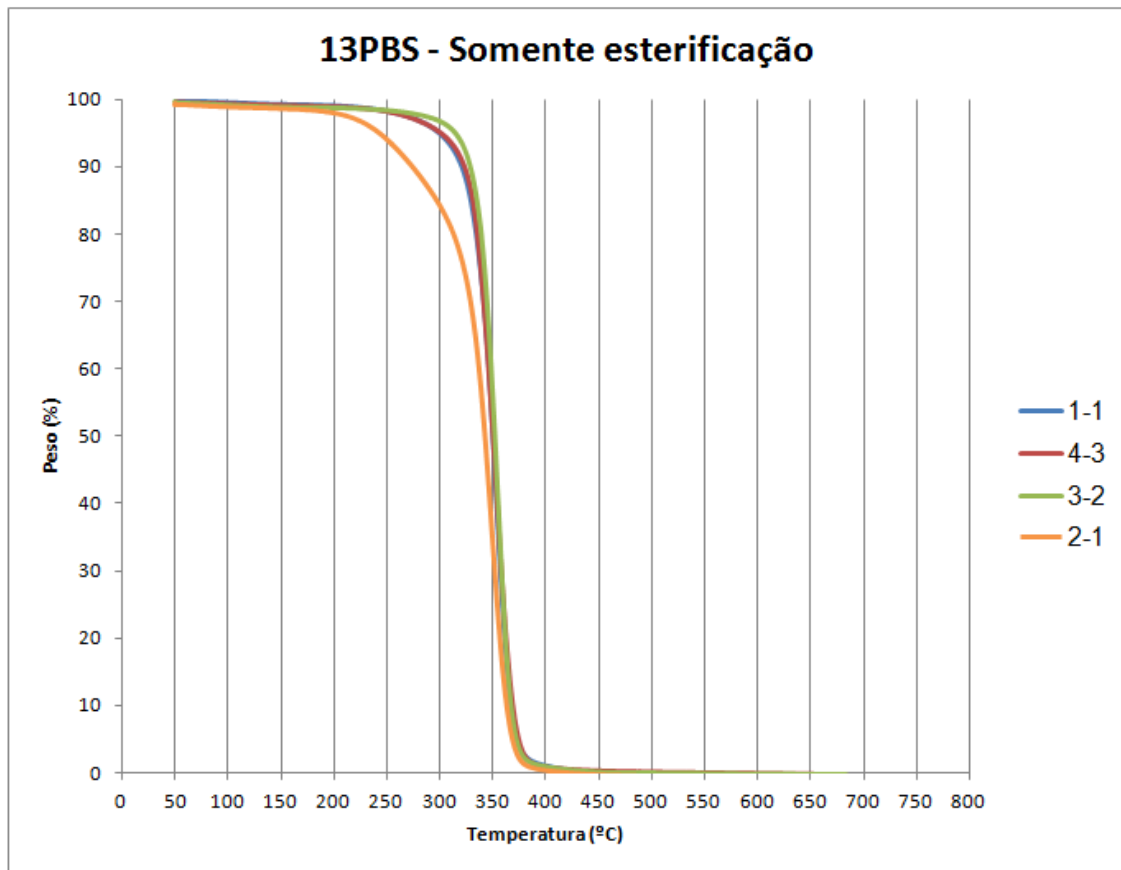


Figura 4.36 – Análises de TGA de amostras de 13PPS produzidas em diferentes condições

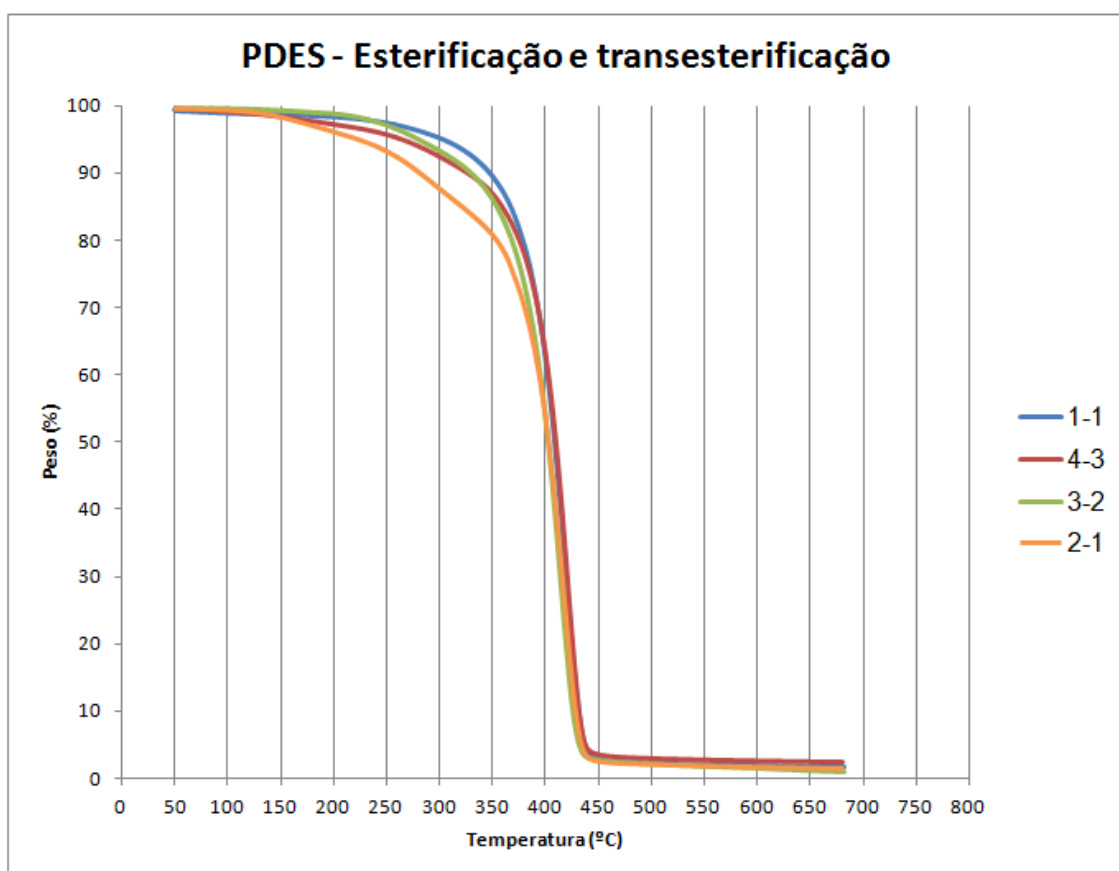
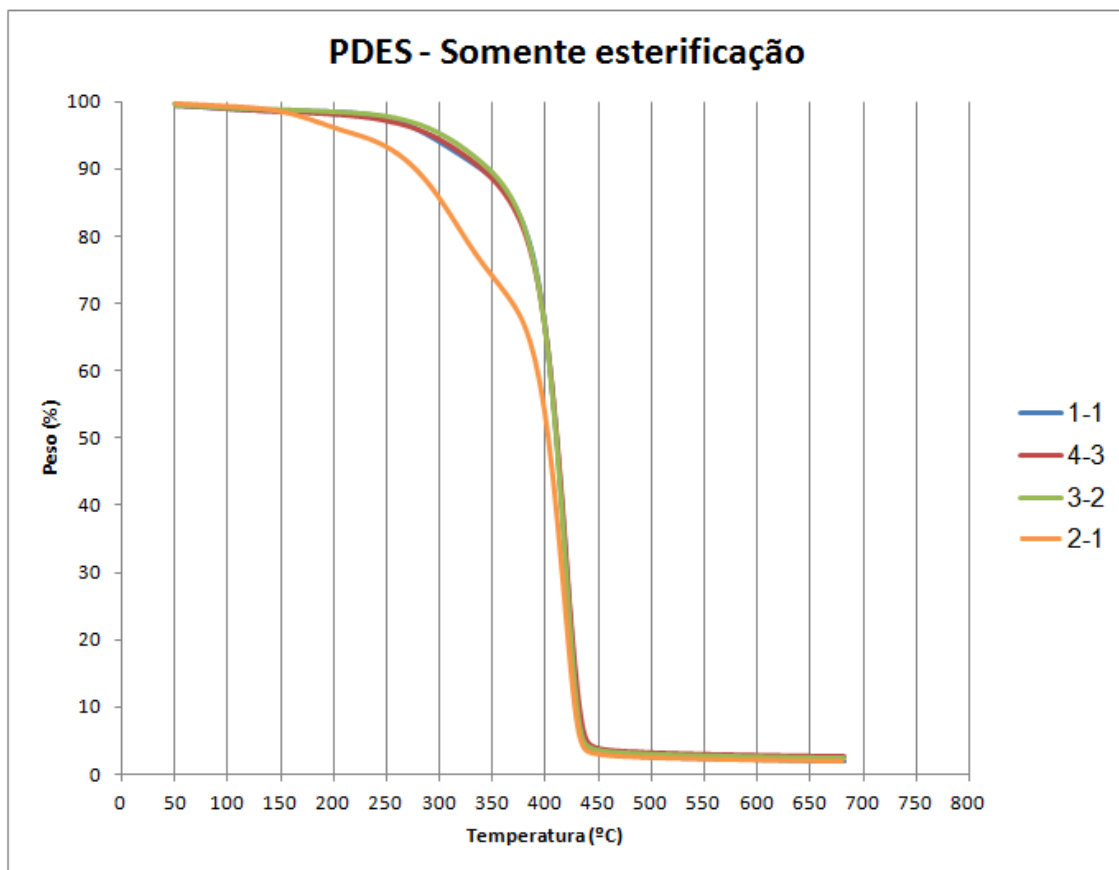


Figura 4.37 – Análises de TGA de amostras de PDES produzidas em diferentes condições

Tabela 4.18 – Análises de TGA de amostras de 12PPS, 12PBS, 13PBS e PDES produzidas em diferentes condições

Polímero	Etapa	Proporção	Início (°C)	Máxima (°C)	Regiões
12PPS	Esterificação	2-1	100	374,39	1
		3-2	100	384,2	1
		4-3	100	378,92	1
		1-1	100	375,59	2
	Esterificação e Transesterificação	2-1	100	376,63	1
		3-2	100	371,86	1
		4-3	100	368,4	1
		1-1	100	375,82	1
12PBS	Esterificação	2-1	100	375,09	1
		3-2	250	380,14	1
		4-3	100	379,15	2
		1-1	100	372,58	2
	Esterificação e Transesterificação	2-1	200	374,25	1
		3-2	200	373,08	1
		4-3	100	375,48	1
		1-1	100	373,5	1
13PBS	Esterificação	2-1	100	349,26	1
		3-2	100	355,29	1
		4-3	100	353,85	1
		1-1	100	354,56	1
	Esterificação e Transesterificação	2-1	100	350,91	1
		3-2	100	353,88	1
		4-3	210	353,8	1
		1-1	210	349,74	1
PDES	Esterificação	2-1	100	419,56	3
		3-2	100	418,5	2
		4-3	100	419,69	2
		1-1	100	421,36	2
	Esterificação e Transesterificação	2-1	100	418,89	3
		3-2	100	412,36	2
		4-3	100	421,89	2
		1-1	100	419,82	1

O formato do termograma de TGA também interessa porque ele está diretamente ligado ao número de regiões de degradação. Os resultados que apresentam mais de uma região de degradação possivelmente apresentam a presença de oligômeros, que são degradados antes das cadeias poliméricas de maior massa molar. Essa observação está de acordo com os resultados obtidos, haja vista que os polímeros nos quais esse fenômeno foi observado possuem baixa massa molar em comparação com outras amostras. Um exemplo disso são os polímeros à base de isosorbide, em que 6 das 8 amostras apresentam 2 ou 3 regiões de degradação.

Também foi verificado que a etapa utilizada na polimerização exerce influência significativa sobre o formato do termograma. Com exceção do PIS e PDES, das 24 amostras restantes que foram produzidas com esterificação e transesterificação, 23 apresentam somente uma região de degradação. Os polímeros à base de PDES são tratados como exceção devido ao fato do dietilenoglicol, dentre todos os alcoóis líquidos, ser o mais difícil de ser removido. Das 8 amostras de PDES existentes, somente aquela com proporção 1-1 e produzida a partir de duas etapas, apresentou uma única região de degradação. Essa verificação mostra que a proporção de reagente se torna importante, a partir do momento que existe a possibilidade do excesso inserido no meio reacional não poder ser removido de maneira eficiente.

O último aspecto relacionado aos termogramas de TGA é a temperatura máxima de degradação da amostra. Essa informação é essencial para o estudo da estabilidade térmica do material porque ela representa a resistência máxima ao calor que as cadeias poliméricas podem desempenhar. Para este dado, a etapa de produção e a proporção utilizada não apresentaram nenhuma influência. Devido a isso, o único fator que pode influenciar essas temperaturas é a estrutura da cadeia polimérica; ou seja, o tipo de álcool utilizado na policondensação. Deste modo, as ligações químicas que sustentam as cadeias poliméricas acabam sendo determinantes para a sensibilidade do material ao calor. A sensibilidade térmica dos polímeros orgânicos provém do fato que estes são formados por átomos ligados por ligações covalentes, cujas energias de dissociação estão na faixa de 300 a 500 kJ/mol. Estas ligações podem ser quebradas se uma energia igual ou superior for fornecida ao polímero na forma de aquecimento por um período de tempo curto ou suficientemente longo (PAOLI, 2008).

Tendo em vista que o ácido succínico está presente em todas as amostras, e que o objetivo desta pesquisa é verificar os fatores que afetam de forma diferente cada

polímero, somente a estrutura dos alcoóis será considerada na análise. Seguindo essa lógica, é necessário determinar um provável ponto de partida, em que uma quebra de ligação dê o início à cisão da cadeia polimérica e, como consequência, ao começo da degradação térmica da amostra. De acordo com DIAZ (2014), a degradação de poliésteres alifáticos baseados em ácidos dicarboxílicos e diálcoois ocorre primeiramente por meio da quebra da ligação do hidrogênio β e depois pela quebra da ligação do hidrogênio α . A Figura 4.38 representa um exemplo do mecanismo de degradação descrito para o 1,3-propanodiol.

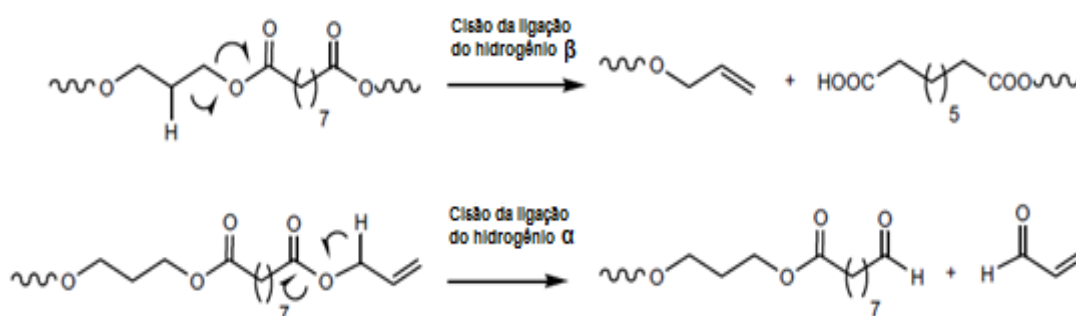


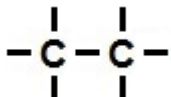
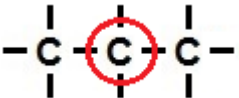
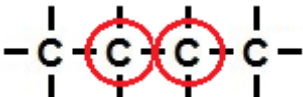
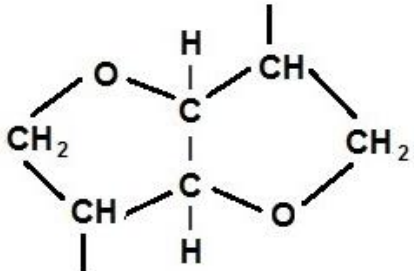
Figura 4.38 – Cisão das ligações de hidrogênio α e β para poliésteres alifáticos derivados de 1,3-propanodiol e ácido azelaico. Adaptado de: DIAZ (2014)

Essa abordagem se torna ainda mais interessante quando se verifica que cada tipo de ligação possui um valor de energia diferente. Quanto menor essa energia, mais fácil é quebrar essa ligação. A energia de ligação C-H do carbono varia na seguinte ordem: carbono primário, 425 kJ/mol; carbono secundário, 411 kJ/mol; e carbono terciário, 404 kJ/mol (PAOLI, 2008). Dado que os polímeros estudados não apresentam carbonos terciários, o ponto mais fraco a ser verificado é a existência de carbonos secundários na cadeia alifática. Neste caso, o PES, que não possui nenhum carbono secundário, possui temperaturas de degradação máxima maiores do que aquelas apresentadas pelos polímeros PPS e PBS. Por outro lado, apesar do PBS possuir dois carbonos secundários e o PPS somente um, os valores das temperaturas de degradação máxima são muito próximos.

Essa semelhança de resultados do PPS e PBS é um indício de que a estabilidade térmica não é afetada somente pelo valor da energia de ligação. O trabalho de CHRISSAFIS, PARASKEVOPULOS e BIKIARIS (2005) descreve que a tendência para a cisão da cadeia é maior nos poliésteres em que monômeros com maior número de

grupos metila são utilizados. Ou seja, à medida que o número de grupos metil aumenta, a estabilidade térmica diminui. Entretanto, essa tendência não ficou muito clara nos resultados obtidos. Talvez isso seja devido à diferença de somente um carbono entre os monômeros utilizados no PPS e PBS. Outro polímero que apresenta uma alta estabilidade térmica é o PIS. Neste caso, a rigidez da cadeia tem especial importância na temperatura máxima de degradação. Isso ocorre porque o limite de degradação térmica situa-se no ponto em que as vibrações dos segmentos adquirem tal amplitude que rompem as ligações interatômicas. Cadeias mais rígidas resistem a essas vibrações mais fortes, sendo preciso uma temperatura mais alta para que ocorra a degradação térmica (AKCELRUD, 2007). A análise estrutural dos alcoóis pode ser vista nas Tabelas 4.19 e 4.20.

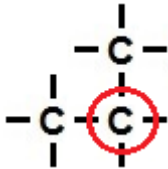
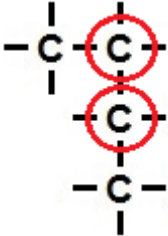
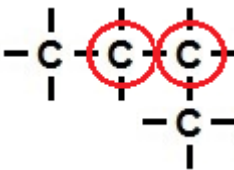
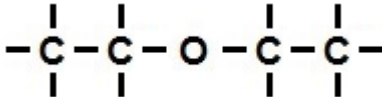
Tabela 4.19 – Álcool x Carbono secundário: PES, PPS, PBS e PIS

Polímero	Álcool	Estrutura
PES		2 carbonos primários na cadeia principal Nenhum carbono secundário na cadeia principal
PPS		2 carbonos primários na cadeia principal 1 carbono secundário na cadeia principal
PBS		2 carbonos primários na cadeia principal 2 carbonos secundários na cadeia principal
PIS		Estrutura cíclica. Estabilidade térmica ligada principalmente à rigidez da cadeia.

No segundo grupo, é possível observar que as amostras de 12PPS e 12PBS possuem valores de degradação máxima muito próximos. Isso pode ser devido à semelhança estrutural e ao fato de ambos possuírem somente um carbono secundário na cadeia principal. Já nos polímeros à base de 13PBS, que possuem dois carbonos secundários na cadeia principal, houve uma queda considerável na estabilidade térmica

do material. Isso pode indicar que a presença do carbono secundário na cadeia principal seja mais efetiva sobre a temperatura de degradação do polímero do que nos casos em que o carbono está presente em uma ramificação. O último polímero deste grupo, o PDES, também não possui nenhum carbono secundário e apresenta uma alta estabilidade térmica.

Tabela 4.20 – Álcool x Carbono secundário: 12PPS, 12PBS, 13PBS e PDES

Polímero	Álcool	Estrutura
12PPS		1 carbono primário na cadeia principal 1 carbono secundário na cadeia principal 1 carbono primário na ramificação
12PBS		1 carbono primário na cadeia principal 1 carbono secundário na cadeia principal 1 carbono primário na ramificação 1 carbono secundário na ramificação
13PBS		1 carbono primário na cadeia principal 1 carbonos primário na ramificação 2 carbonos secundários na cadeia principal
PDES		4 carbonos primários na cadeia principal

A última observação importante relacionada à estabilidade térmica destes dois grupos de polímeros se refere ao PBS. Uma análise de TGA foi realizada utilizando uma amostra de PBS comercial e o resultado foi comparado graficamente com as 8 amostras disponíveis de PBS produzidas nas condições propostas por este trabalho. Dentre elas, aquela que apresentou um comportamento mais próximo do PBS comercial foi a amostra sintetizada na proporção molar 1-1, utilizando as etapas de esterificação e transesterificação. Isso pode ser visto na Figura 4.39. Em uma situação ideal, essa comparação deveria ser realizada em todos os 8 tipos de polímeros apresentados. Contudo, o PBS é um dos poucos polímeros estudados que é produzido em escala comercial, e cuja amostra comercial estava disponível para comparação.

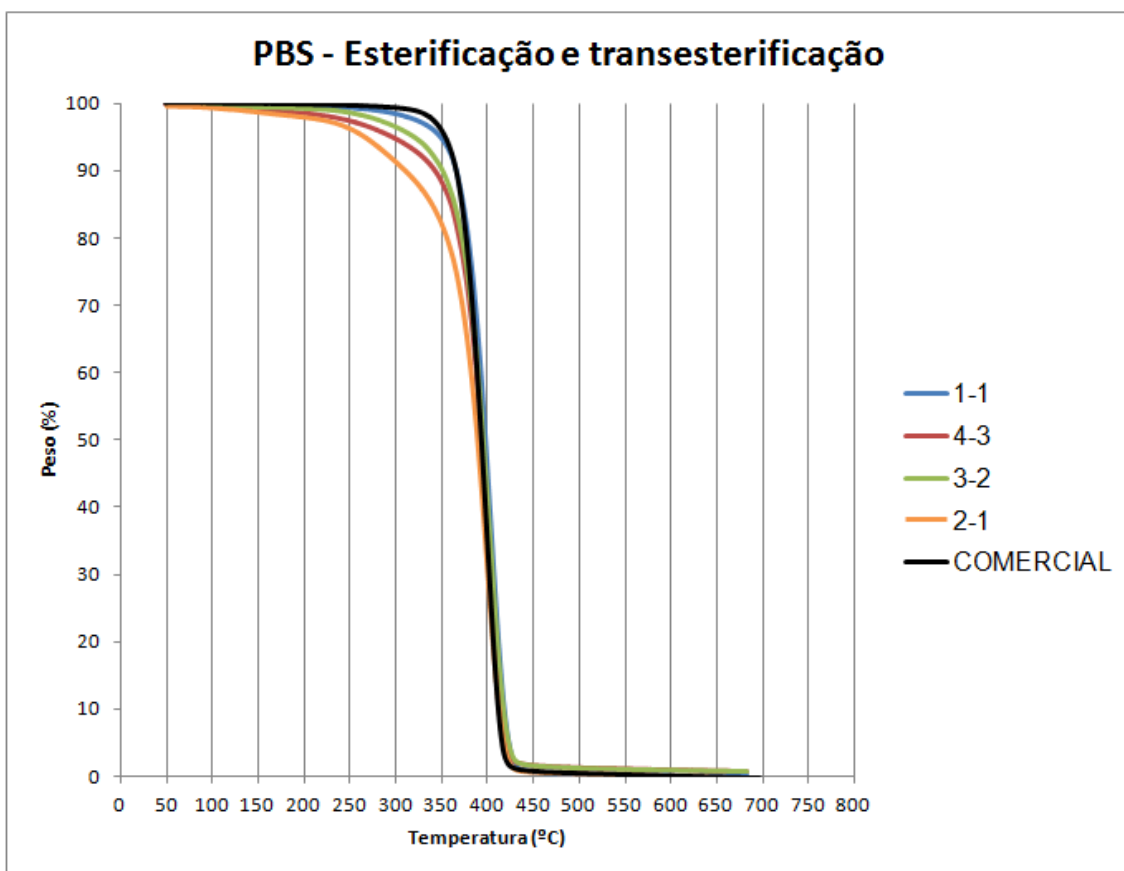
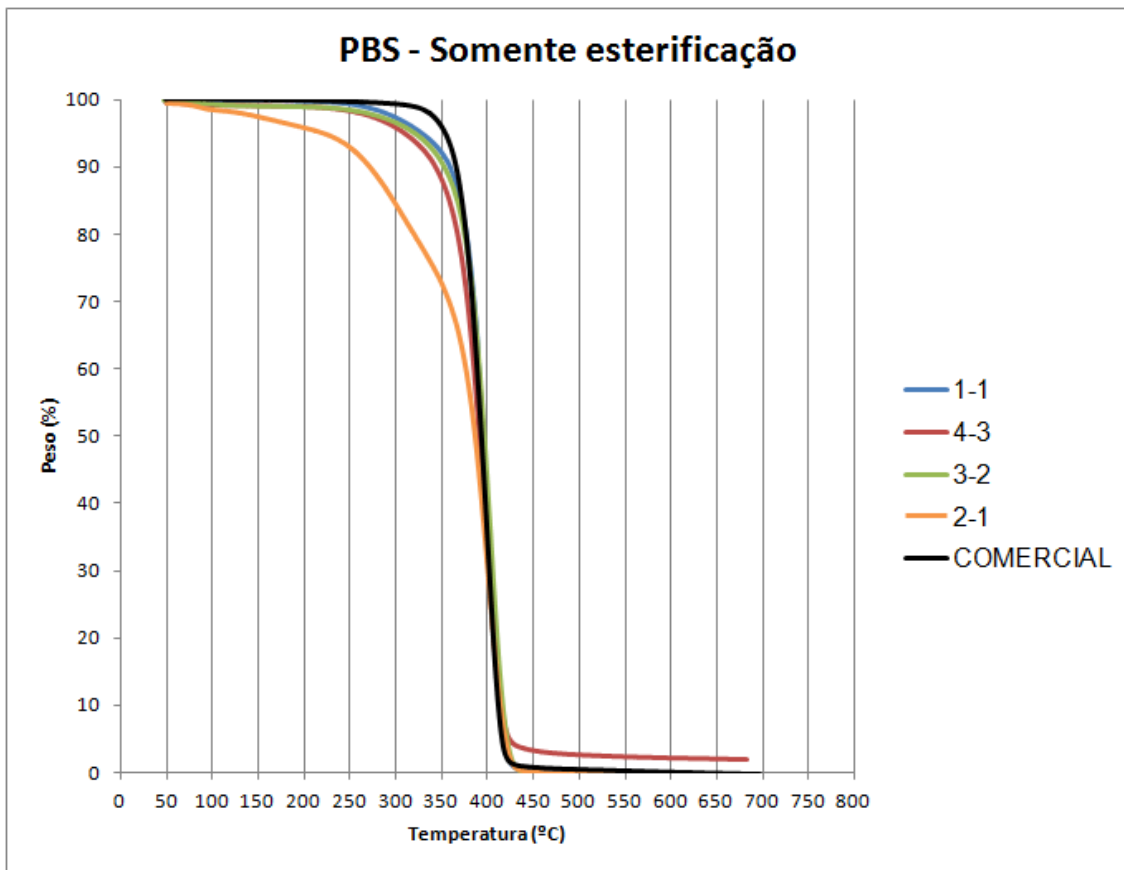


Figura 4.39 – PBS comercial x amostras de PBS

4.3 Comentários finais

A Tabela 4.21 reúne os principais fatores que afetam de forma direta as propriedades poliméricas que foram levantadas e o efeito que eles causam no polímero. O símbolo “↑” indica aumento ou efeito positivo, o símbolo “↓” indica redução ou efeito negativo e o símbolo “→” lê-se como “então”.

Tabela 4.21 – Principais fatores que afetam de forma direta as propriedades dos polímeros

Propriedade	Fator	Efeito	Observado no:
Massa molar	Proporção molar	Maior massa molar na proporção 1-1, desde que seja efetuada com duas etapas de reação.	Geral
	Etapas de reação		
	Diferença de reatividade dos grupos funcionais	Diferença ↑ → Conversão da polimerização ↓ → Massa molar ↓	PIS
	Pressão de vapor do álcool	Pressão ↓ → Resistência de remoção ↑ → Álcool no meio reacional ↑ → Massa molar ↓	Geral
	Viscosidade do meio reacional	Viscosidade ↑ → Resistência de remoção ↑ → Subproduto no meio reacional ↑ → Massa molar ↓	
T _m	Proporção molar	Nenhuma relação direta encontrada	Geral
	Etapas de reação	Nenhuma relação direta encontrada	Geral
	Nº de carbonos do álcool	Nº par → T _m ↑	PPS x PES e PBS
		Nº carbonos par ↑ → T _m ↑	PES x PBS
	Simetria molecular	Alinhamento das cadeias ↑ → T _m ↑	Geral
T _g	Proporção molar	Nenhuma relação direta encontrada	Geral
	Etapas de reação	Nenhuma relação direta encontrada	Geral
	Nº carbonos do álcool	Nº carbonos ↑ → mobilidade da cadeia ↑ → T _g ↓	PES x PPS
	Estruturas cíclicas	Rigidez da cadeia ↑ → T _g ↑	PIS
	Oxigênio na cadeia principal	Flexibilidade ↑ → mobilidade ↑ → T _g ↓	PDES
	Tamanho da ramificação	Ramificação ↑ → Forças secundárias ↓ → T _g ↓	12PPS x 12PBS
Cristalinidade	Proporção molar	Nenhuma relação direta encontrada	Geral
	Etapas de reação	Nenhuma relação direta encontrada	Geral
	Regularidade estrutural	Regularidade estrutural ↑ → Cristalinidade ↑	PES, PPS, PBS x Polímeros

			Líquidos
	Presença de ramificação	Cristalinidade ↓	12PPS, 12PBS, 13PBS
	Linearidade estrutural	Cristalinidade ↑	PES, PPS, PBS
	Flexibilidade	Flexibilidade ↑ → Cristalinidade ↓	PDES
	Nº de carbonos do álcool	Nº ímpar → Cristalinidade ↓	PPS x PES e PBS
		Nº carbonos par ↑ → Cristalinidade ↑	PES x PBS
	Estrutura cíclica	Cristalinidade ↓	PIS
	Velocidade de cristalização	Velocidade ↑ Cristalinidade ↑	PES x PBS
	Processo de criação dos cristais	Cada polímero tem o seu processo específico	PES x PBS
Reologia	Proporção molar	Nenhuma relação direta encontrada	Geral
	Etapa de reação	2 etapas → Viscosidade ↑	12PPS, 12PBS, 13PBS, PDES
	Temperatura	Temperatura ↑ → Viscosidade ↓	12PPS, 12PBS, 13PBS, PDES
		Temperatura ↑ → Caráter reopéxico ↓	12PPS, 12PBS, 13PBS, PDES
	Massa molar	Massa molar ↑ → Viscosidade ↑	12PPS, 12PBS, 13PBS, PDES
	Presença de ramificação	Caráter reopéxico ↑	12PPS, 12PBS, 13PBS
	Organização aleatória das cadeias	Caráter reopéxico ↑	12PPS, 12PBS, 13PBS, PDES
	Grupos éster	Nº grupos éster ↑ → Rigidez ↑ → Viscosidade ↑	12PPS, 12PBS, 13PBS, PDES
	Oxigênio na cadeia principal	Flexibilidade ↑ → Viscosidade ↓	PDES
Cor	Proporção molar	Os alcoóis são transparentes – nenhuma influência na cor	Geral
	2 etapas	Reação de termo-oxidação ↑ → Cor amarela ↑	Todos os polímeros
	Pureza do reagente	Pureza ↑ → Cor amarela ↓	PIS
	Sensibilidade à termo-oxidação	Sensibilidade ↑ → Cor amarela ↑	PIS
Estabilidade	Etapa de reação	2 etapas → Nº de regiões de degradação do	Geral

térmica		termograma ↓ → Estabilidade ↑	
	Eficiência de remoção de subprodutos	Eficiência ↑ → Temperatura de início de perda de massa ↓ → Estabilidade ↑	Todos os polímeros
		Eficiência ↑ → N° de regiões de degradação do termograma ↓ → Estabilidade ↑	Todos os polímeros
	Energia de ligação	Energia ↑ → Temperatura de degradação máxima ↑ → Estabilidade ↑	Todos os polímeros
	Presença de estrutura cíclica	Rigidez ↑ → Temperatura de degradação máxima ↑ → Estabilidade ↑	PIS
	Carbonos secundários	N° carbonos secundários ↑ → Temperatura de degradação máxima ↓ → Estabilidade ↓	PES x PPS e PBS 12PBS x 13PBS
	Presença de ramificação	N° carbonos secundários ↑ → Temperatura de degradação máxima ↓ → Estabilidade ↓	PES x 12PPS e 12PBS PPS x 13PBS
	N° carbonos	N° carbonos ↑ → Mobilidade ↑ → Temperatura de degradação máxima ↓ → Estabilidade ↓	12PPS x 13PBS

Capítulo V

Conclusões e Sugestões

5.1 Conclusões

Ao longo deste trabalho, todos os resultados foram organizados em torno do sistema de polimerizações proposto e dos tipos de caracterizações realizados. A apresentação das informações de encerramento seguirá a mesma lógica. Deste modo, quando o sistema reacional é observado, a mudança no aspecto final do produto foi nítida após o aperfeiçoamento da unidade 1. Como esperado, a qualidade final da amostra está diretamente ligada à remoção dos dois subprodutos da reação: água e álcool. Em teoria, 100 % deste material deveria ser recolhido. Porém, como no caso desta pesquisa, isso nem sempre é possível devido às limitações físicas e econômicas existentes. Desta forma, alcançar um nível de recolhimento ótimo (considerando a teoria, a prática e o melhor custo-benefício) se torna essencial, haja visto que a presença destes compostos em uma quantidade indevida no meio reacional prejudica o resultado final do processo, seja na escala industrial ou laboratorial. Dada a importância da elaboração do modelo reacional a ser utilizado, é fundamental deixar claro que quanto mais aperfeiçoado for o sistema, menor será o erro percentual do balanço de massa e, por isso, melhor será o seu desempenho operacional. A unidade 2 permitiu o recolhimento mais efetivo do condensado por meio do aquecimento das linhas de remoção de condensado, minimizando o acúmulo de condensado no equipamento.

É necessário destacar que o fato do isosorbide ser um álcool sólido e, por isso, diferente dos demais, fez dele um caso especial a ser analisado separadamente. O aparato experimental proposto não foi desenvolvido para remover um reagente sólido. Contudo, considerando aspectos econômicos e práticos, essa característica pode ser admitida como uma vantagem por um outro ponto de vista. Um dos motivos pelos quais o excesso de álcool é aplicado se deve à remoção natural de parte do álcool que deveria ser utilizado na reação. Isso pôde ser observado nos recolhimentos acima de 100 % apresentados anteriormente. Como esse reagente não pode ser removido, a reação poderia ser feita na proporção 1-1, gerando uma economia de material. A única

alteração necessária seria a inserção do catalisador na etapa de transesterificação, que deveria ser feita sem a inclusão de álcool.

A temperatura e o tempo de reação também são aspectos importantes da polimerização. É importante deixar claro que nesta pesquisa, essas variáveis foram padronizadas porque o objetivo era realizar uma análise comparativa dos dados. Em uma situação industrial, ou comercial, seria necessário realizar um estudo de otimização do recolhimento de cada um dos alcoóis. Essa verificação é necessária porque, além de cada álcool possuir um tempo de remoção diferente, a temperatura de remoção escolhida afeta diretamente a pressão de vapor do álcool.

No que diz respeito às caracterizações, as análises de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foram as primeiras a serem citadas. Isso é razoável, tendo em vista que a primeira ação lógica a ser tomada após a reação seria verificar se o polímero desejado foi formado. Com relação a isso, a conclusão é clara: foi possível obter polímero de forma consistente nas reações que foram realizadas. Com os resultados obtidos, foi possível definir a melhor condição de polimerização dentro do sistema proposto, e analisar as propriedades dos polímeros, tendo como base os resultados das análises e as informações disponíveis na literatura. Nesse contexto, a primeira propriedade pesquisada foi a massa molar, inicialmente por meio da Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), e em seguida pelo MALDI TOF.

Os resultados de GPC trouxeram dados relevantes tanto para as maiores, como para as menores massas molares. Nesse ínterim, os resultados indicam que na síntese do polímero, dentro das condições propostas, a maior massa molar será obtida com o uso da proporção 1-1, desde que haja duas etapas de reação: esterificação e transesterificação. De forma geral, essa conclusão não depende do tipo de álcool utilizado na reação. Ao que parece, mesmo que cada álcool apresente uma resistência de remoção diferente, a massa de 1,5288 g de álcool adicionada na segunda etapa por meio da solução de catalisador, cobre de forma razoável a perda ocorrida na etapa de esterificação. Por outro lado, os dados obtidos indicam que a baixa massa molar está ligada a diferentes fatores. Dentre aqueles que foram identificados, é possível citar o excesso de álcool não removido, o tempo inferior de reação (6 horas ao invés de 12), a remoção indevida de álcool, e as características estruturais do composto.

A técnica de MALDI TOF é uma análise qualitativa. Devido a isso, não é plausível esperar a obtenção de valores de massa molar tão representativos quanto

àqueles disponíveis em uma análise convencional de GPC. Em diversos casos, o excesso de ruído impediu a obtenção de informações mais detalhadas da amostra. Ainda assim, a partir da metodologia de análise aplicada, foi possível obter um intervalo de massas absoluto para as amostras. Também foi possível extrair informações significativas dessa análise no que se refere ao crescimento da cadeia e a etapa de reação. A observação dessas informações esteve diretamente ligada à detecção dos padrões de repetição na diferença de massa entre os picos.

Uma outra análise extremamente necessária é a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Os resultados dessa técnica trouxeram uma percepção imprescindível com relação ao comportamento dos polímeros: um único carbono adicional na estrutura do mero pode causar uma diferença determinante na propriedade do produto final. Neste cenário, a conclusão consequente indica que a T_m e a T_g são essencialmente influenciadas por características estruturais da cadeia. Por um lado essa conclusão não é surpreendente. Mas por outro, é interessante, e também fundamental, verificar que existem vários fatores a ser considerados. Dentre os que foram levantados, é aceitável listar: o efeito par/ímpar, o número de carbonos do mero na cadeia principal, a flexibilidade, a existência e a extensão da ramificação, o número de grupos éster e a presença de anéis. Todos são relevantes porque afetam a rigidez da cadeia, sua mobilidade, a intensidade das forças secundárias e o aspecto final do polímero (sólido ou líquido).

As informações associadas à cristalinidade estão diretamente relacionadas ao que foi discutido nos dados do DSC. Isso é de certa forma coerente considerando que essa propriedade também é largamente afetada pelas suas características estruturais. Um exemplo nítido disso é a presença de um anel ou ramificação no mero. Ambos atrapalham a cristalização, mas a estrutura cíclica permite a formação de um produto final sólido. Entretanto, diferente dos resultados de DSC, os fatores externos também tem um papel expressivo no percentual de cristalinidade. O tempo de cristalização, a exposição a uma temperatura, constante ou não, durante o processo de cristalização são fatores externos relevantes. Uma conclusão pertinente se baseia no fato de que, em uma condição padrão de cristalização, os fatores externos não são capazes de sobrepujar as características estruturais do material. O PES e PBS ilustram de forma clara essa situação.

Analisar a reologia de um material líquido é tão importante quanto verificar a cristalinidade de um material sólido. Nessas circunstâncias, diversos fatores foram selecionados para explicar o comportamento reológico e a viscosidade das amostras líquidas. Dentro do que foi analisado, foi possível concluir que a reologia do material depende essencialmente de um conjunto de fatores internos, mas pode ser radicalmente alterada por um único fator externo: a temperatura. Os elementos internos são aspectos estruturais, tais como organização aleatória das moléculas, presença de ramificações e mobilidade da cadeia. Um exemplo explícito da influência da temperatura é o desaparecimento do caráter aparentemente reopéxico após o aquecimento do material.

Dentre os fatores que afetam a fisionomia do polímero, a cor pode ser determinante, principalmente no caso de um produto comercializável. Por isso, o teste de UV se mostra uma alternativa eficaz neste aspecto. A partir dele, foi permitido concluir que a etapa de reação, neste caso a transesterificação, tem influência definitiva na cor da amostra. Entretanto, o teste só foi aplicado após o fim da reação. Logo, não é possível afirmar de forma exata a partir de qual momento a reação de termo-oxidação se tornou significativa a ponto de interferir na cor do polímero. Para isso, seria necessário um estudo de caso específico, com recolhimento e avaliação do material do meio reacional em tempo real.

A última caracterização que foi realizada teve como foco a estabilidade térmica do material. Com base nos dados gerais verificados, uma conclusão plausível demonstra que essa propriedade depende de dois fatores: polimerização e estrutura da cadeia polimérica. No primeiro caso, quanto mais eficiente for o sistema de polimerização, maior a estabilidade térmica da amostra, considerando a temperatura de início da perda de massa e o número de regiões de degradação. Ou seja, essa “parte” da qualidade do material pode ser manipulada ou controlada, para obter resultados melhores. Uma demonstração disso pode ser representada pela proporção molar dos reagentes. Ela se torna importante a partir do momento em que existe a possibilidade do excesso não ser removido de forma eficiente. Por outro lado, a temperatura de degradação máxima depende claramente de características estruturais do polímero, tais como energia de ligação, ramificações, mobilidade da cadeia, etc. Isso significa que para alterar essa propriedade, seria necessário modificar a base do polímero e, tecnicamente, transformá-lo em outro material.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

O presente trabalho permitiu uma análise detalhada das propriedades dos polímeros à base de ácido succínico. Entretanto, muitos estudos ainda devem ser realizados para que se possa atingir um domínio completo sobre as propriedades desses materiais. Uma das sugestões é o estudo mais detalhado da formação de cor nos materiais poliméricos. Os testes realizados mediram a intensidade da cor amarela, mas não são capazes de mostrar quando ela surge. Para isso, seria necessário efetuar recolhimentos padrões do meio reacional durante a reação e realizar a medida de cor. Desta forma, seria possível identificar em qual momento as reações de termo-oxidação se intensificam ou se tornam relevantes para a cor do material. Com essas novas informações o sistema e as condições de polimerização poderiam ser aperfeiçoados.

A reologia dos polímeros líquidos é outra área que merece destaque. Os testes realizados nesta pesquisa devem ser aperfeiçoados em um estudo futuro. Como descrito anteriormente, não puderam ser finalizados devido ao equipamento atingir torque máximo pela alta viscosidade do material. Porém, caso seja utilizada uma geometria menor durante as análises, esse problema pode ser amenizado ou até solucionado (uma geometria menor reduziria o torque aplicado pelo equipamento na amostra e permitiria a continuidade da análise até o fim sem atingir o limite do equipamento). Além disso, um estudo mais detalhado relacionando a massa molar com a viscosidade também seria interessante. Para isso, é necessário obter valores quantitativos de massa molar e relacioná-los aos valores de viscosidade. Isso forneceria informações importantes para o domínio das propriedades do material líquido.

O presente trabalho mostrou que diversas propriedades do material são determinadas pela estrutura dos monômeros. Com base nisso, uma sugestão coerente seria propor um trabalho com um estudo sistemático das propriedades de materiais a base de ácido succínico formados por copolimerizações. Desta forma seria possível observar até que ponto uma propriedade pode ser intensificada ou enfraquecida e como ela pode ser combinada com outras propriedades. Um dos focos a ser verificado seria a otimização do processo visando uma otimização indireta das propriedades. Um exemplo de otimização seria determinar as melhores condições para obter um material sólido, transparente e flexível, a partir da combinação de propriedades de diferentes tipos de monômeros.

APÊNDICE A

PES

Esterificação

Transesterificação

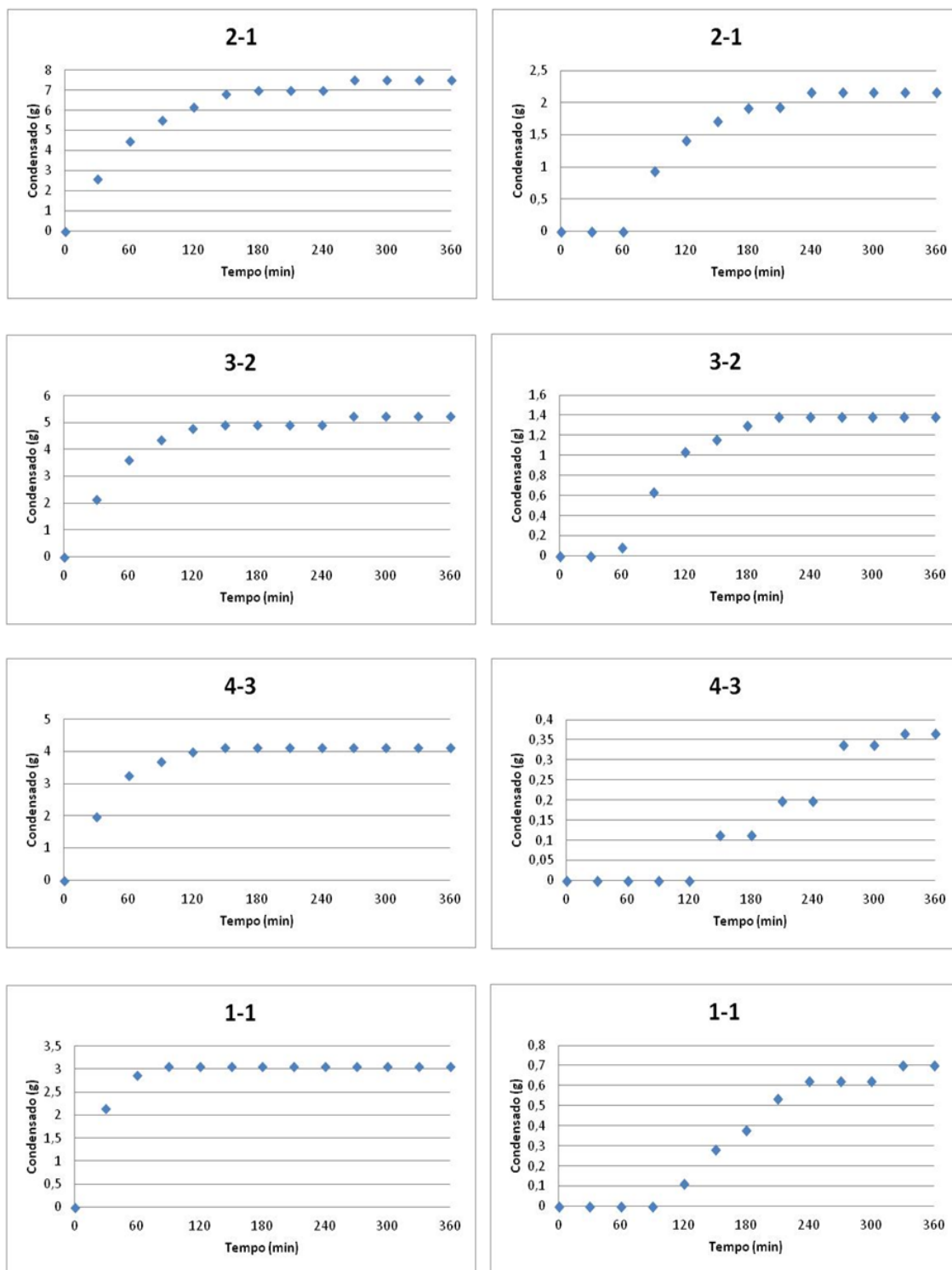


Figura A1 – Evolução de recolhimento de condensado nas reações de PES

PPS

Esterificação

Transesterificação

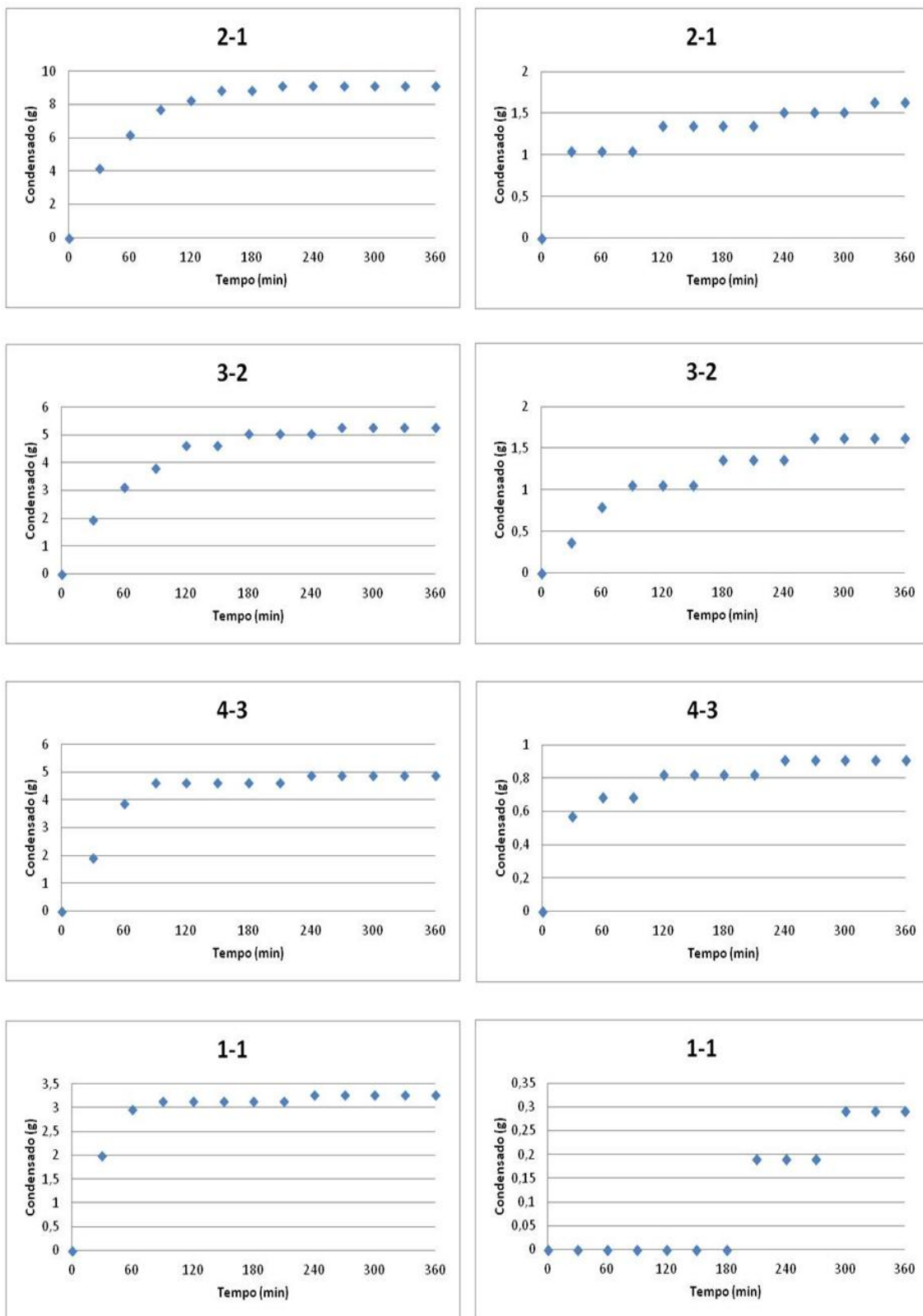


Figura A2 – Evolução de recolhimento de condensado nas reações de PPS

PBS

Esterificação

Transesterificação

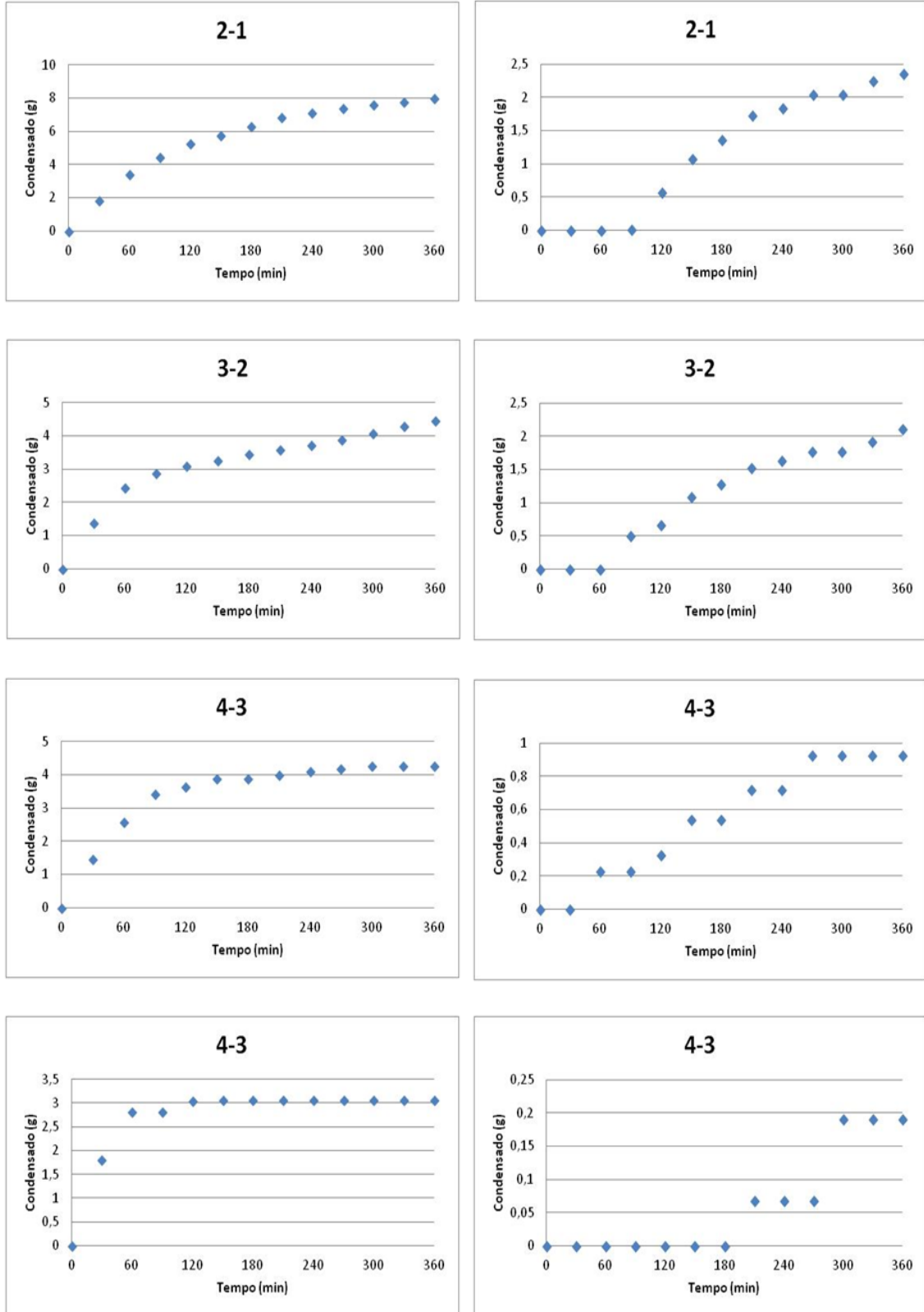


Figura A3 – Evolução de recolhimento de condensado nas reações de PBS

PIS

Esterificação

Transesterificação

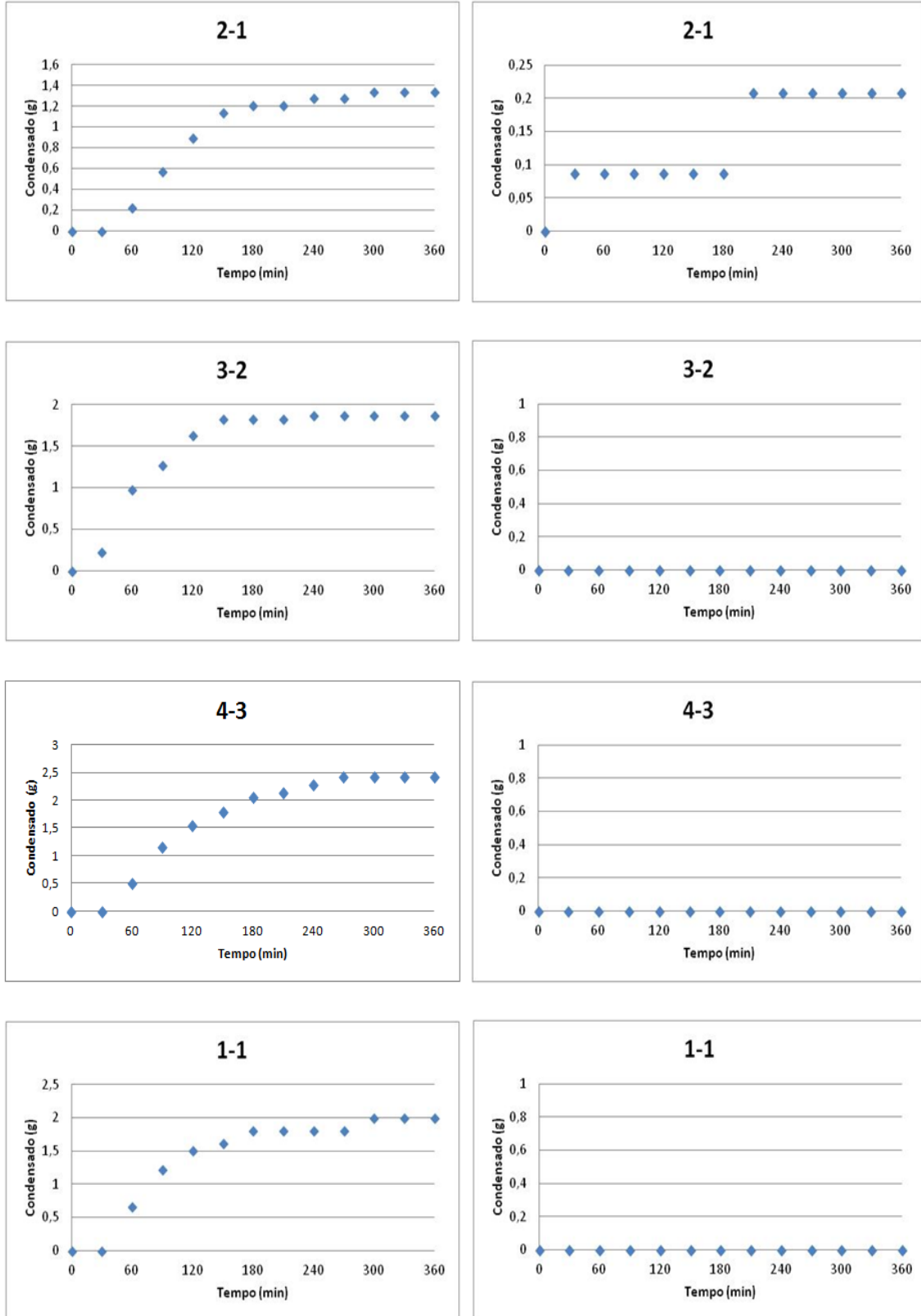


Figura A4 – Evolução de recolhimento de condensado nas reações de PIS

12PPS

Esterificação

Transesterificação

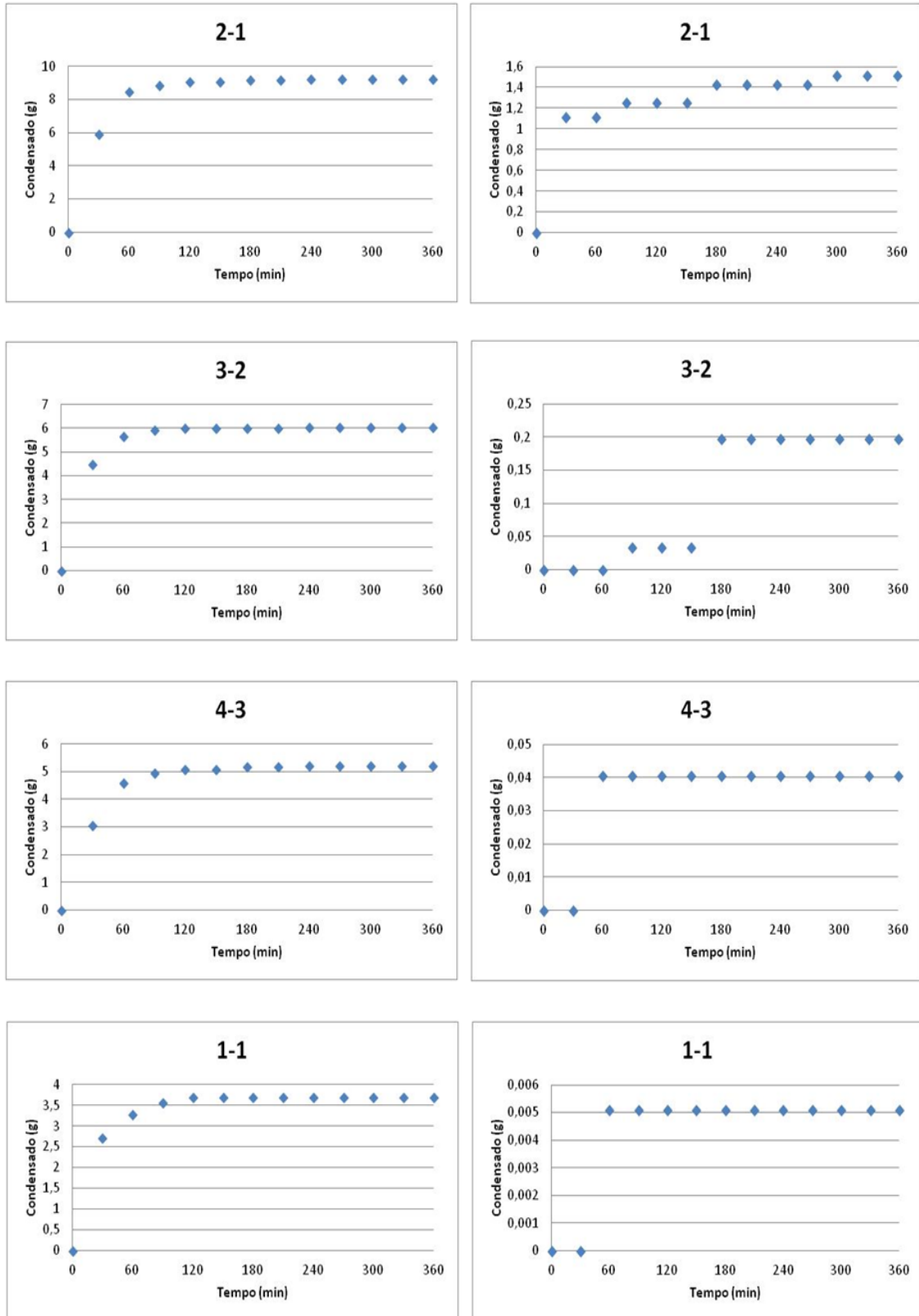


Figura A5 – Evolução de recolhimento de condensado nas reações de 12PPS

12PBS

Esterificação

Transesterificação

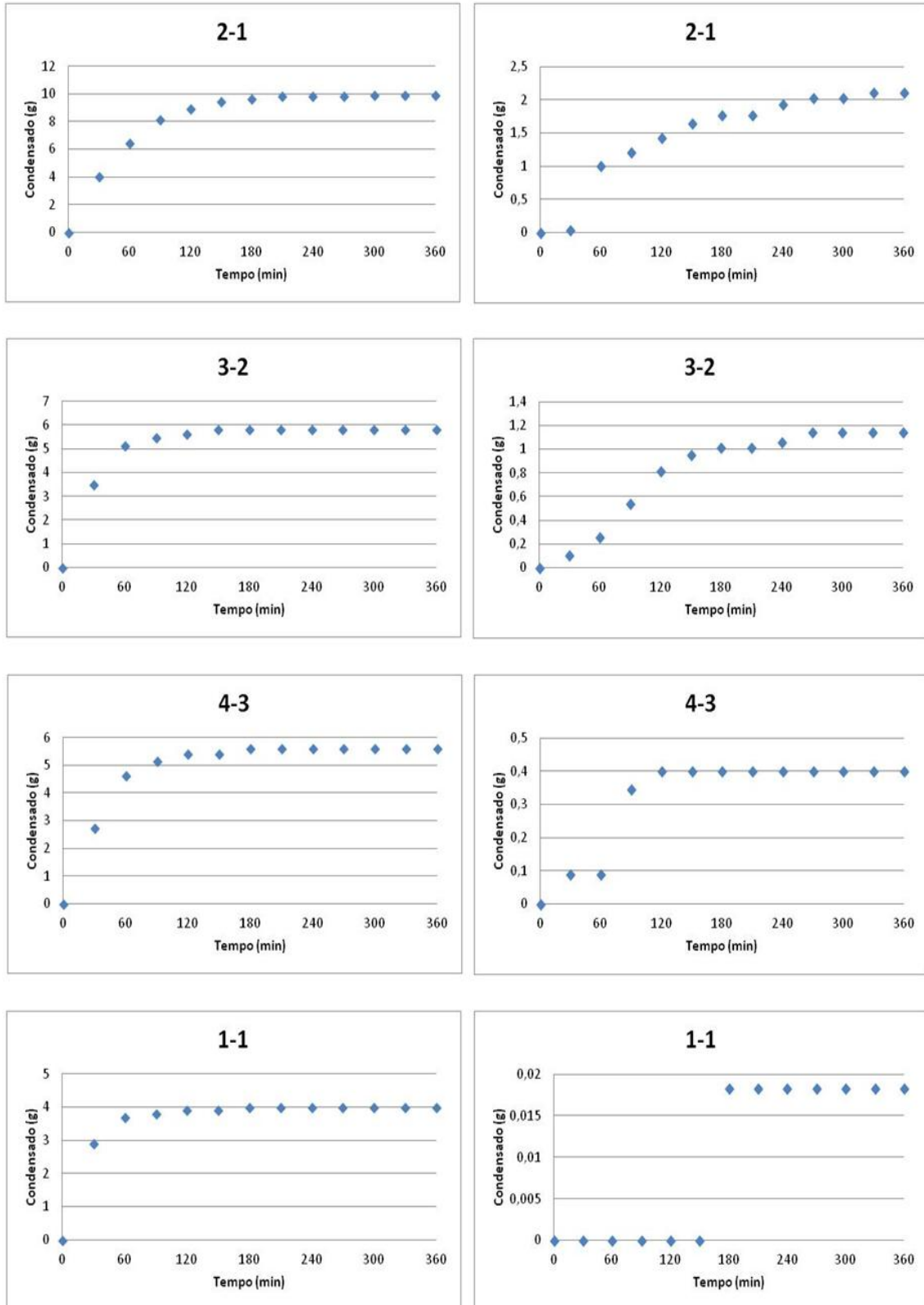


Figura A6 – Evolução de recolhimento de condensado nas reações de 12PBS

13PBS

Esterificação

Transesterificação

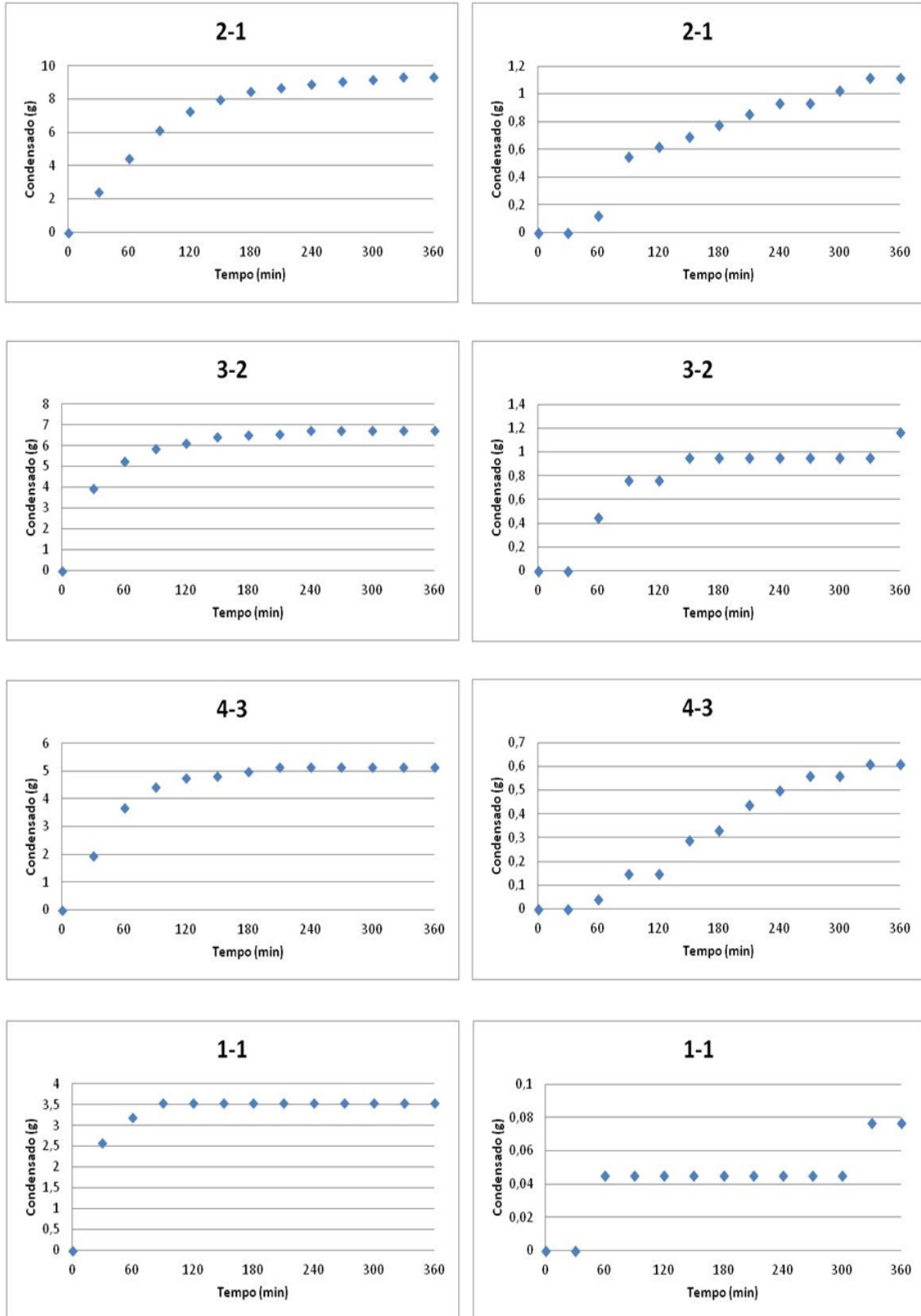


Figura A7 – Evolução de recolhimento de condensado nas reações de 13PBS

PDES

Esterificação

Transesterificação

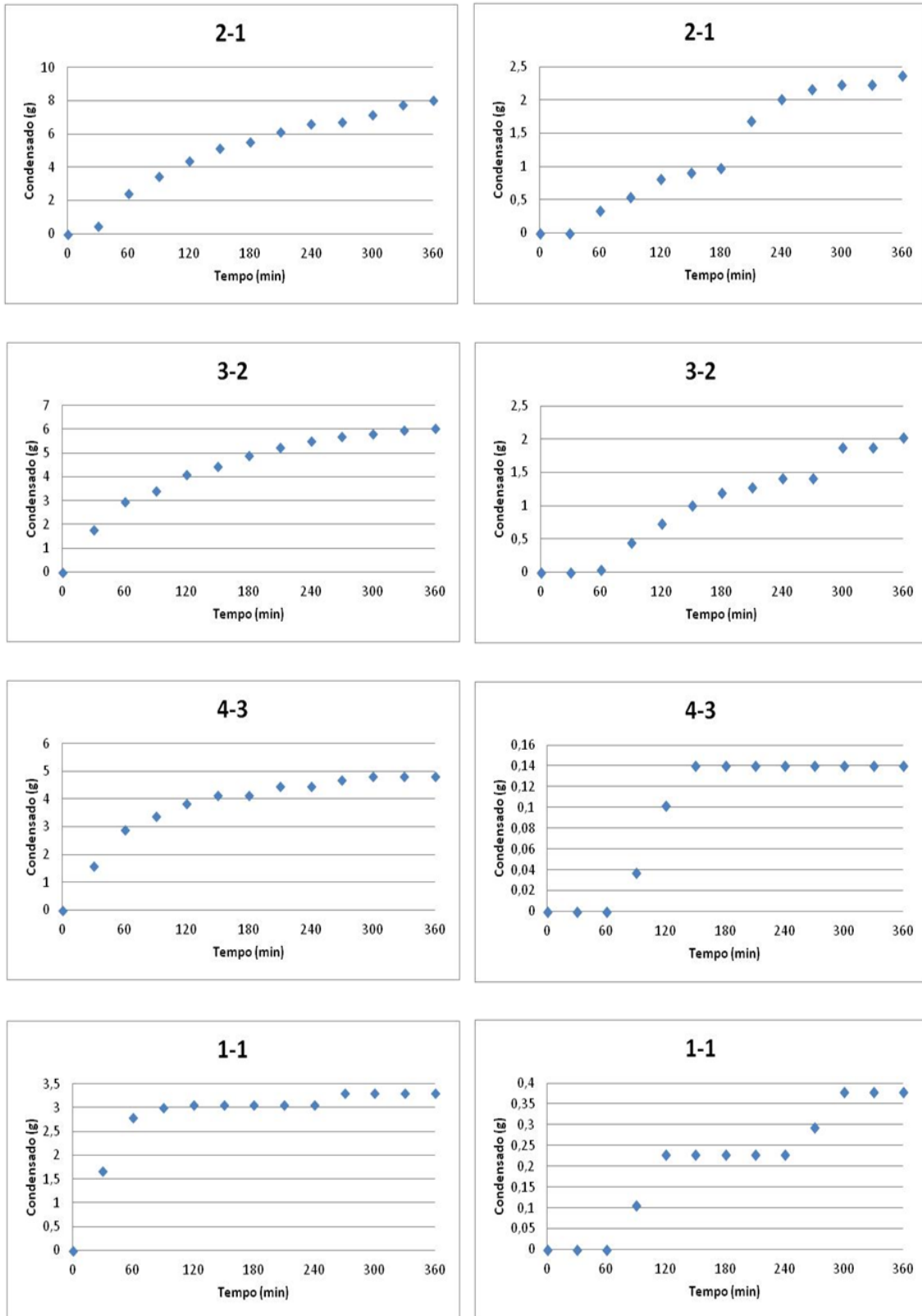


Figura A8 – Evolução de recolhimento de condensado nas reações de PDES

APÊNDICE B

PES

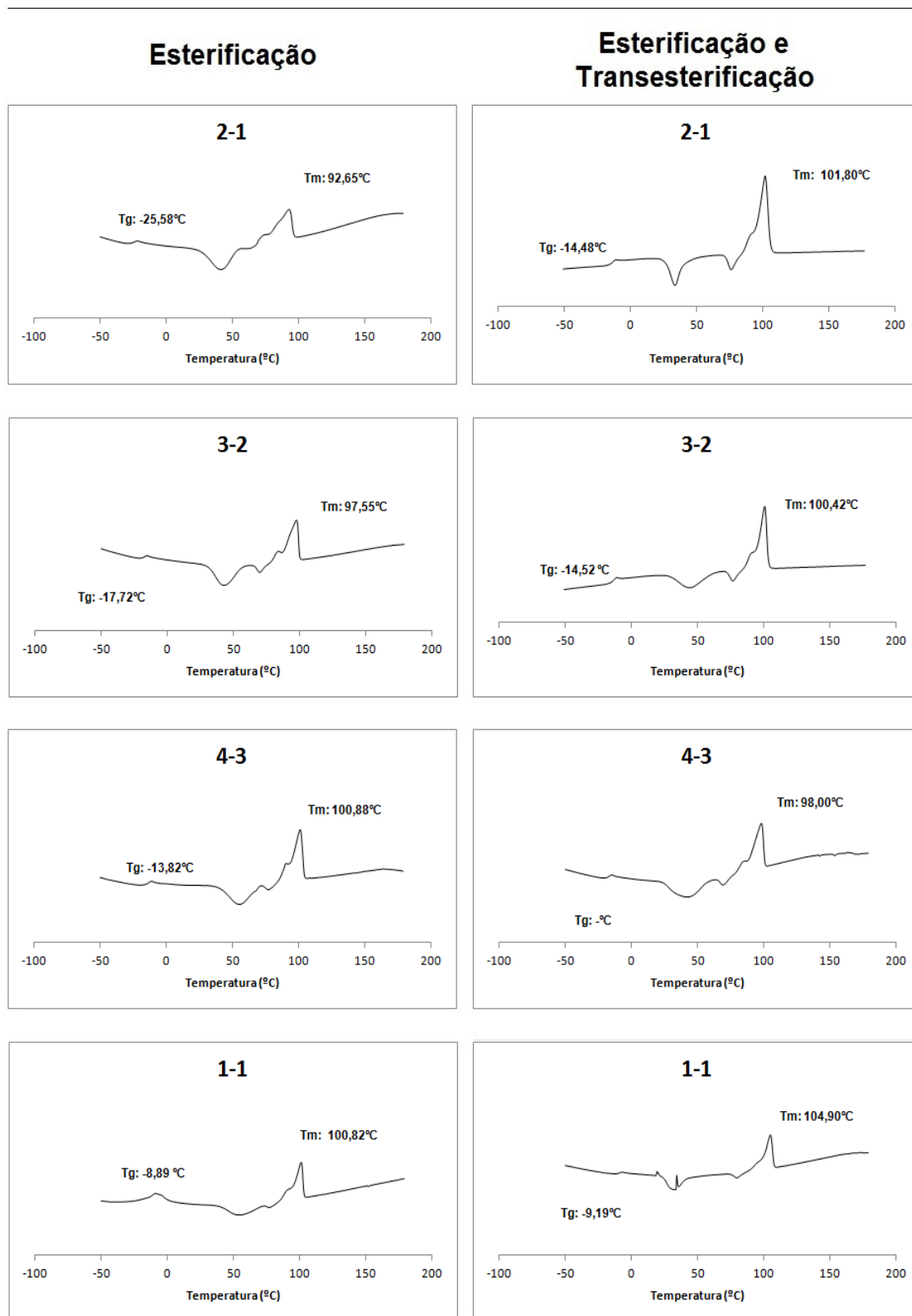
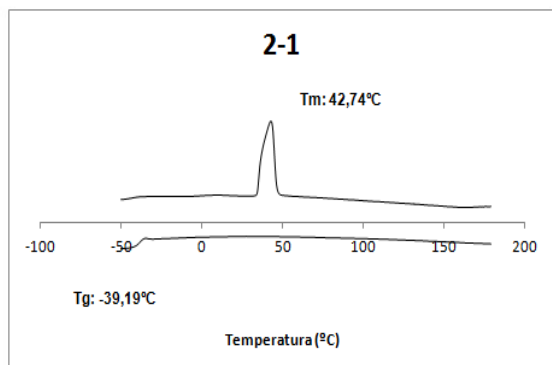


Figura B1 – Análises de DSC das amostras de PES

PPS

Esterificação



Esterificação e Transesterificação

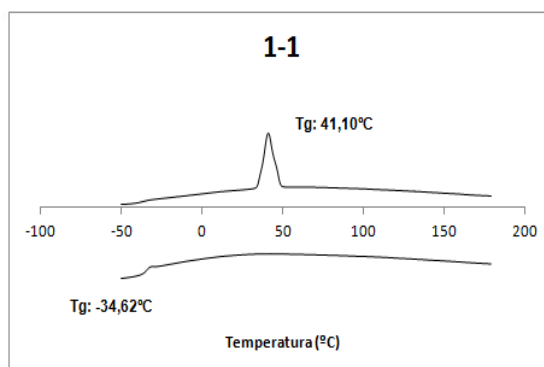
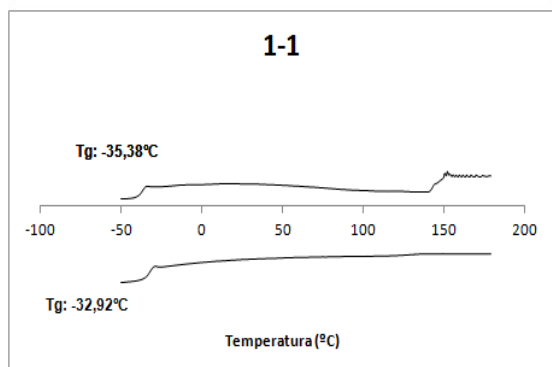
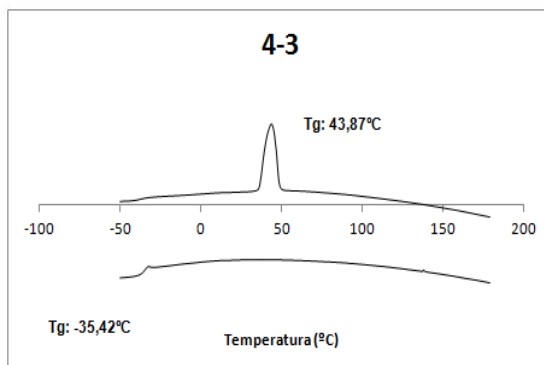
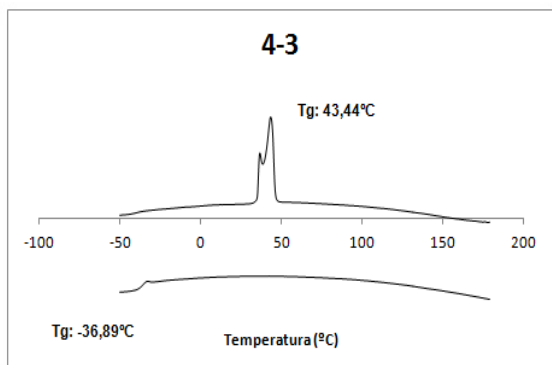
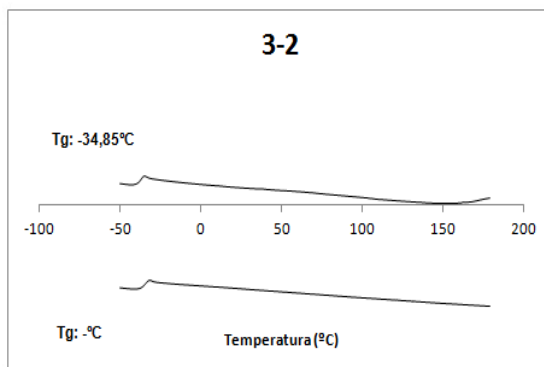
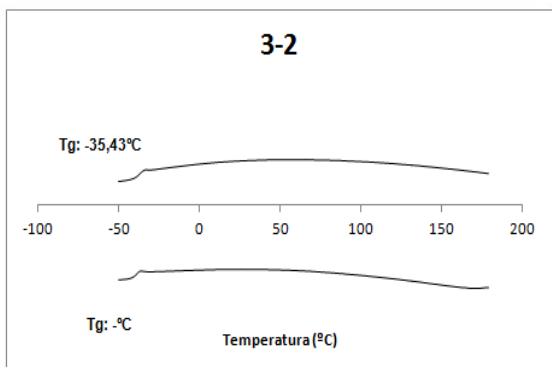
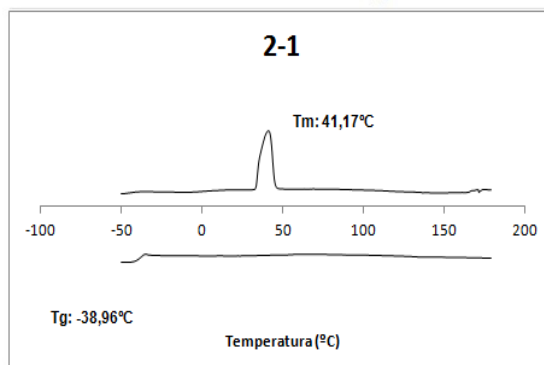
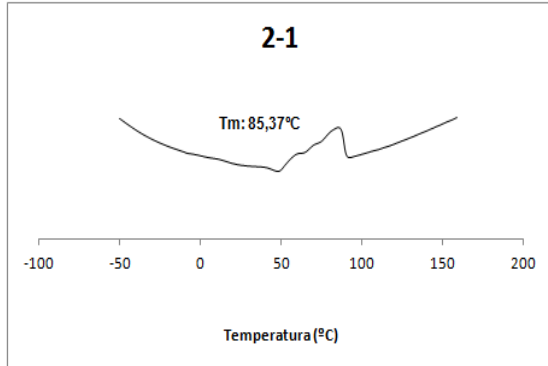


Figura B2 – Análises de DSC das amostras de PPS

PBS

Esterificação



Esterificação e Transesterificação

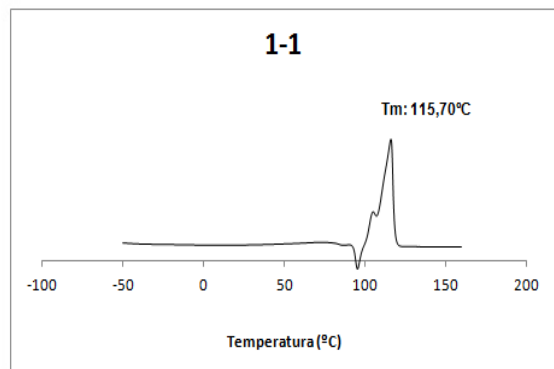
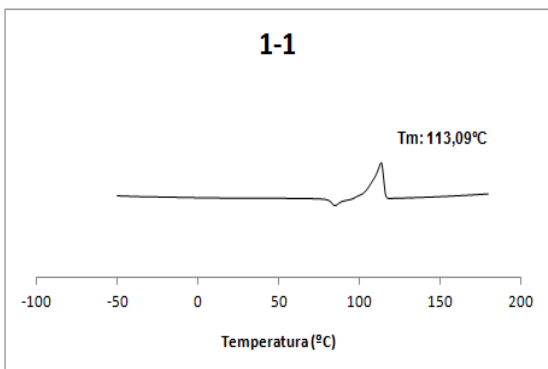
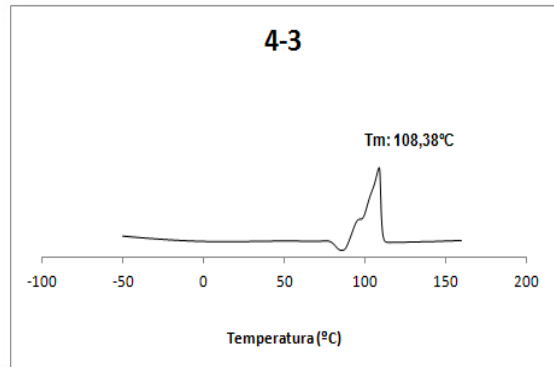
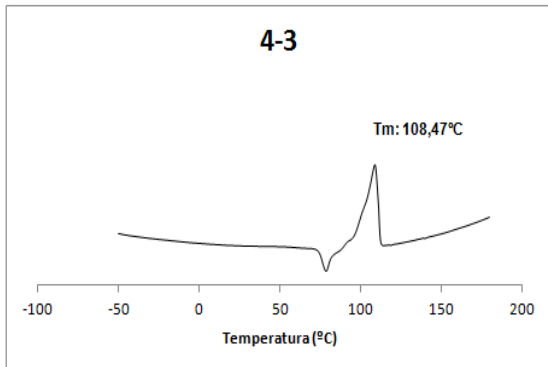
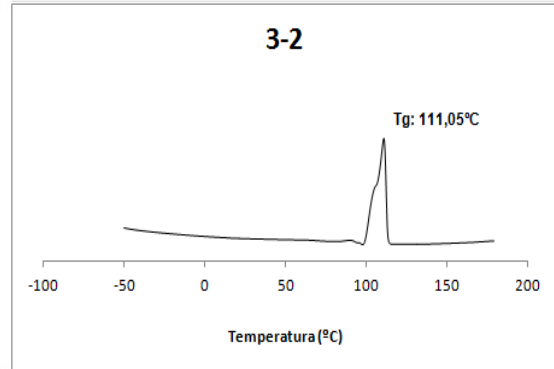
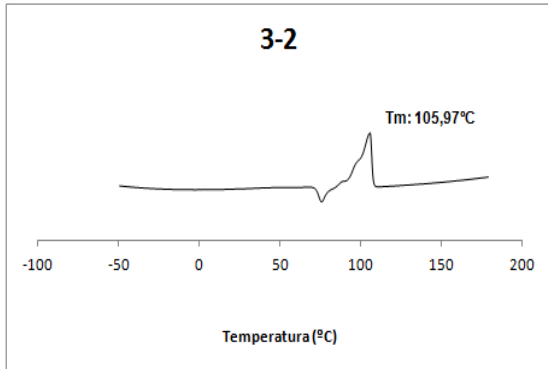
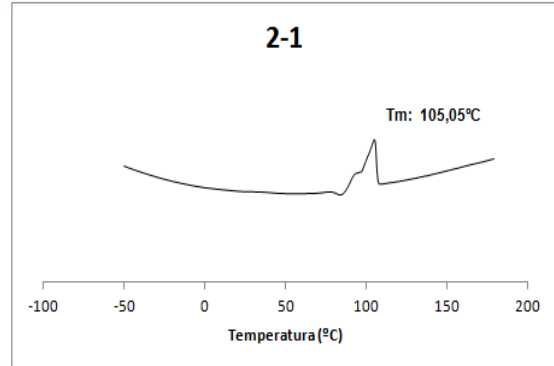
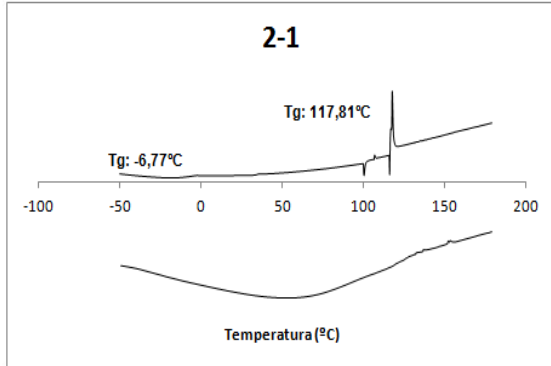


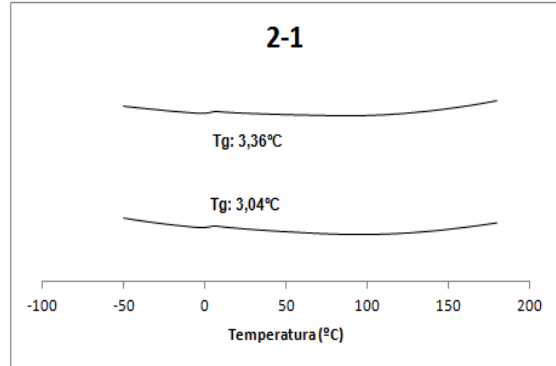
Figura B3 – Análises de DSC das amostras de PBS

PIS

Esterificação

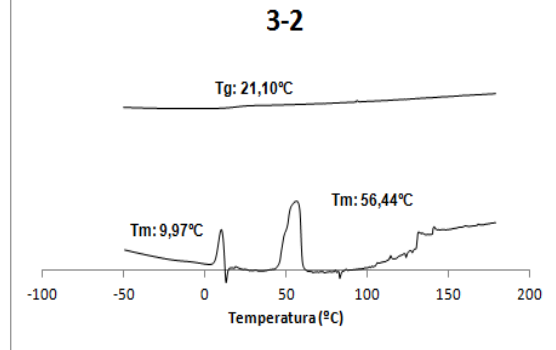


Esterificação e Transesterificação

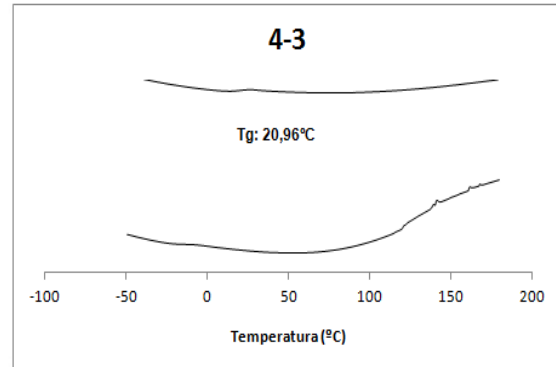
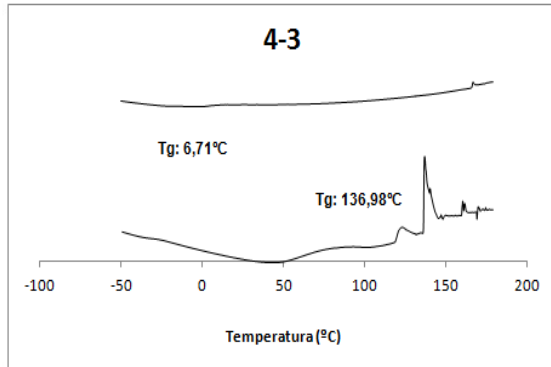


3-2

Não pôde ser realizada.



4-3



1-1

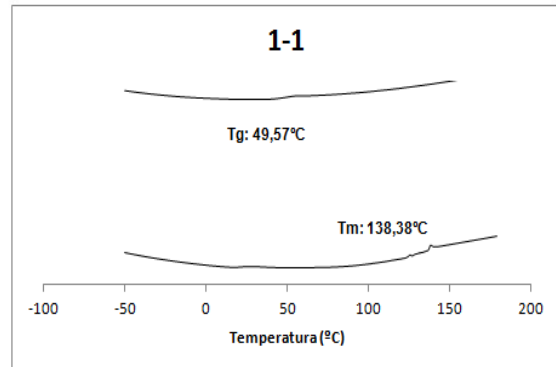
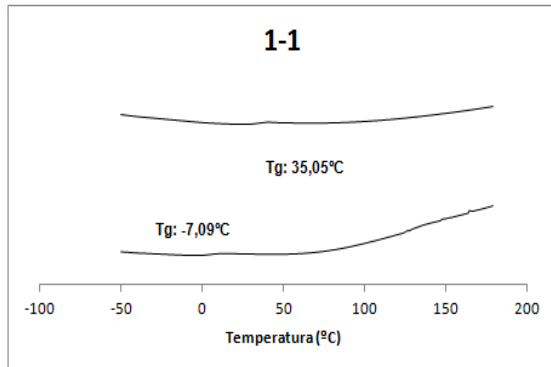
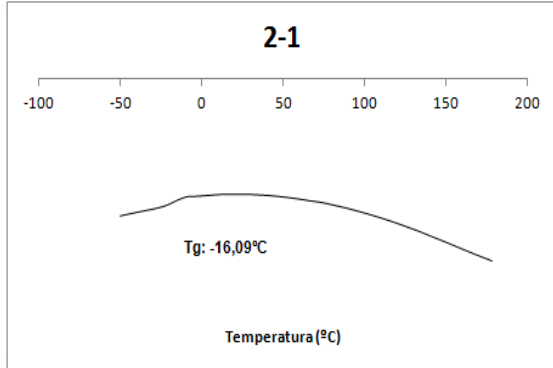


Figura B4 – Análises de DSC das amostras de PIS

12PPS

Esterificação



Esterificação e Transesterificação

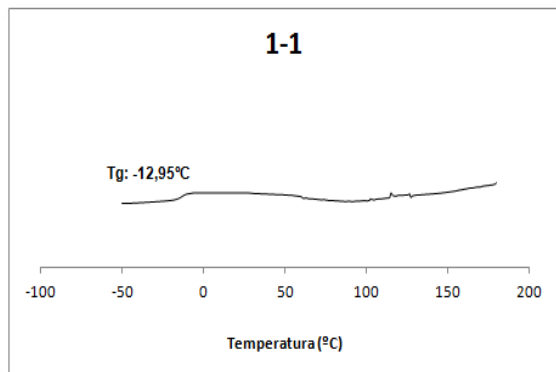
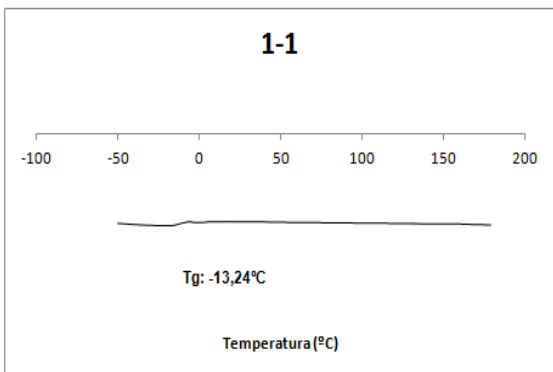
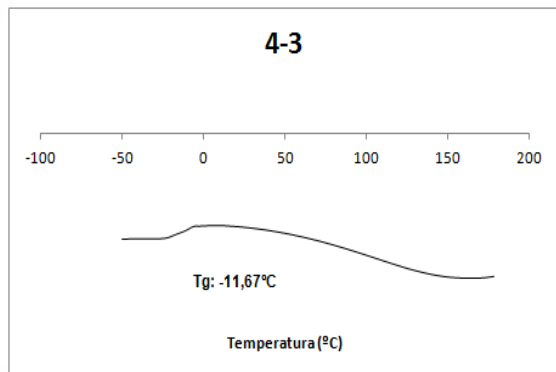
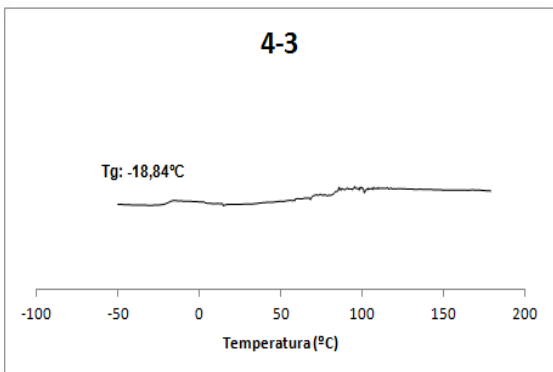
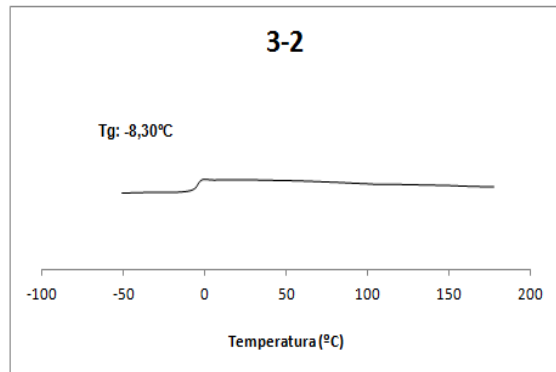
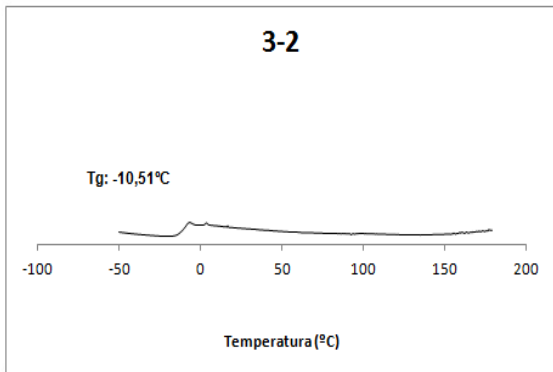
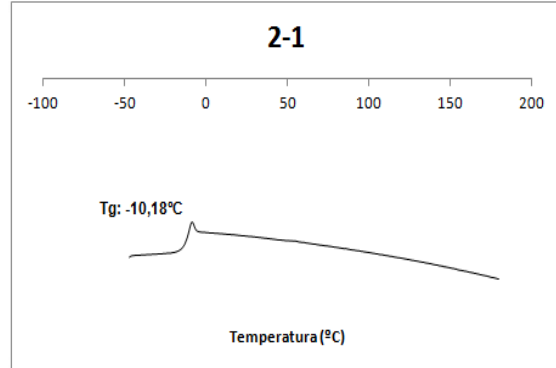
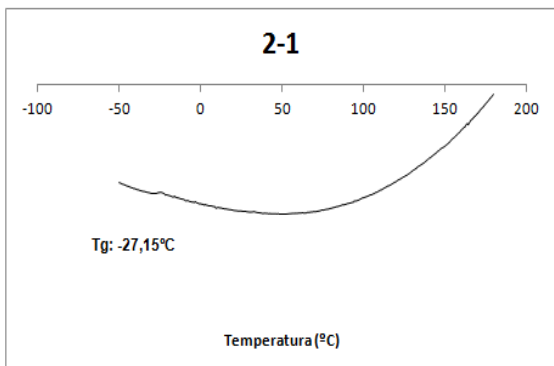


Figura B5 – Análises de DSC das amostras de 12PPS

12PBS

Esterificação



Esterificação e Transesterificação

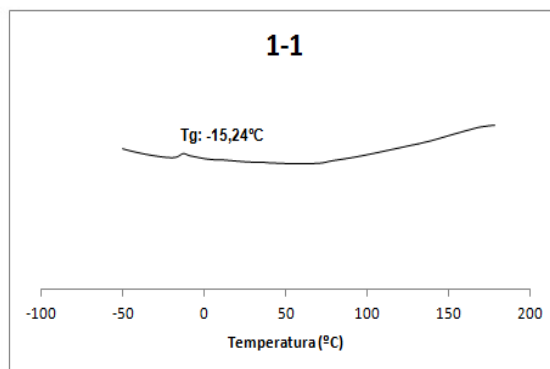
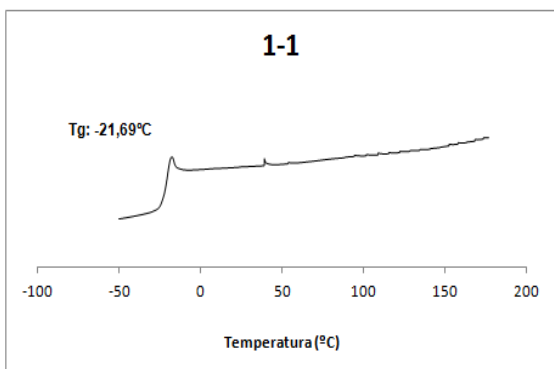
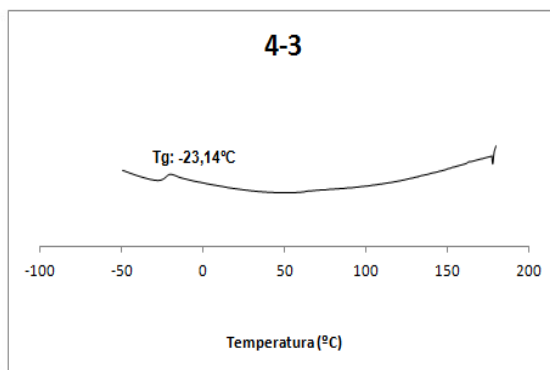
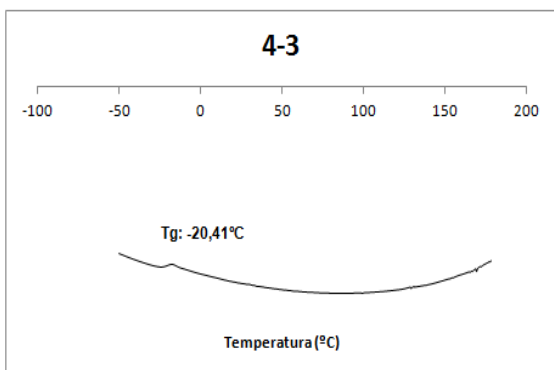
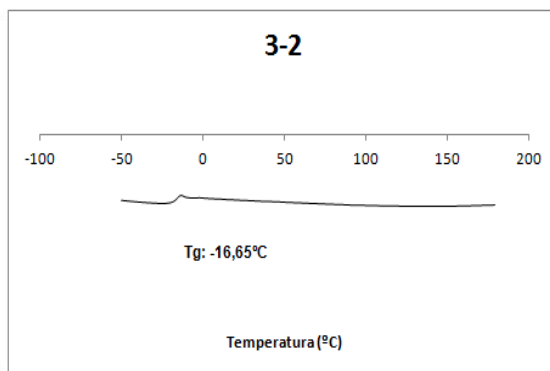
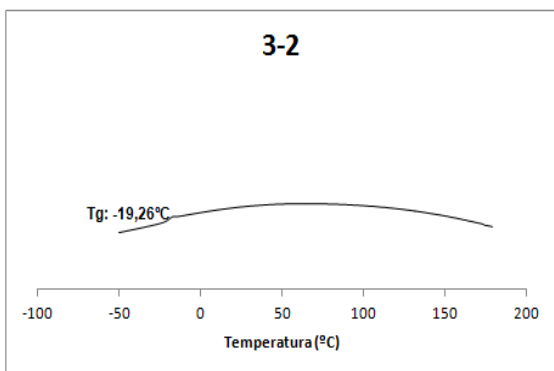
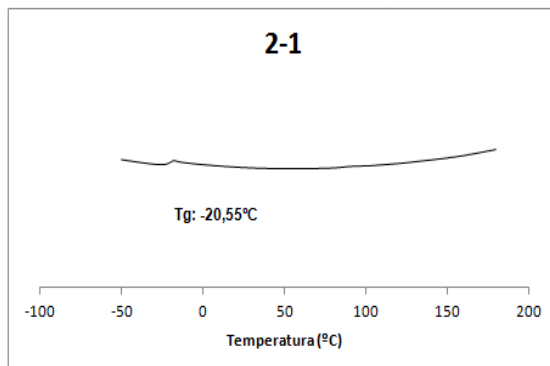
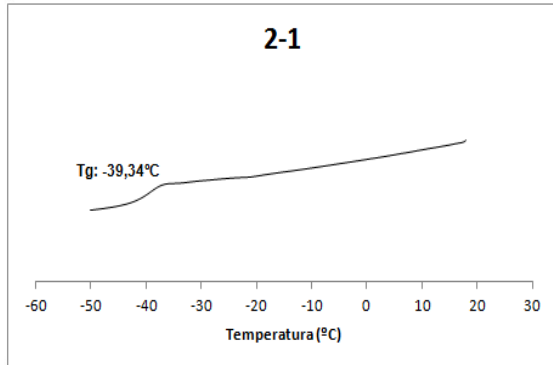


Figura B6 – Análises de DSC das amostras de 12PBS

13PBS

Esterificação



Esterificação e Transesterificação

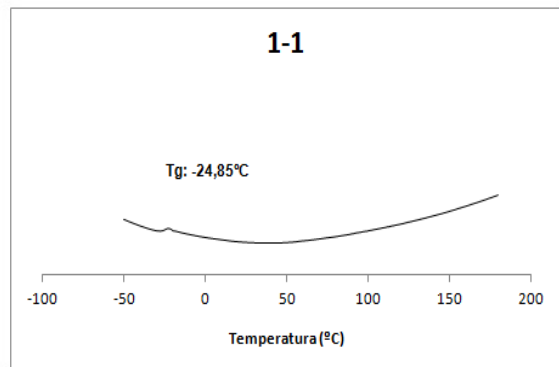
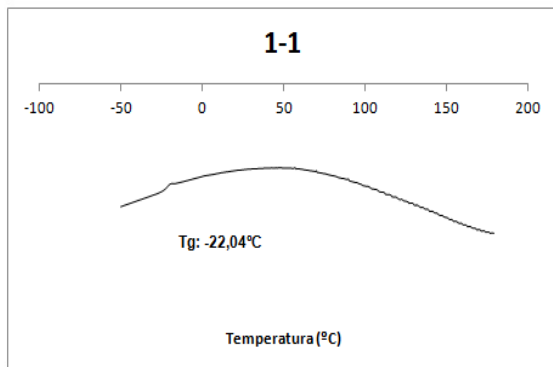
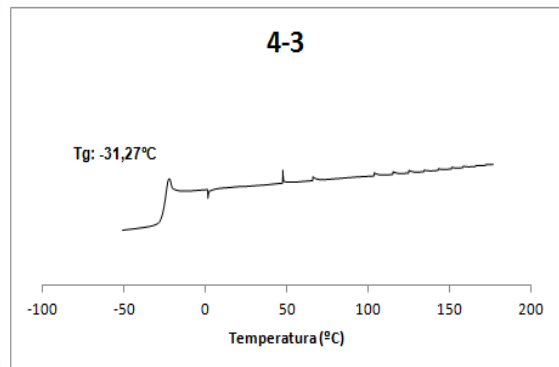
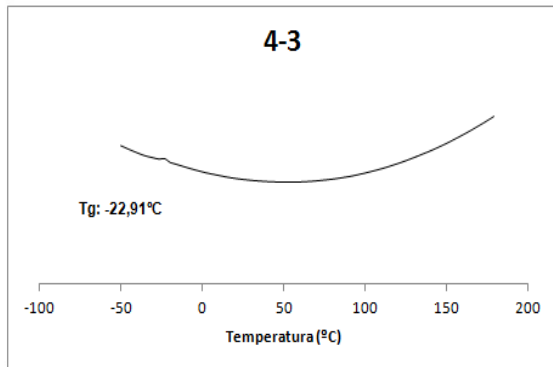
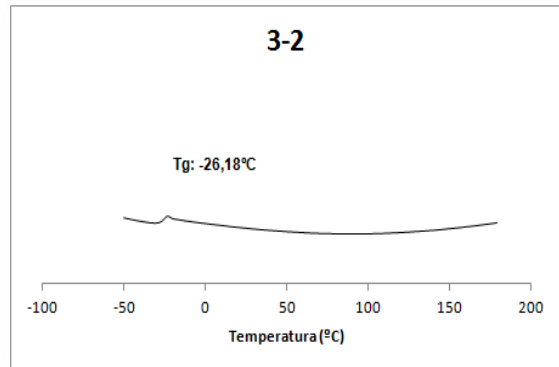
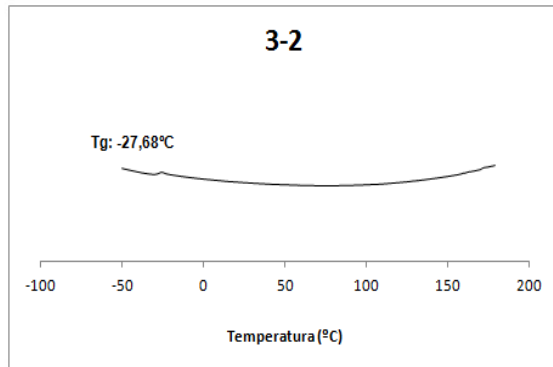
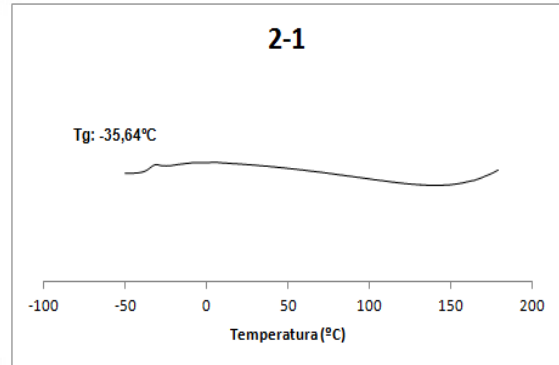
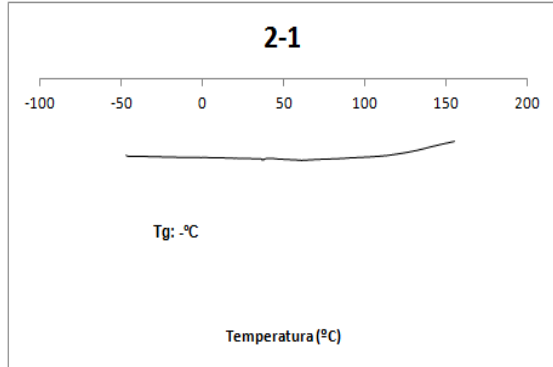


Figura B7 – Análises de DSC das amostras de 13PBS

PDES

Esterificação



Esterificação e Transesterificação

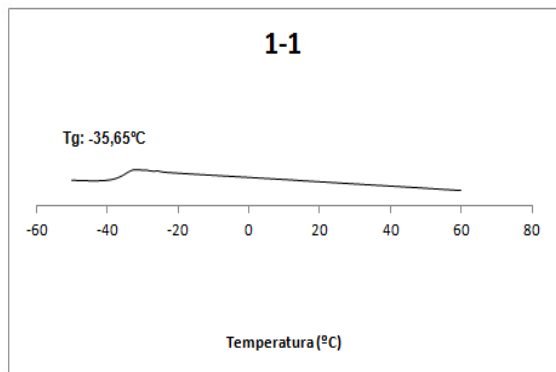
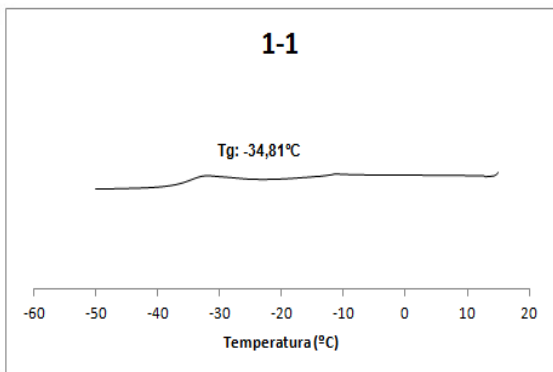
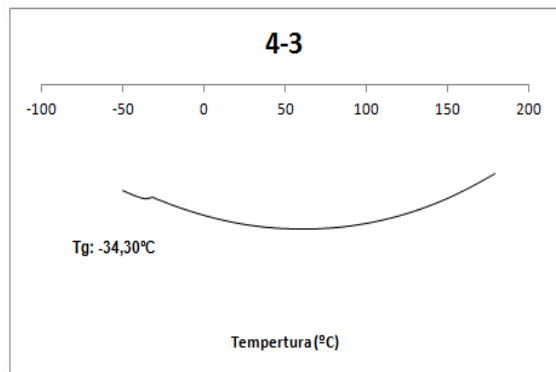
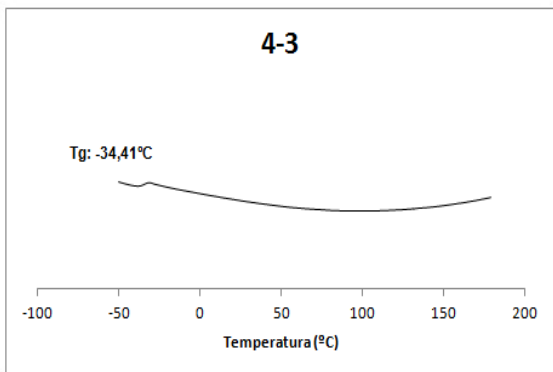
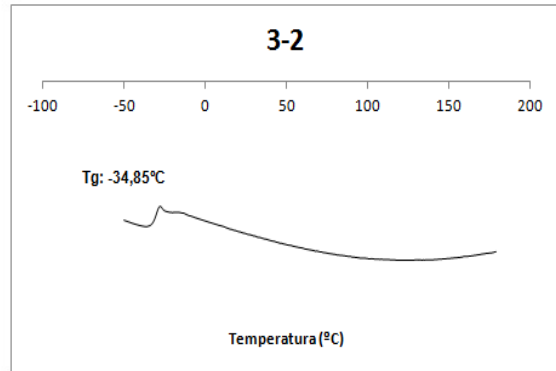
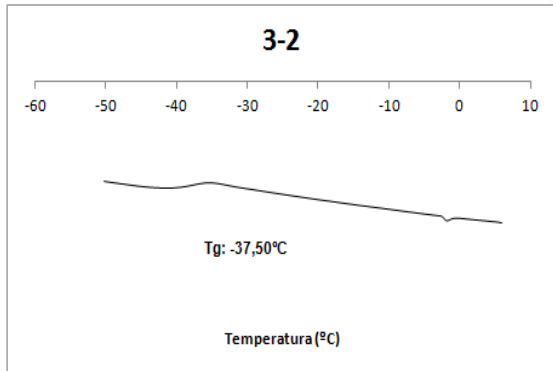
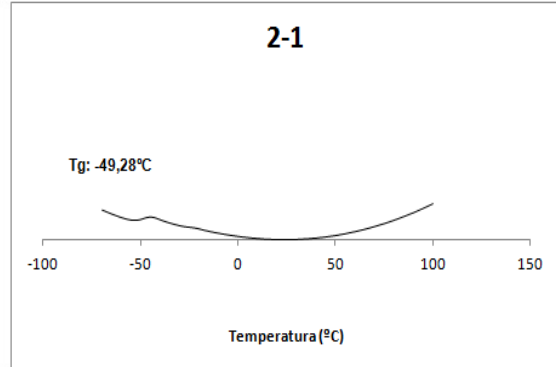


Figura B8 – Análises de DSC das amostras de PDES

APÊNDICE C

PES

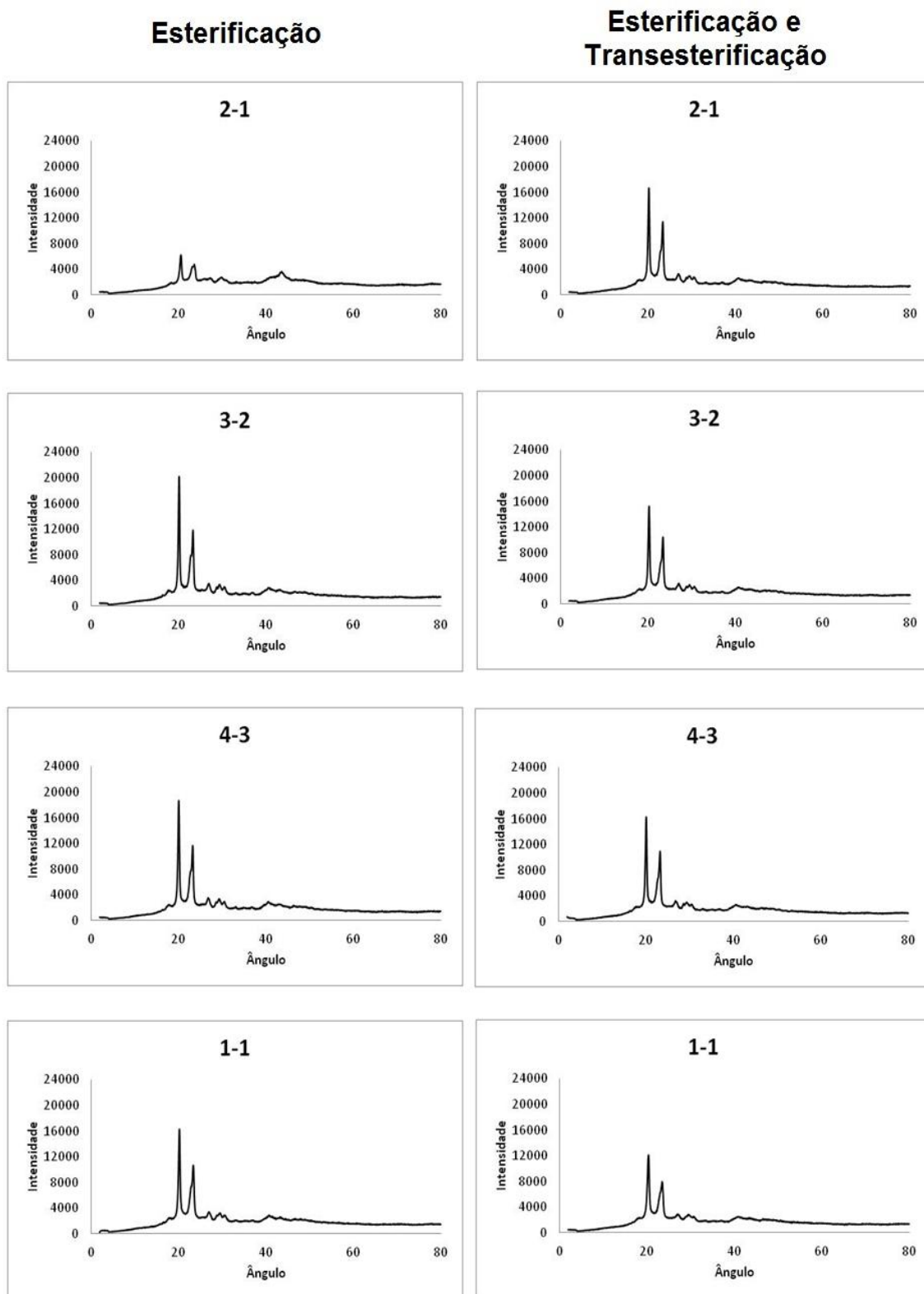


Figura C1 – Análises de DRX das amostras de PES

PPS

Esterificação

Esterificação e Transesterificação

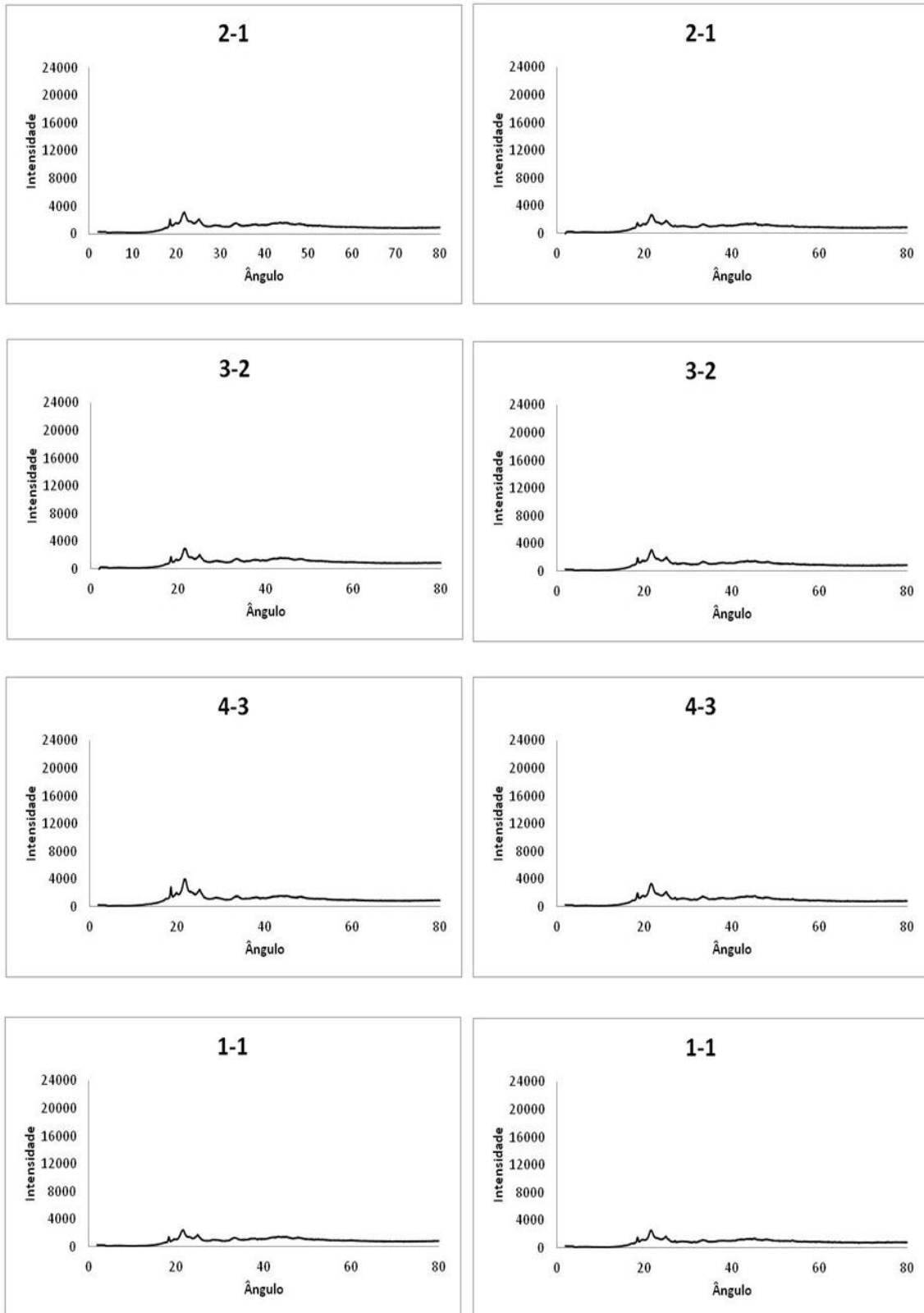
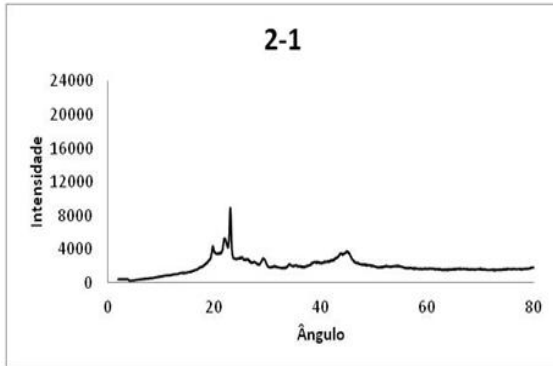


Figura C2 – Análises de DRX das amostras de PPS

PBS

Esterificação



Esterificação e Transesterificação

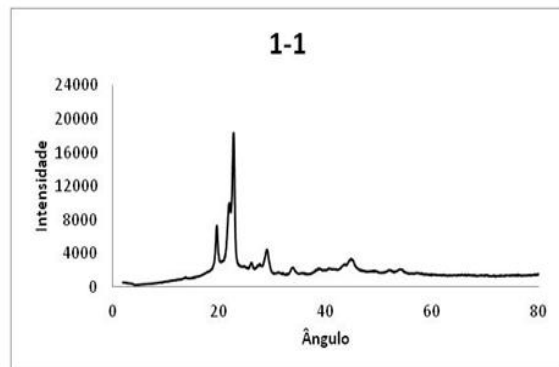
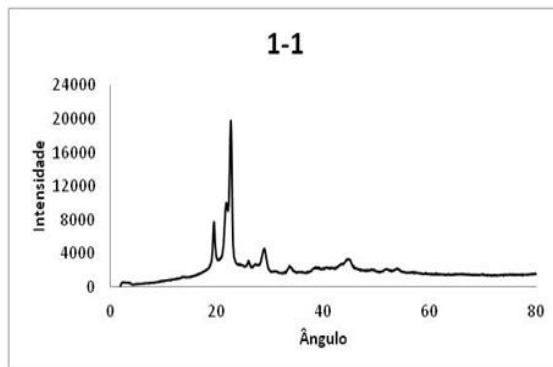
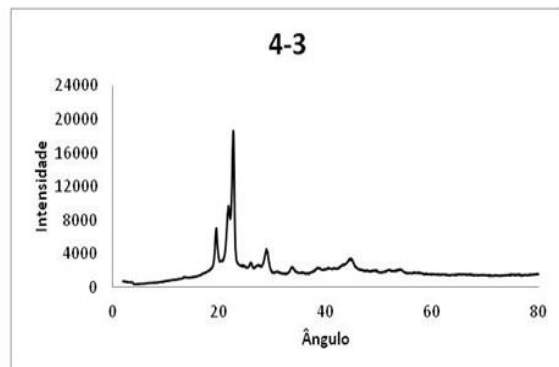
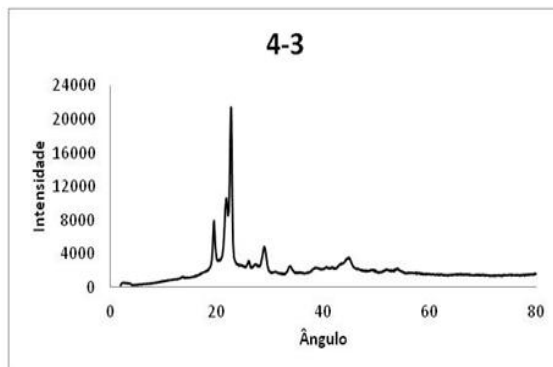
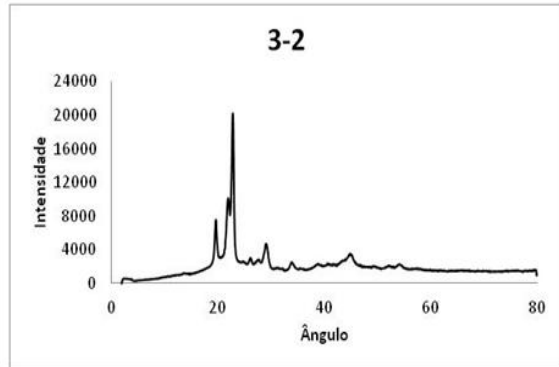
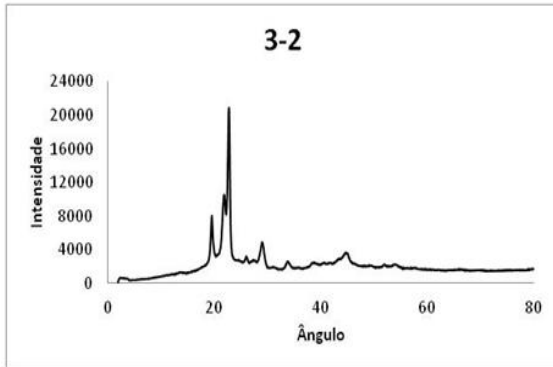
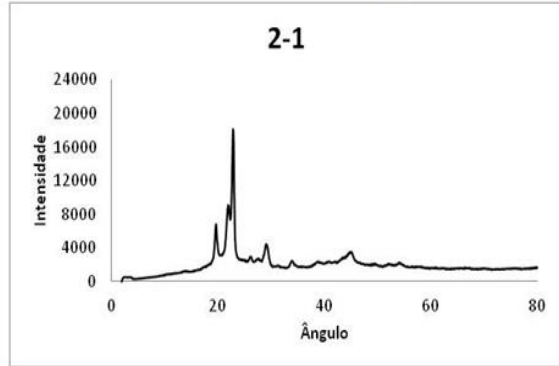


Figura C3 – Análises de DRX das amostras de PBS

APÊNDICE D

12PPS

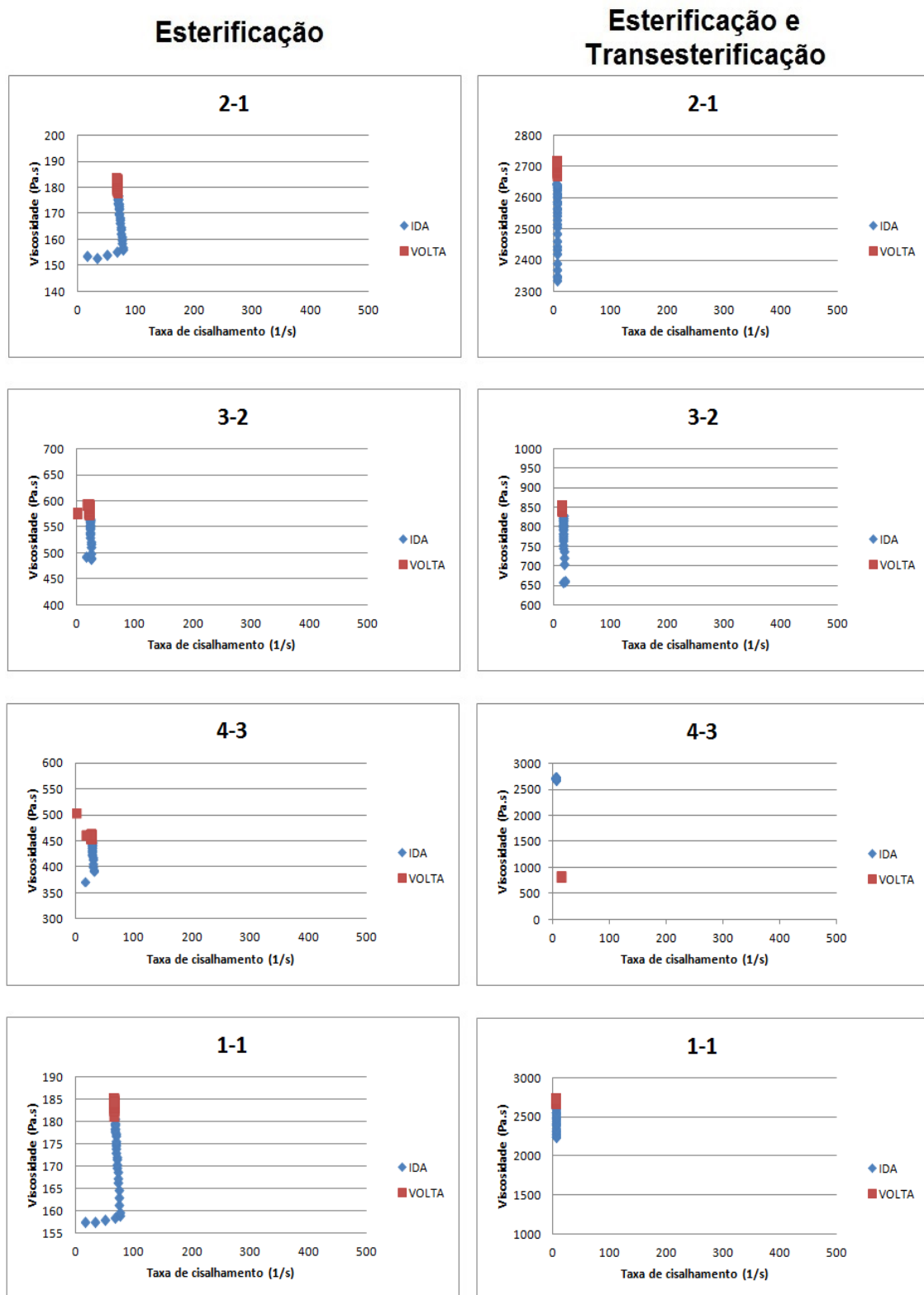
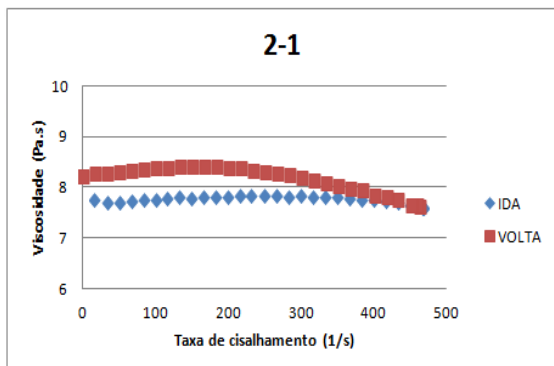


Figura D1 – Análises de reologia a 25 °C das amostras de 12PPS

12PBS

Esterificação



Esterificação e Transesterificação

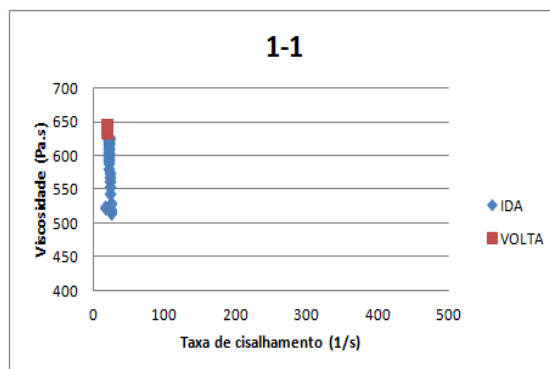
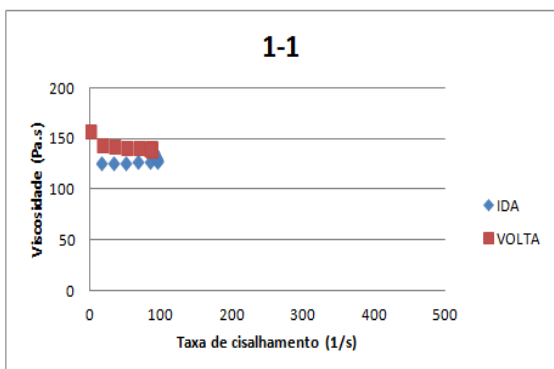
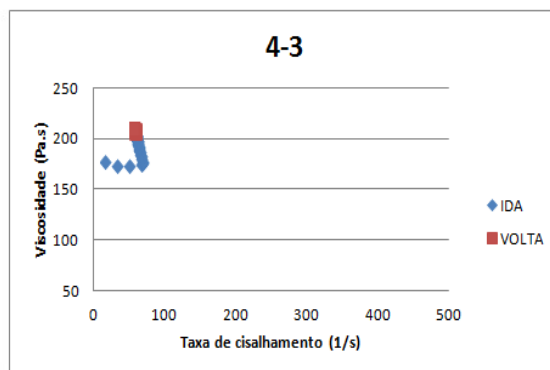
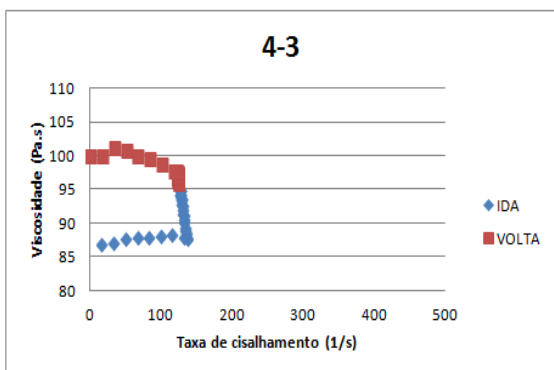
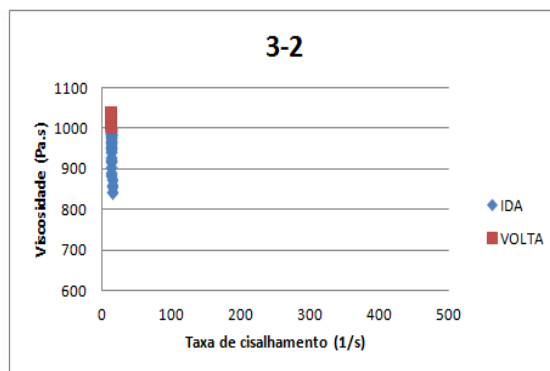
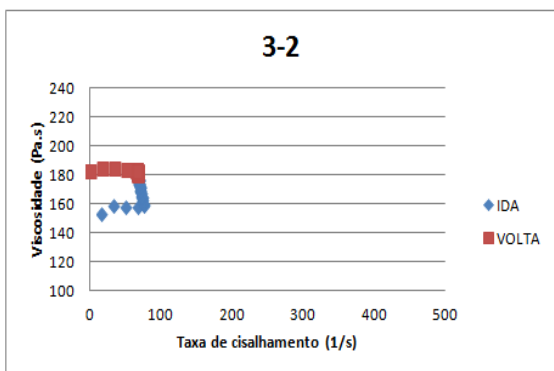
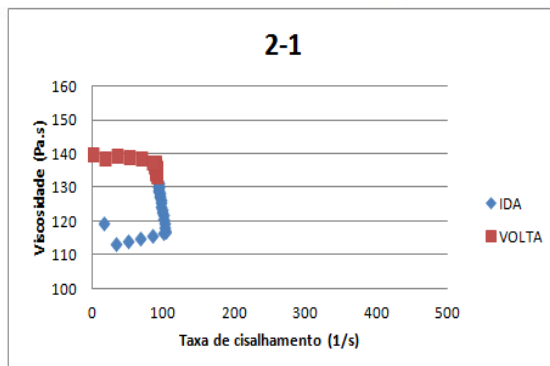
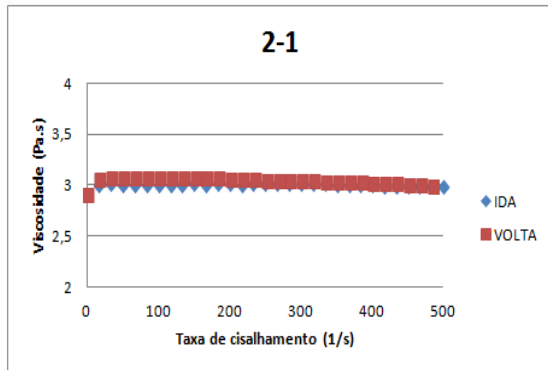


Figura D2 – Análises de reologia a 25 °C das amostras de 12PBS

13PBS

Esterificação



Esterificação e Transesterificação

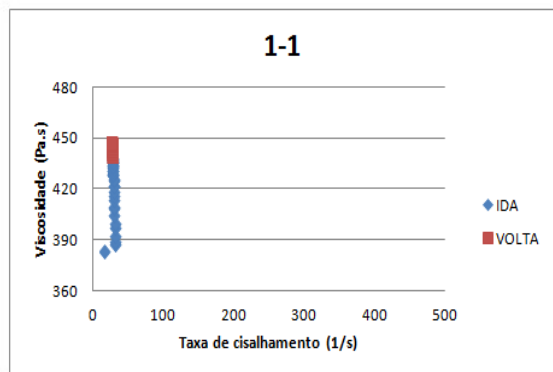
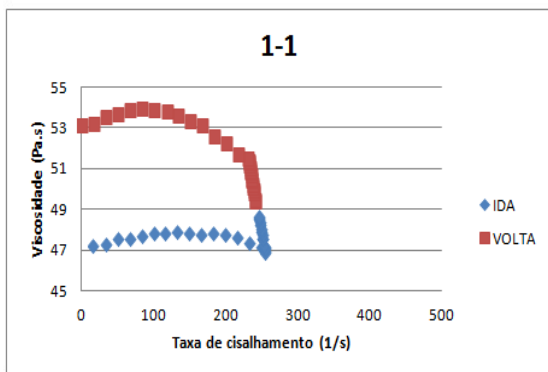
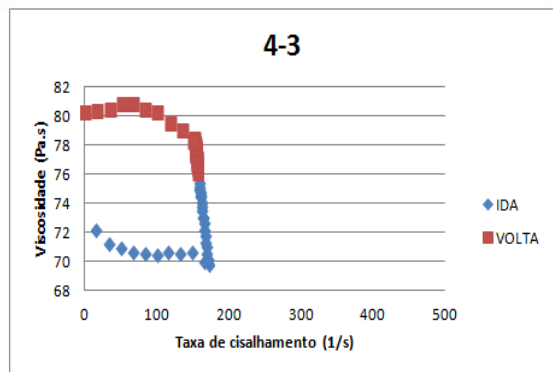
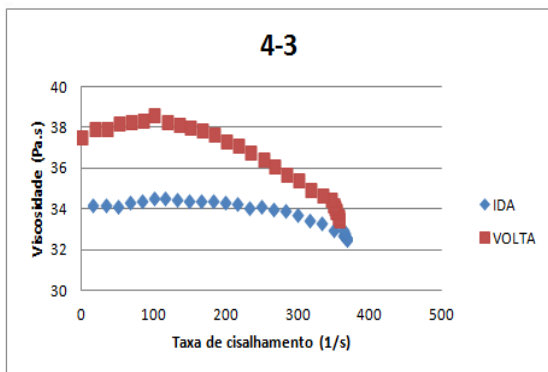
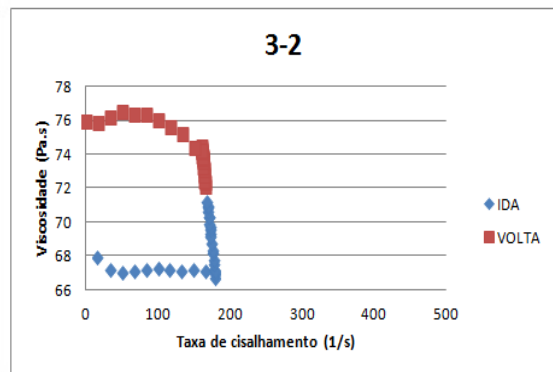
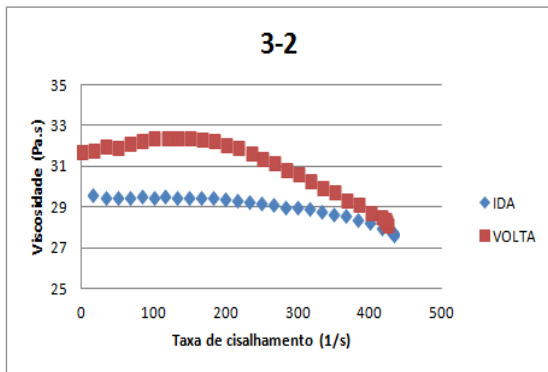
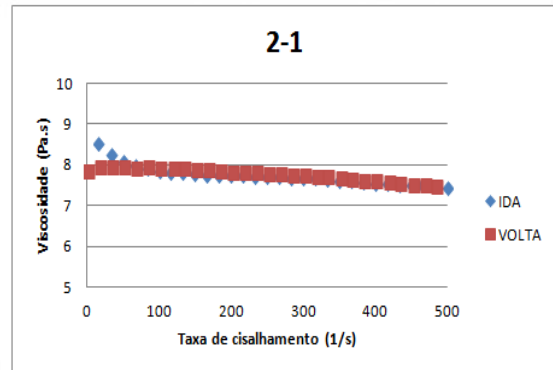
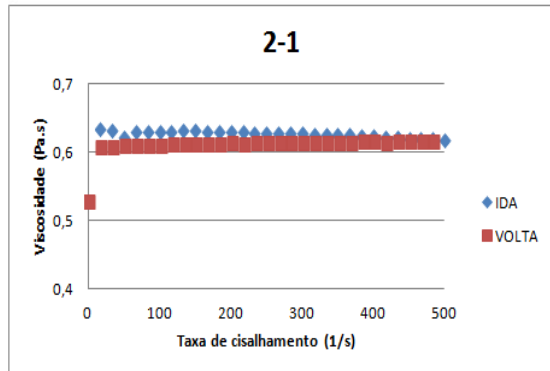


Figura D3 – Análises de reologia a 25 °C das amostras de 13PBS

PDES

Esterificação



Esterificação e Transesterificação

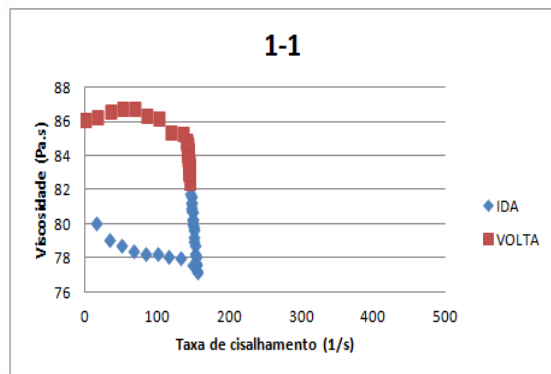
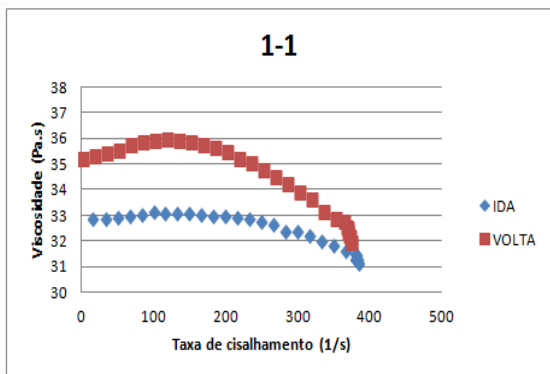
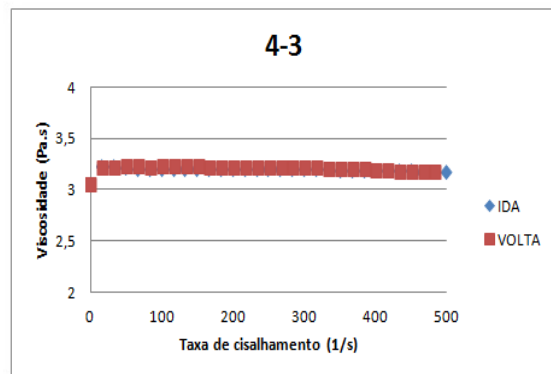
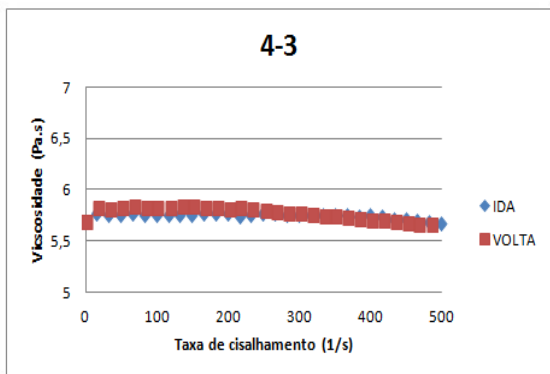
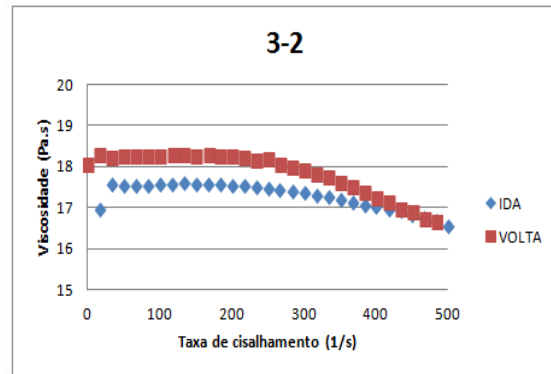
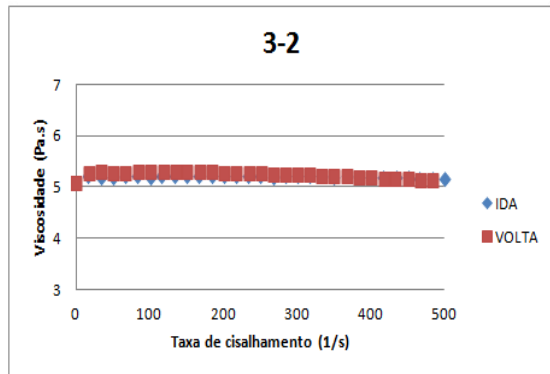
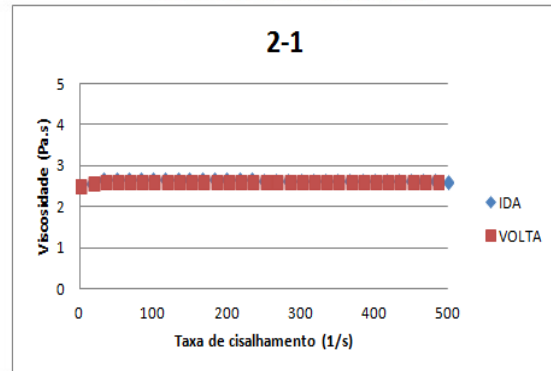


Figura D4 – Análises de reologia a 25 °C das amostras de PDES

APÊNDICE E

12PPS

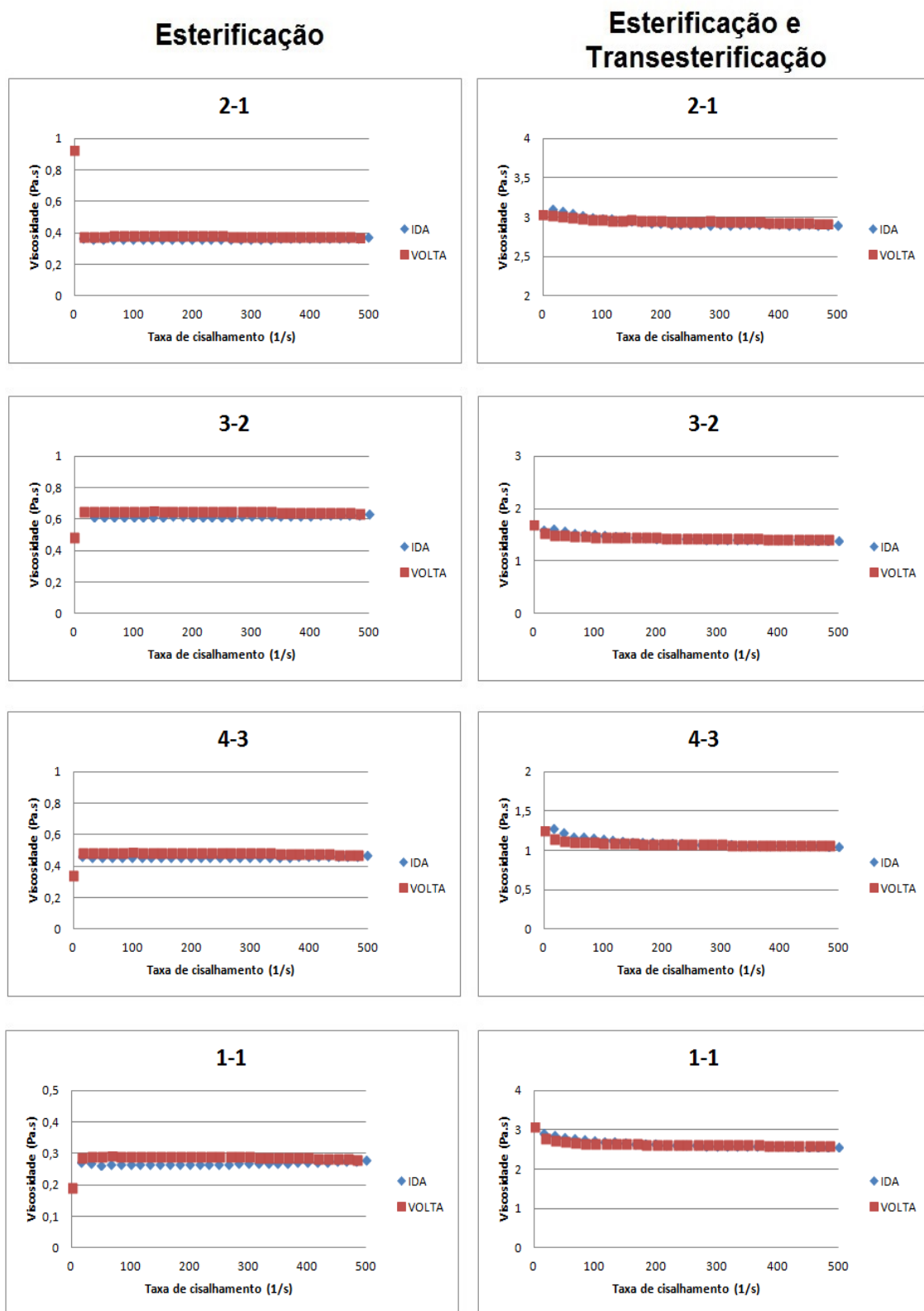


Figura E1 – Análises de reologia a 100 °C das amostras de 12PPS

12PBS

Esterificação

Esterificação e Transesterificação

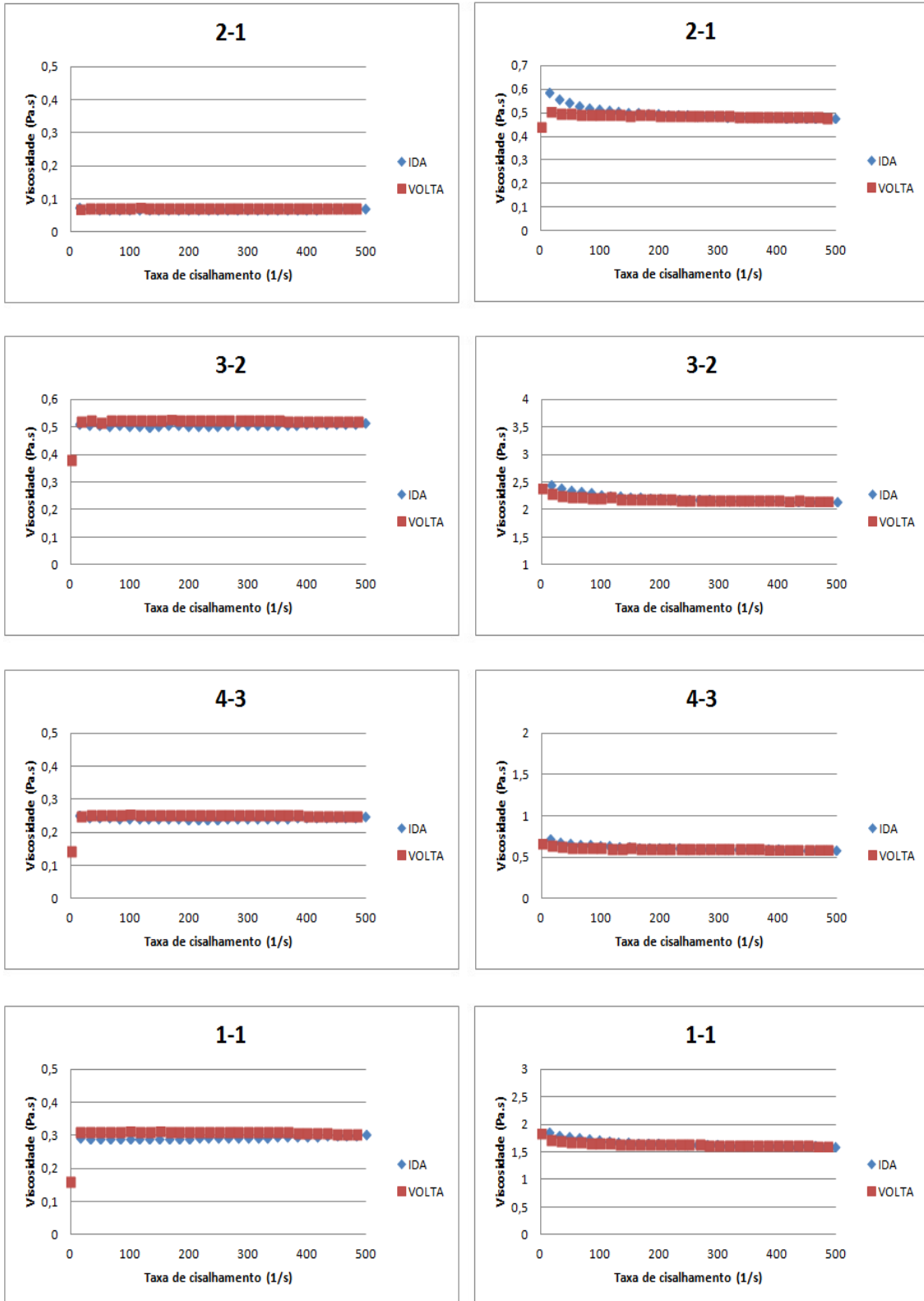
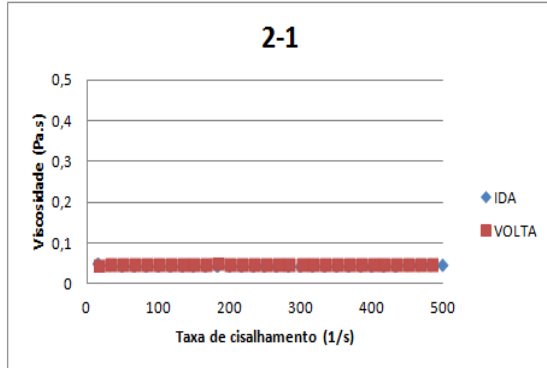


Figura E2 – Análises de reologia a 100 °C das amostras de 12PBS

13PBS

Esterificação



Esterificação e Transesterificação

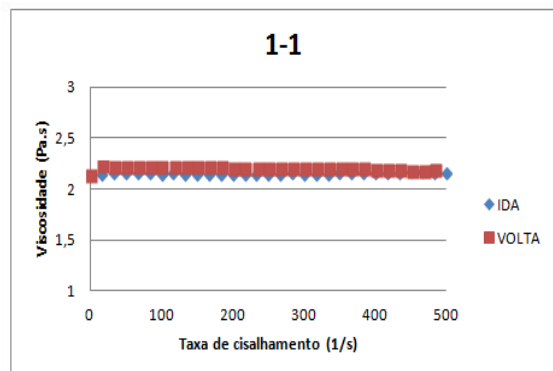
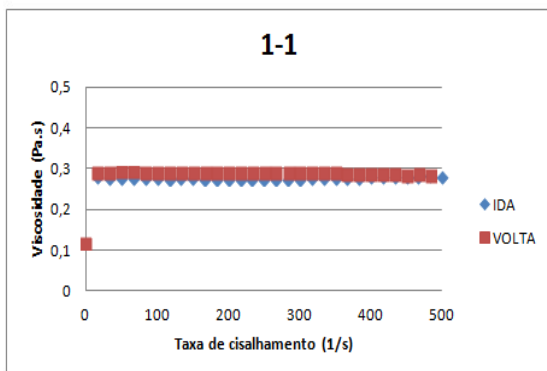
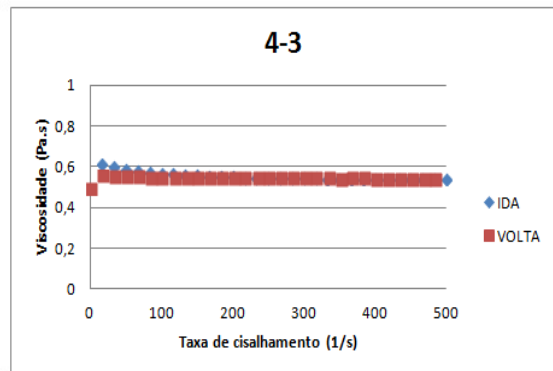
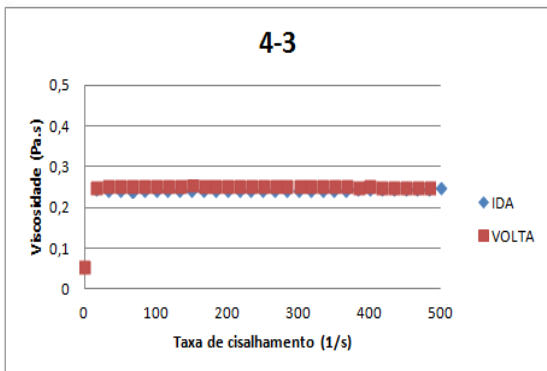
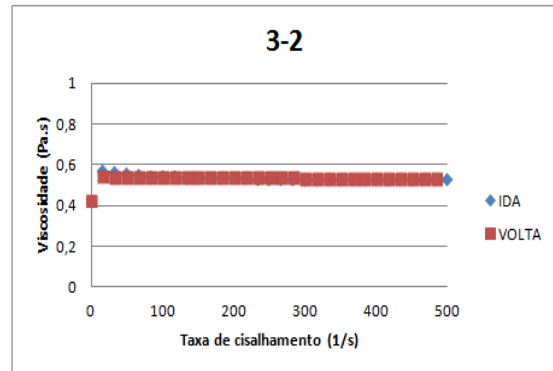
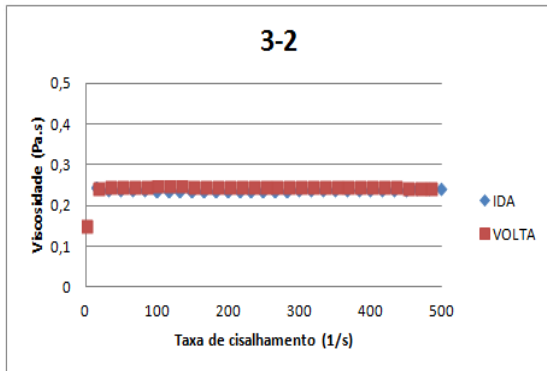
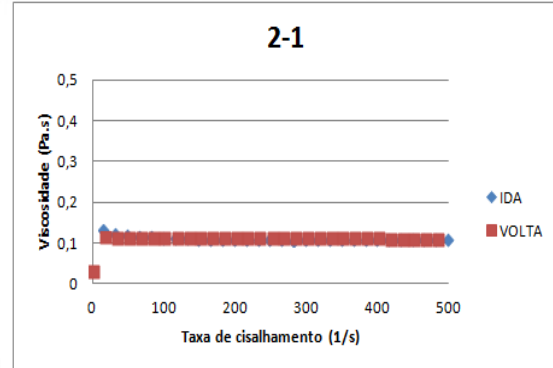
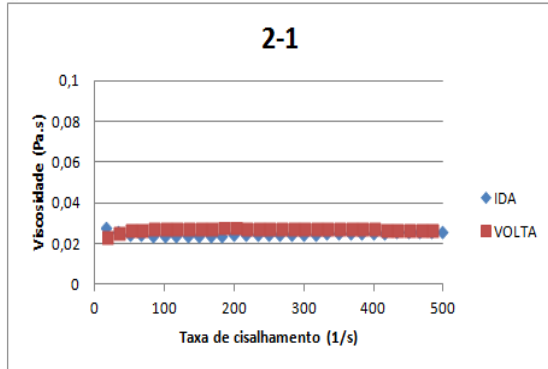


Figura E3 – Análises de reologia a 100 °C das amostras de 13PBS

PDES

Esterificação



Esterificação e Transesterificação

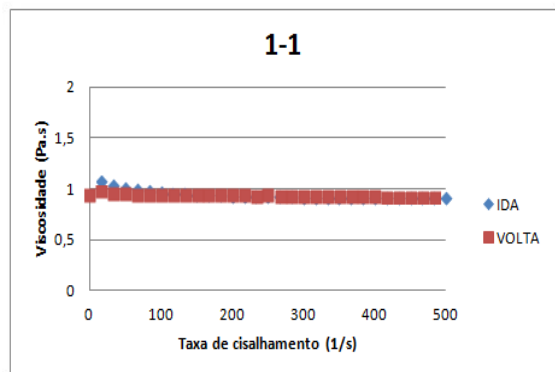
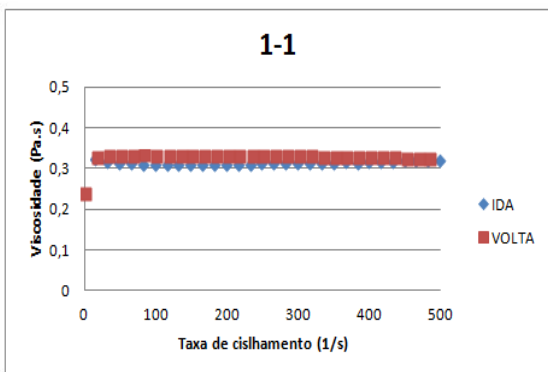
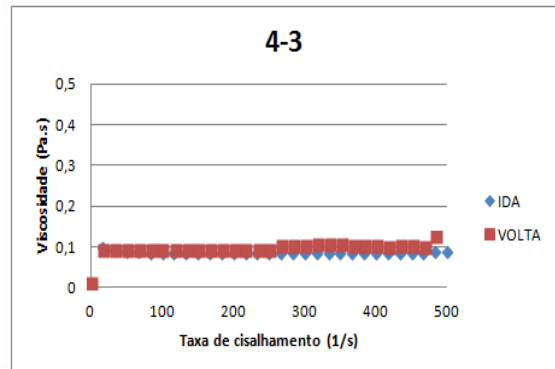
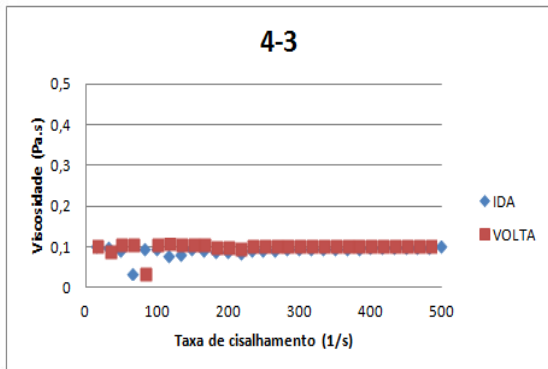
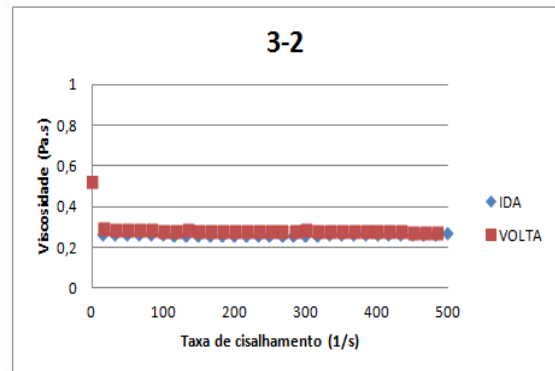
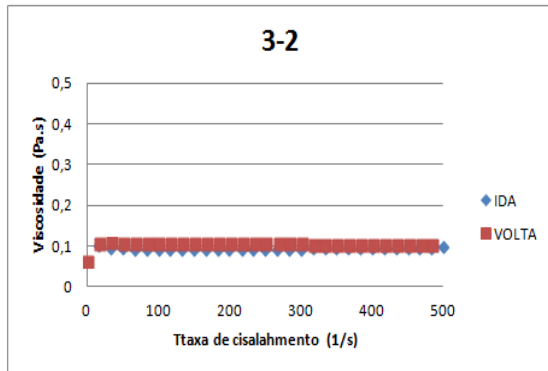
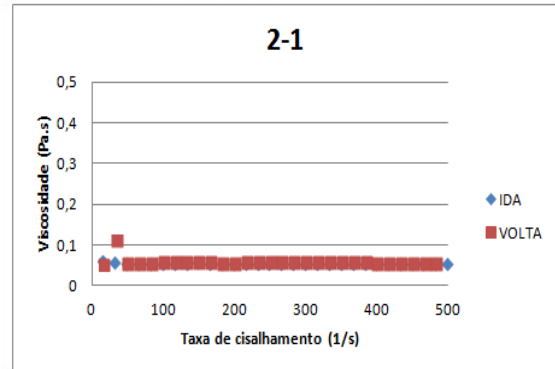
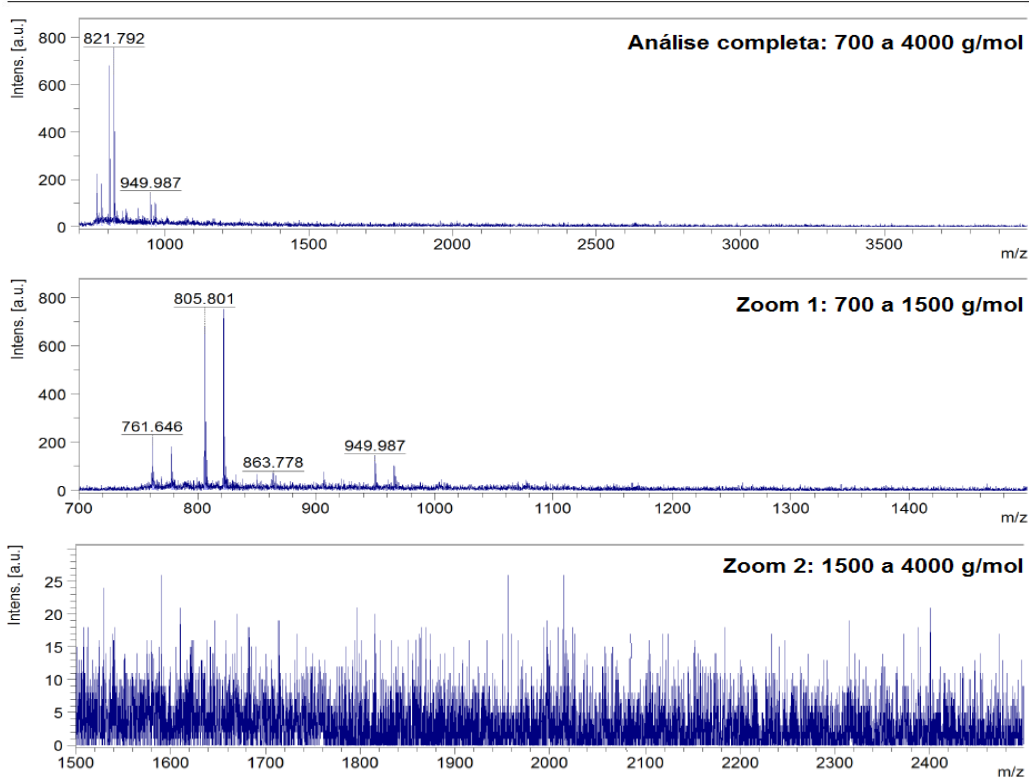


Figura E4 – Análises de reologia a 100 °C das amostras de PDES

APÊNDICE F

PES - Somente Esterificação 2-1: Teste 1



PES - Somente Esterificação 2-1: Teste 2

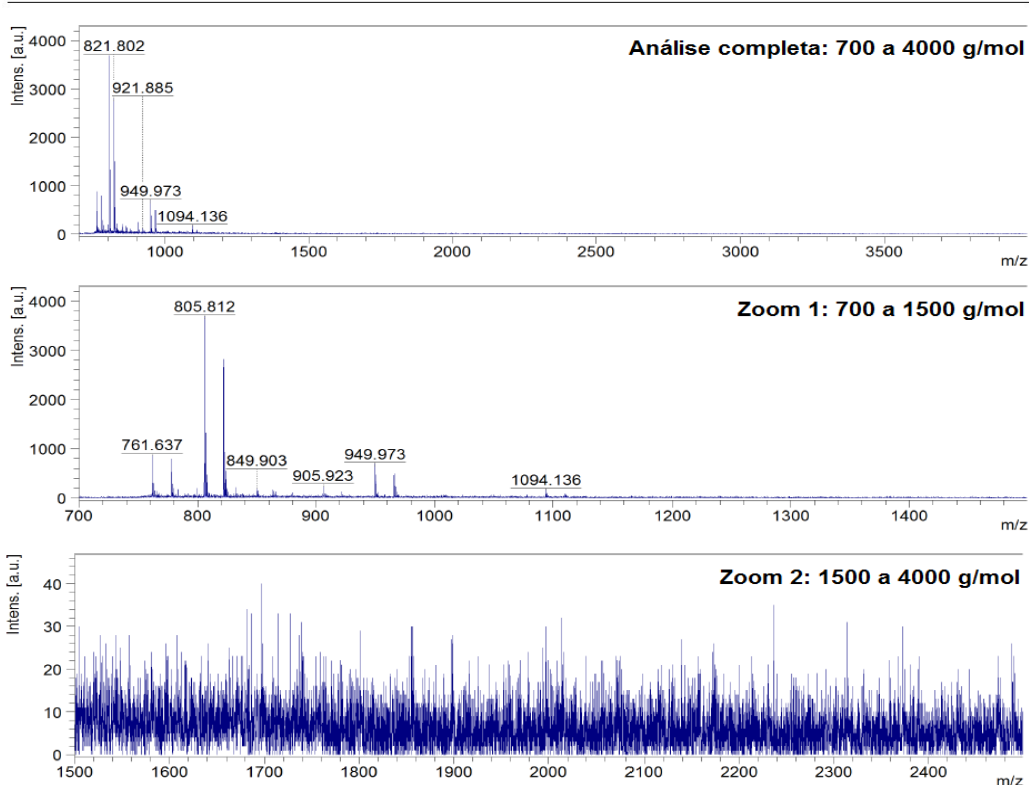
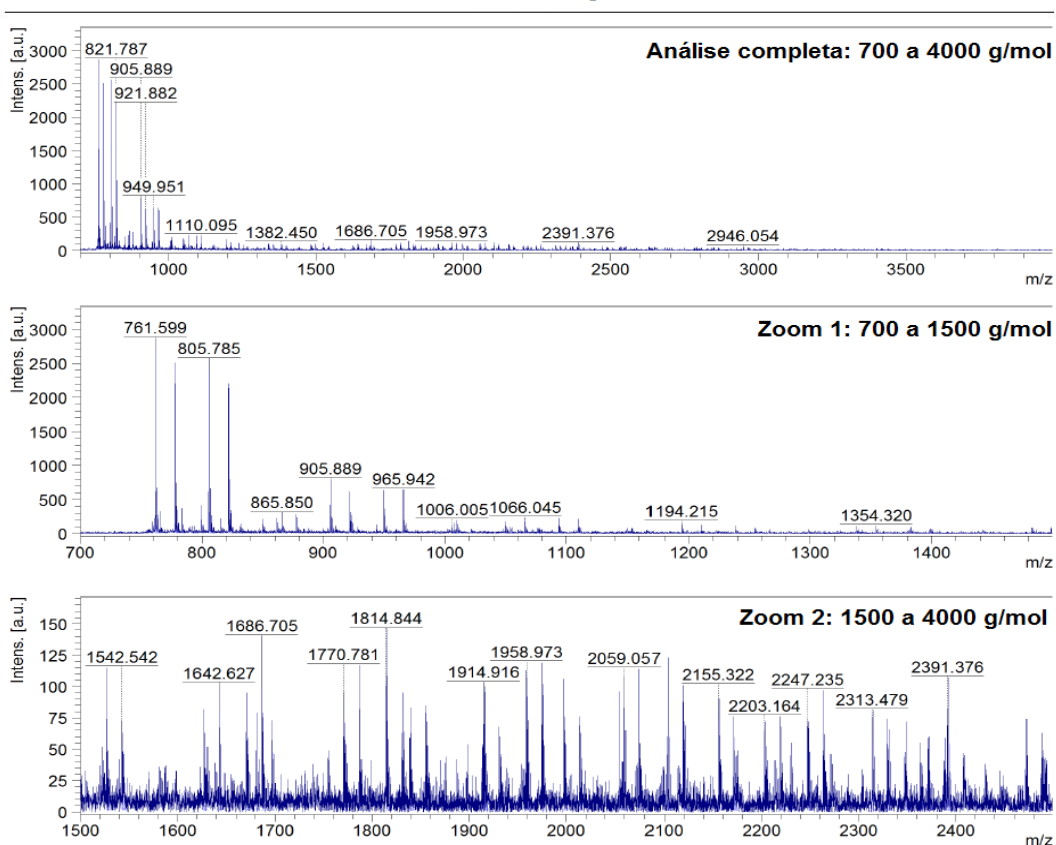


Figura F1 – Análises de MALDI TOF das amostras de PES – Somente Esterificação na proporção 2-1

PES - Somente Esterificação 3-2: Teste 1



PES - Somente Esterificação 3-2: Teste 2

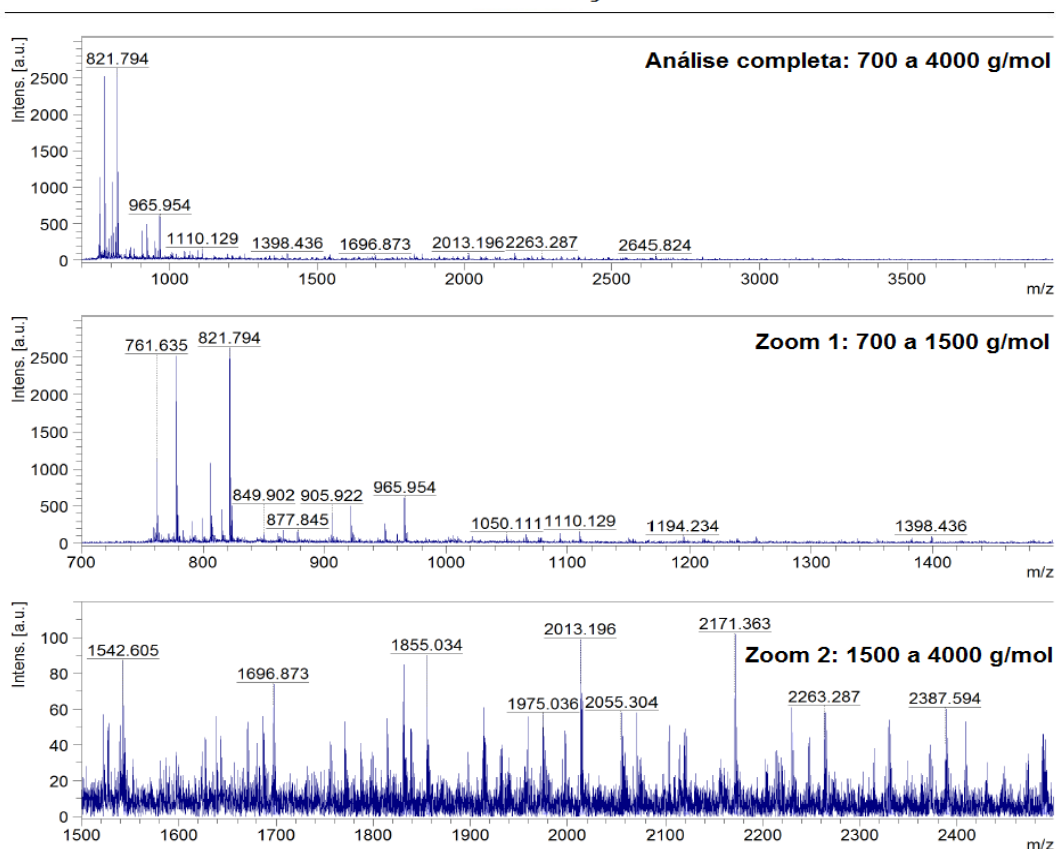
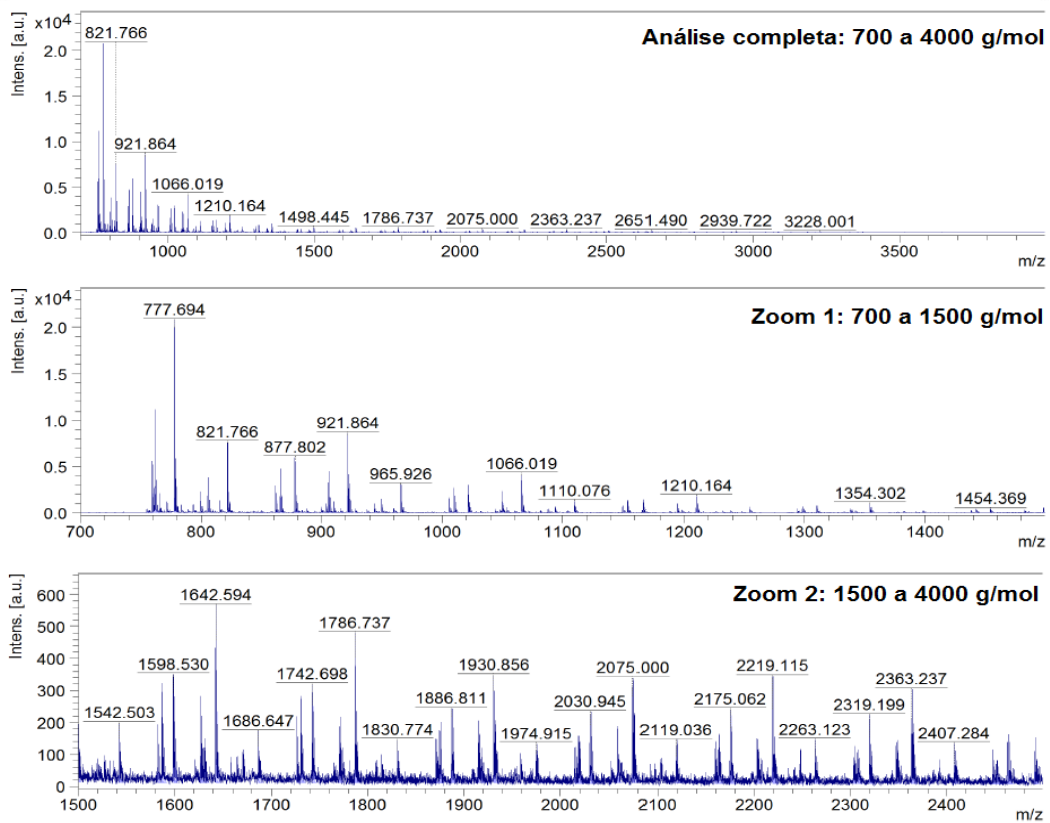


Figura F2 – Análises de MALDI TOF das amostras de PES – Somente Esterificação na proporção 3-2

PES - Somente Esterificação 4-3: Teste 1



PES - Somente Esterificação 4-3: Teste 2

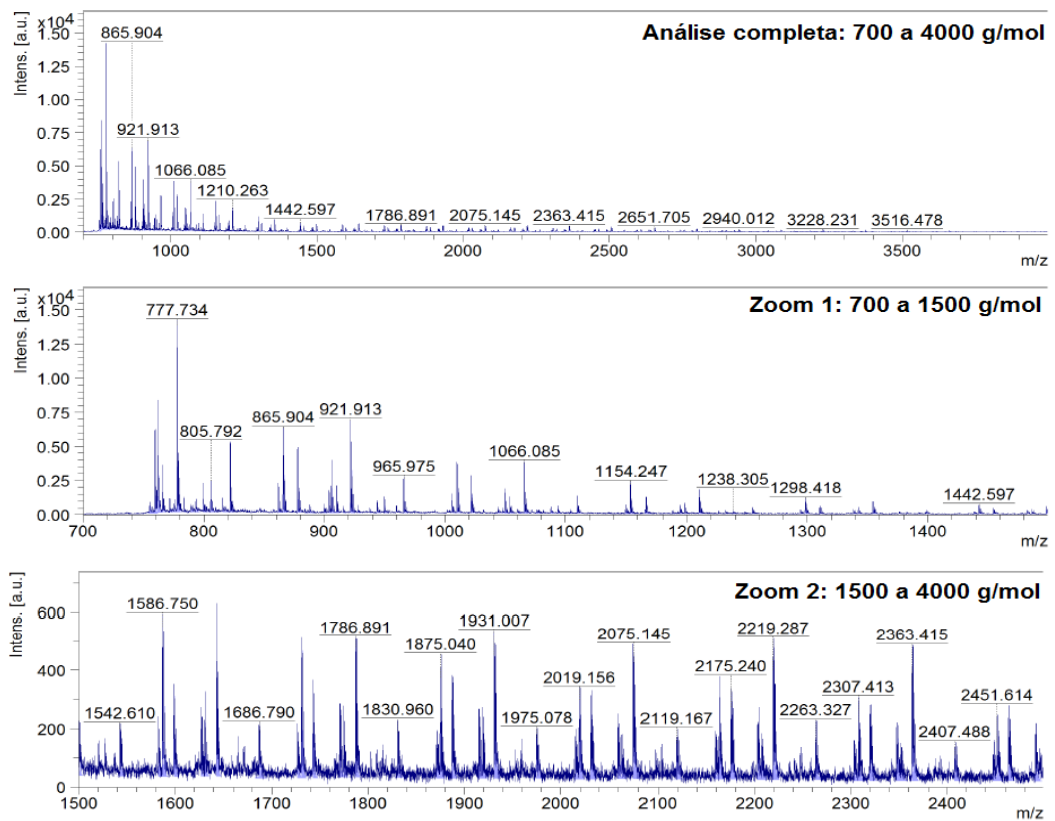
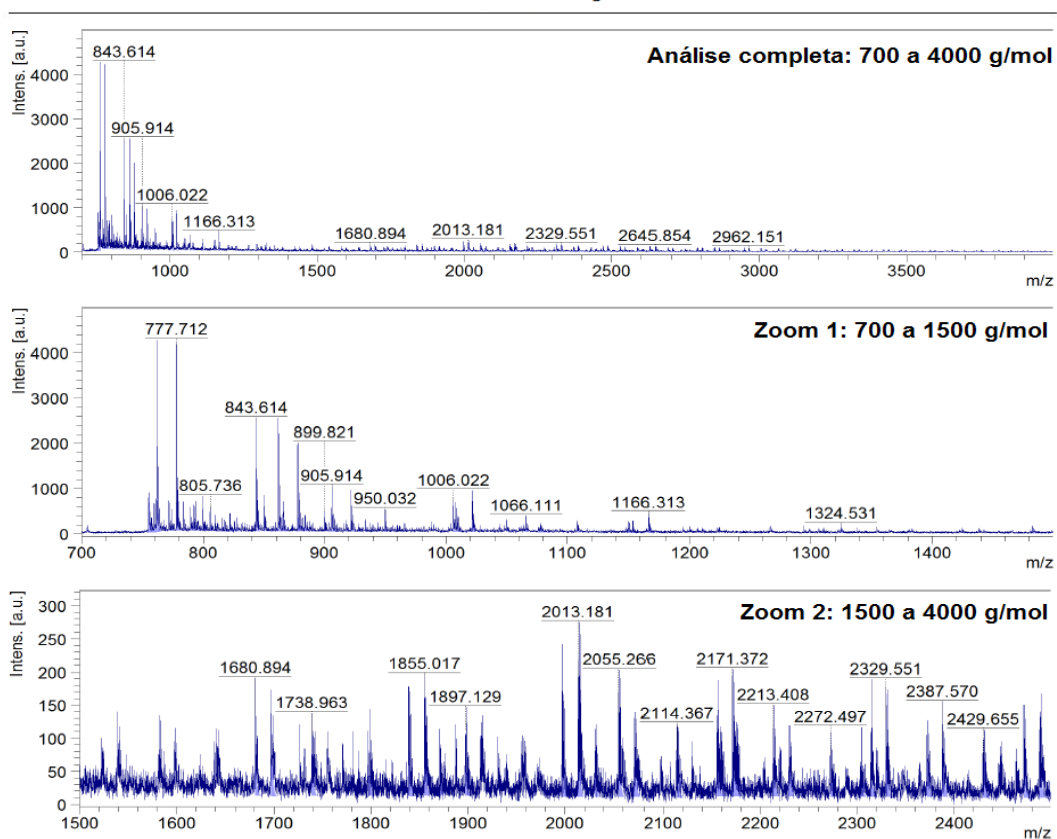


Figura F3 – Análises de MALDI TOF das amostras de PES – Somente Esterificação na proporção 4-3

PES - Somente Esterificação 1-1: Teste 1



PES - Somente Esterificação 1-1: Teste 2

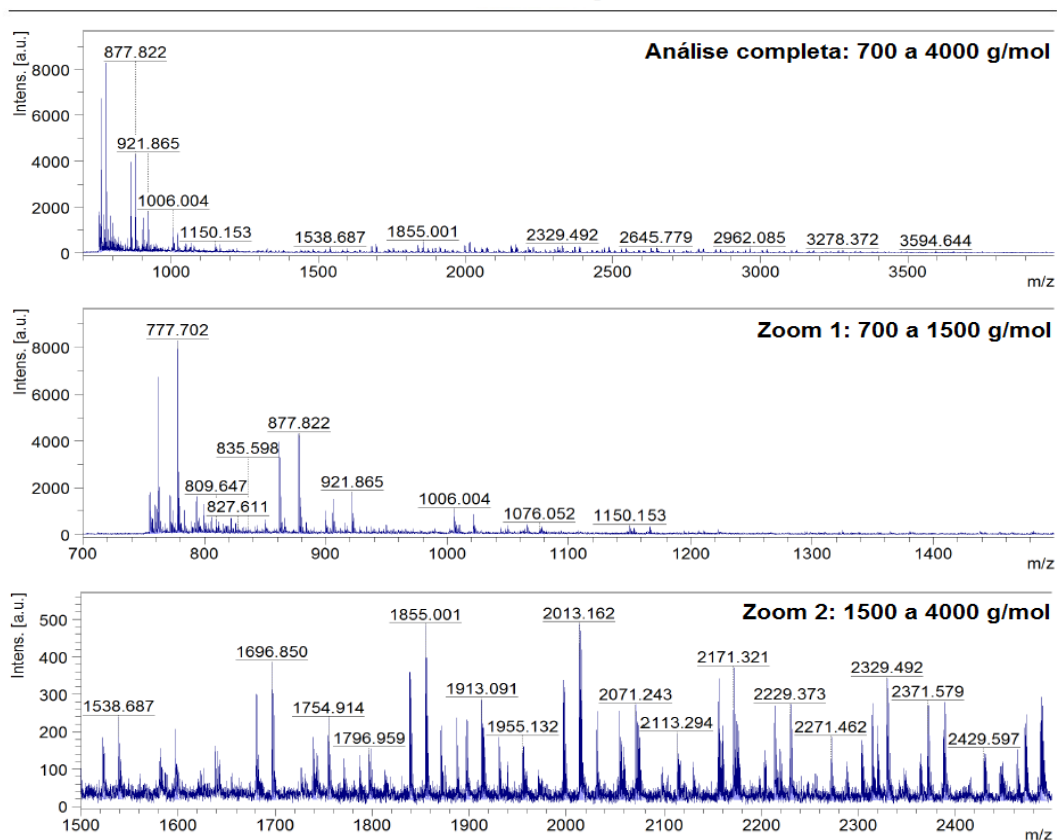
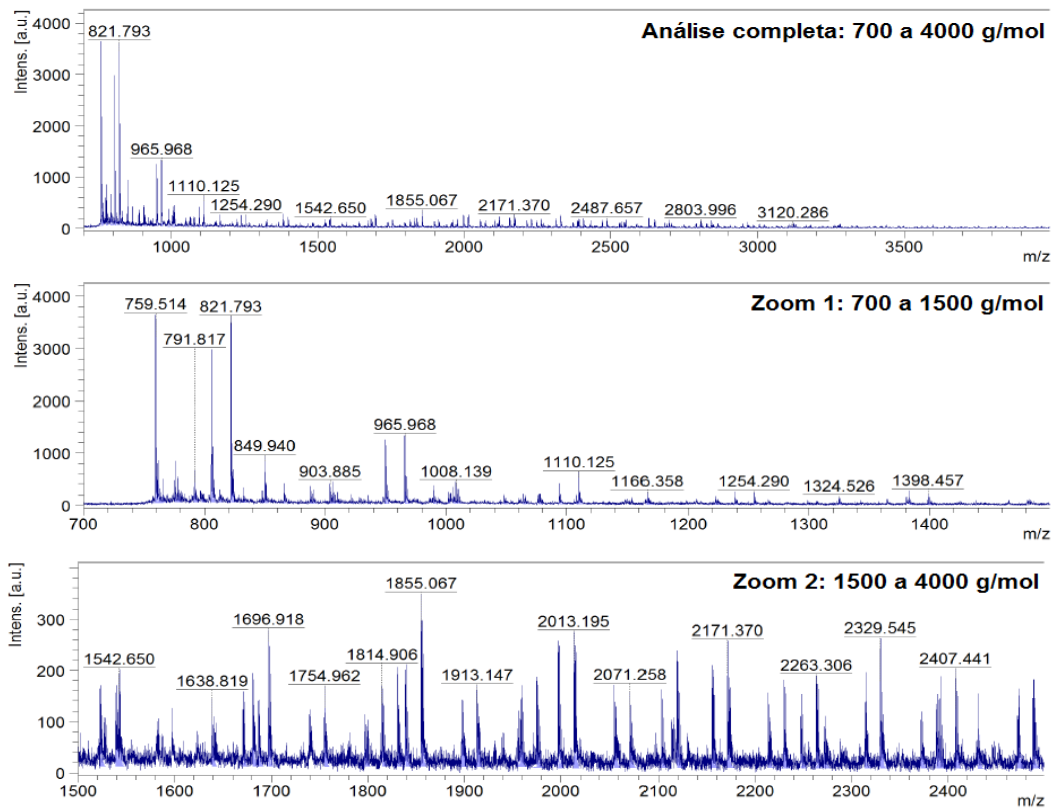


Figura F4 – Análises de MALDI TOF das amostras de PES – Somente Esterificação na proporção 1-1

PES - Esterificação e Transesterificação 2-1: Teste 1



PES - Esterificação e Transesterificação 2-1: Teste 2

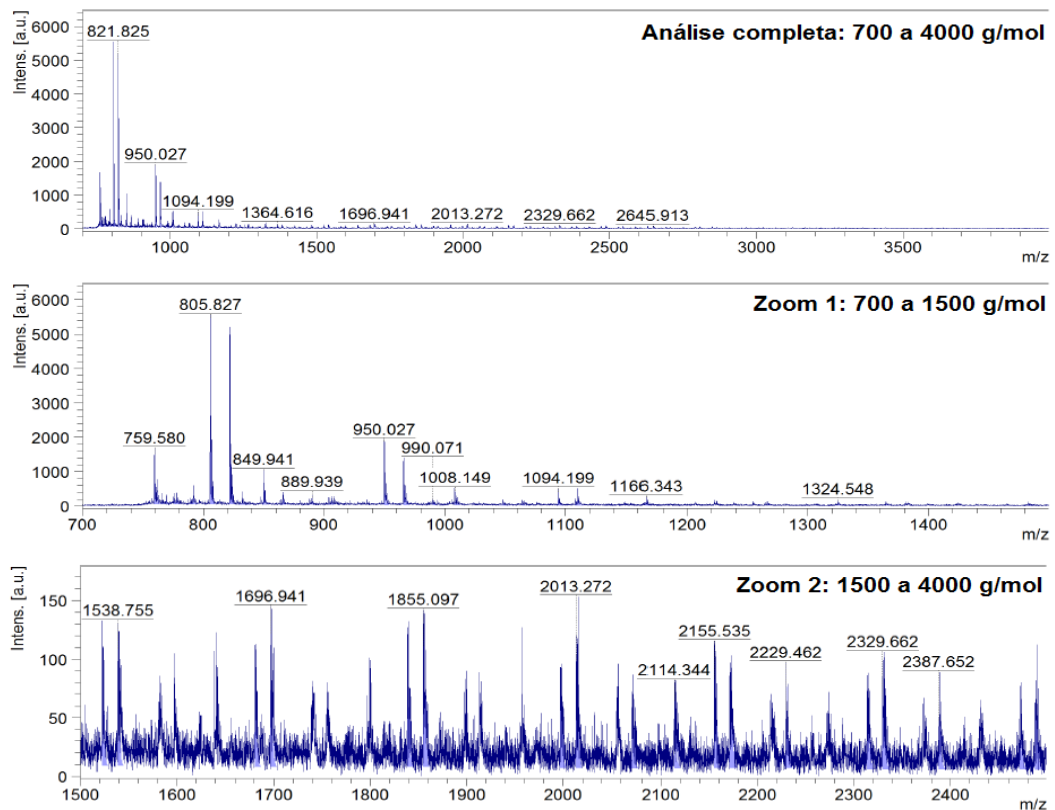
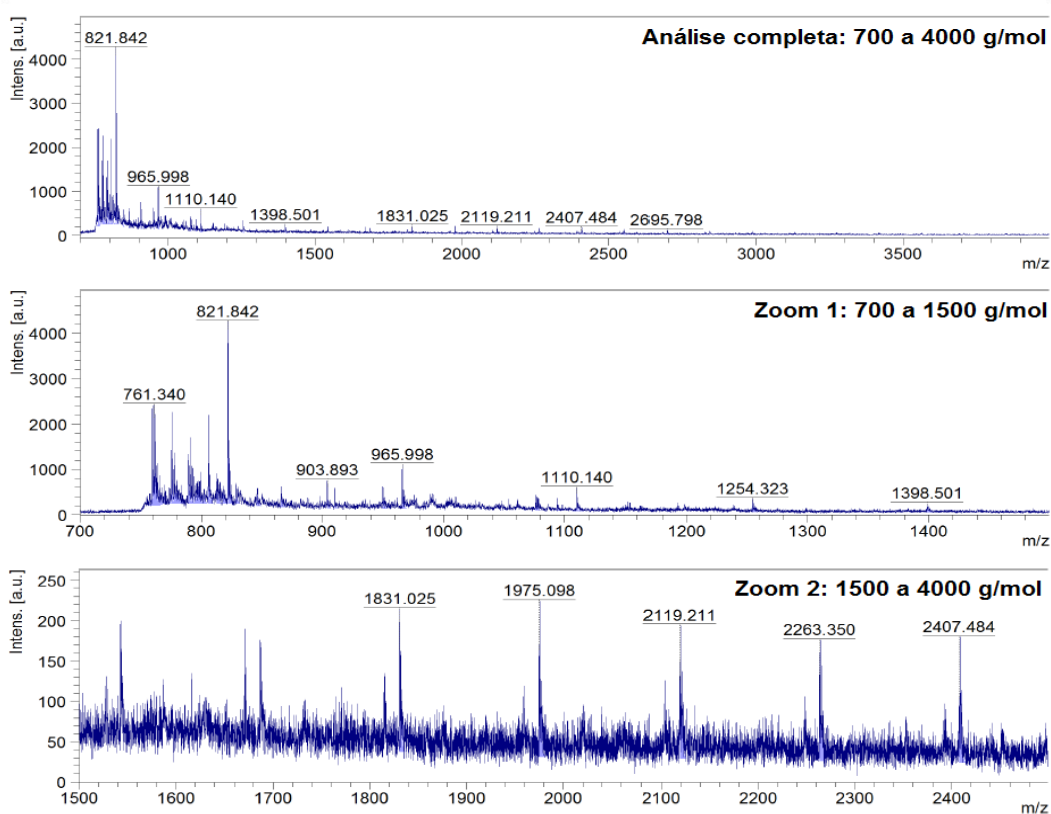


Figura F5 – Análises de MALDI TOF das amostras de PES - Esterificação e Transesterificação na proporção 2-1

PES - Esterificação e Transesterificação 3-2: Teste 1



PES - Esterificação e Transesterificação 3-2: Teste 2

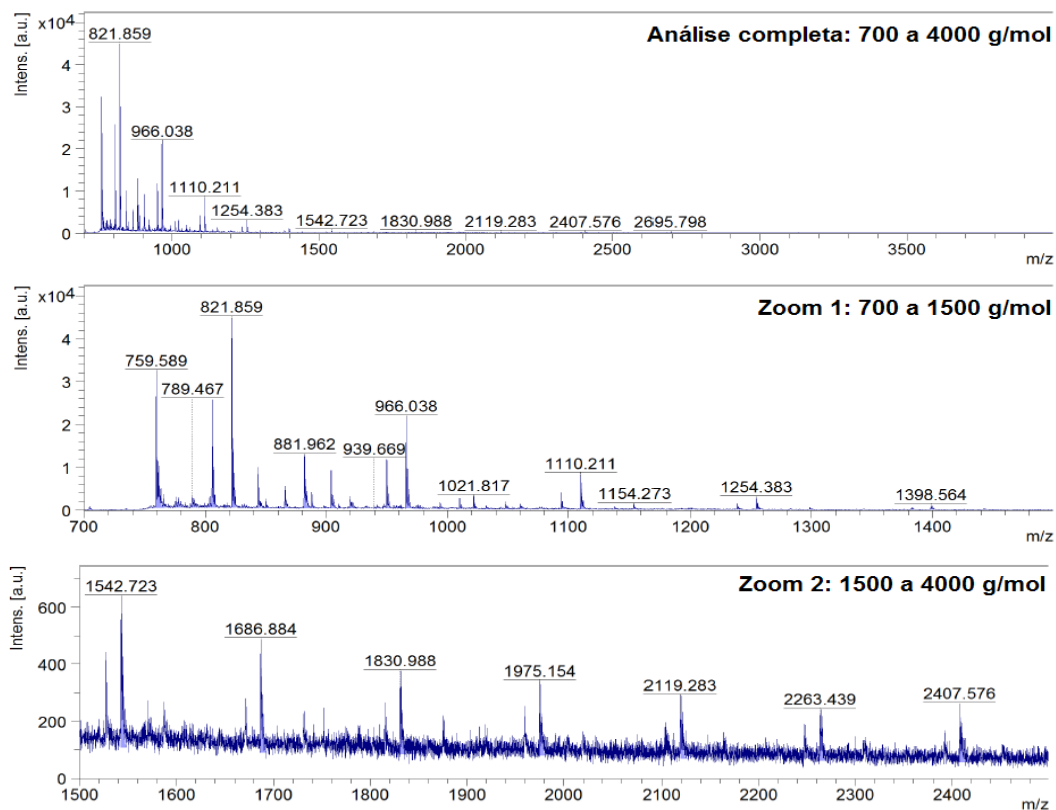
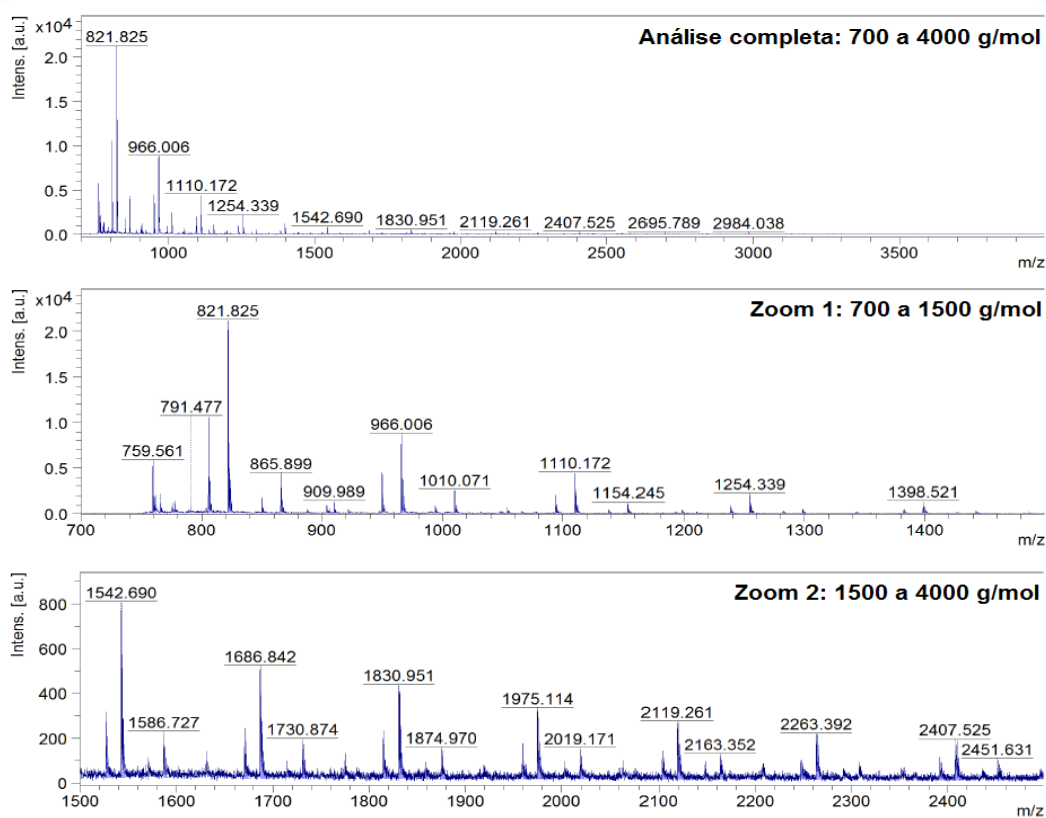


Figura F6 – Análises de MALDI TOF das amostras de PES - Esterificação e Transesterificação na proporção 3-2

PES - Esterificação e Transesterificação 4-3: Teste 1



PES - Esterificação e Transesterificação 4-3: Teste 2

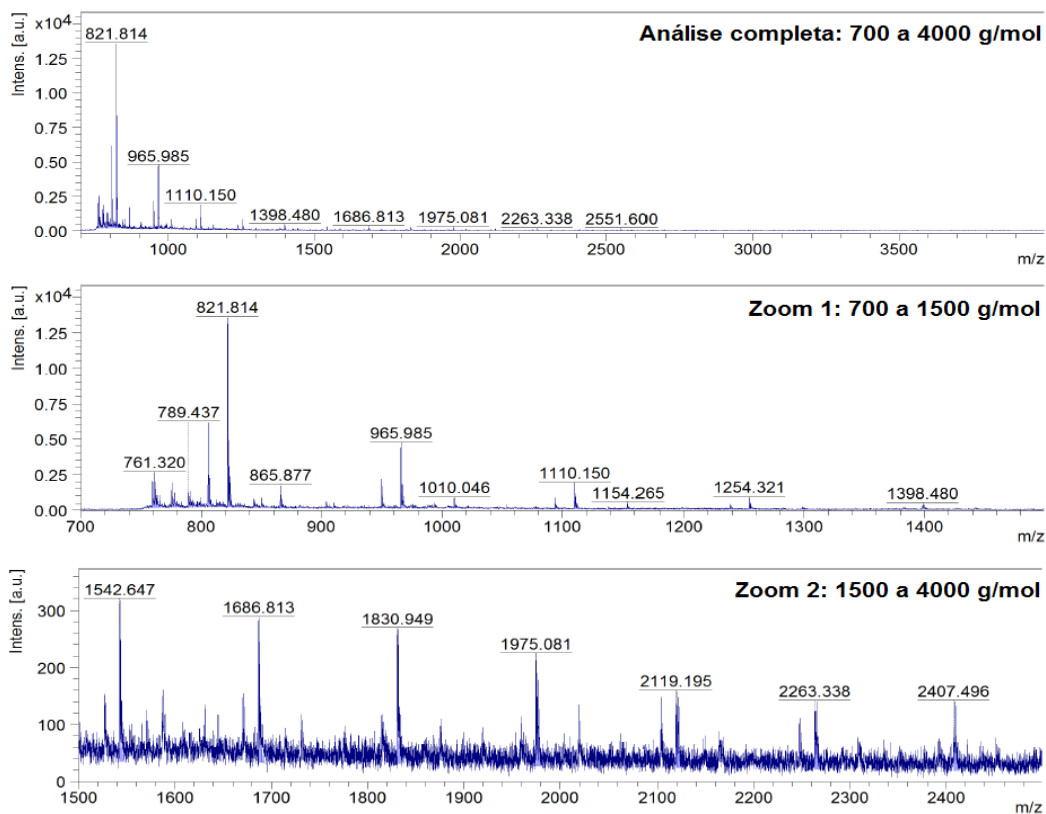
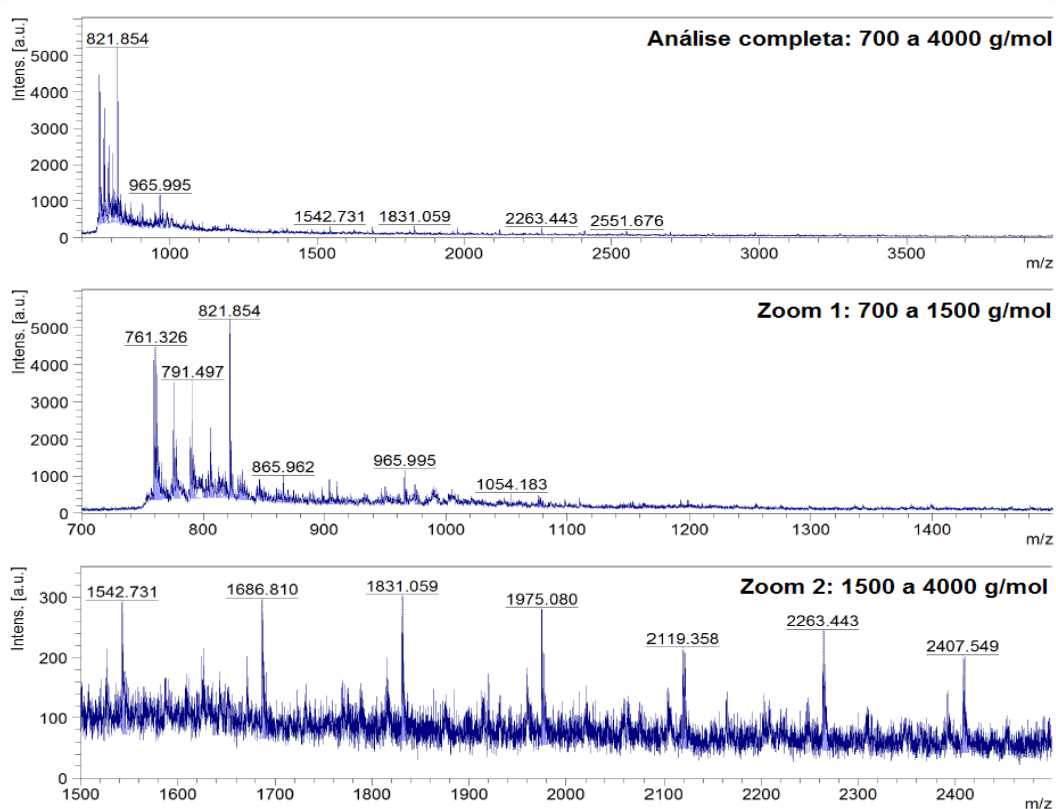


Figura F7 – Análises de MALDI TOF das amostras de PES - Esterificação e Transesterificação na proporção 4-3

PES - Esterificação e Transesterificação 1-1: Teste 1



PES - Esterificação e Transesterificação 1-1: Teste 2

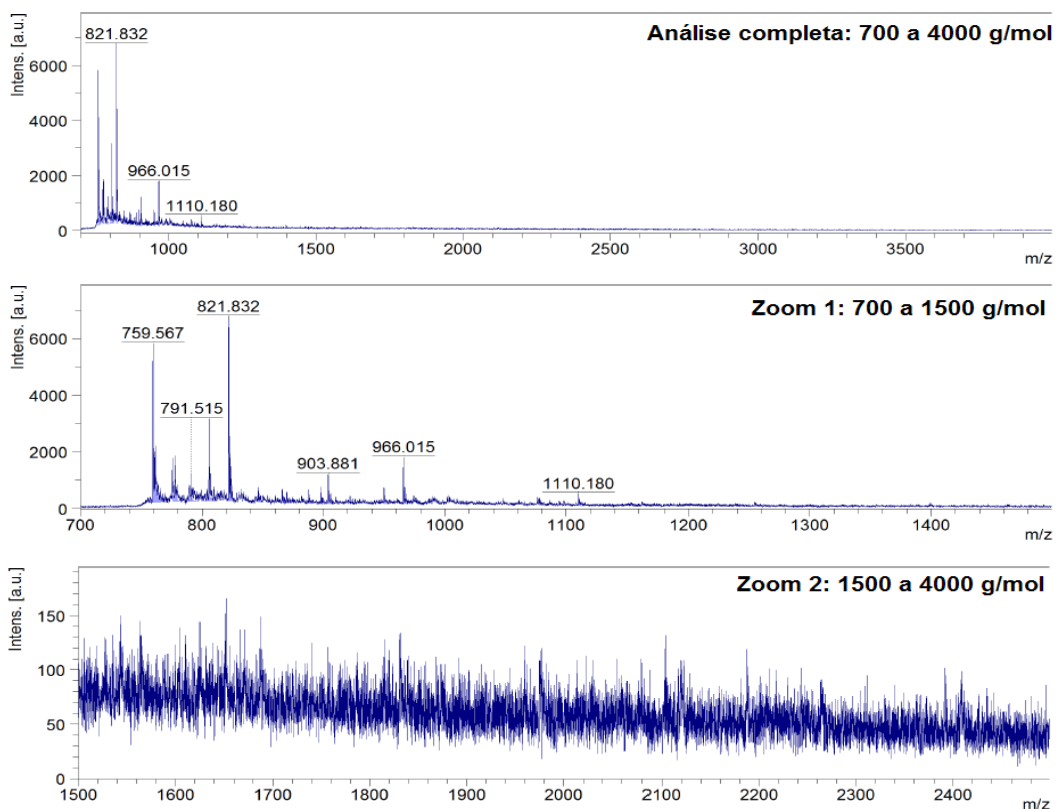
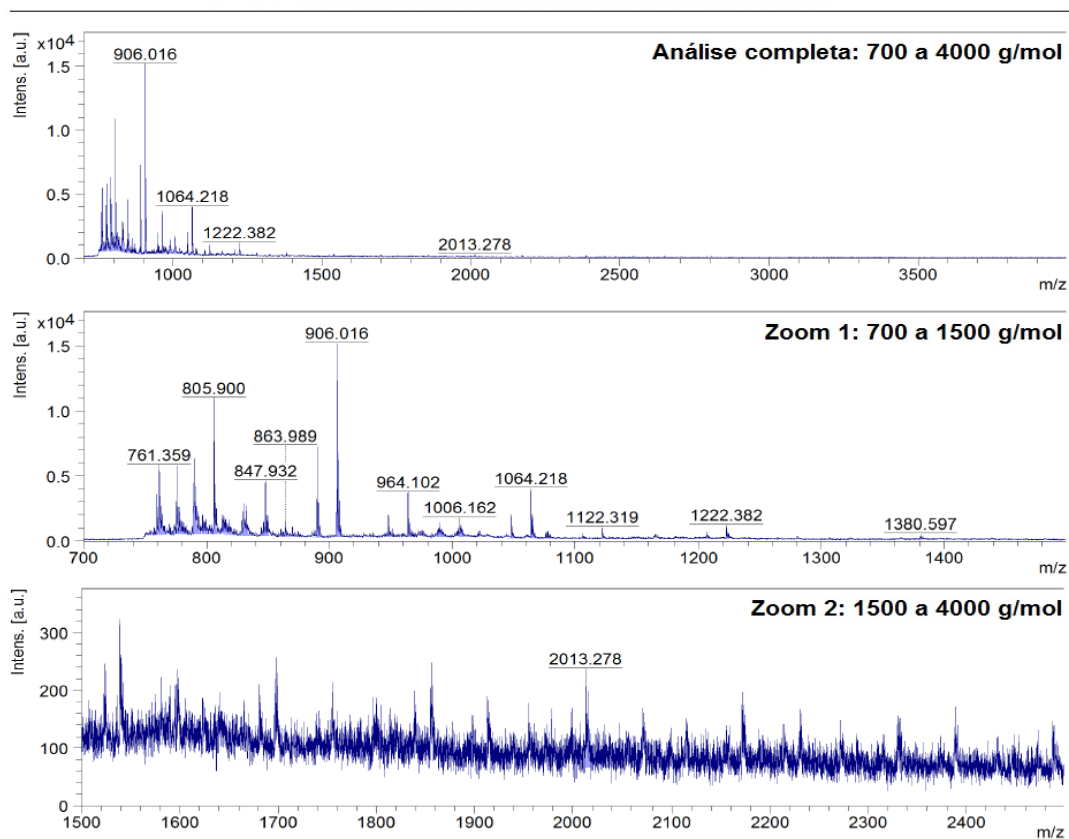


Figura F8 – Análises de MALDI TOF das amostras de PES - Esterificação e Transesterificação na proporção 1-1

PPS - Somente Esterificação 2-1: Teste 1



PPS - Somente Esterificação 2-1: Teste 2

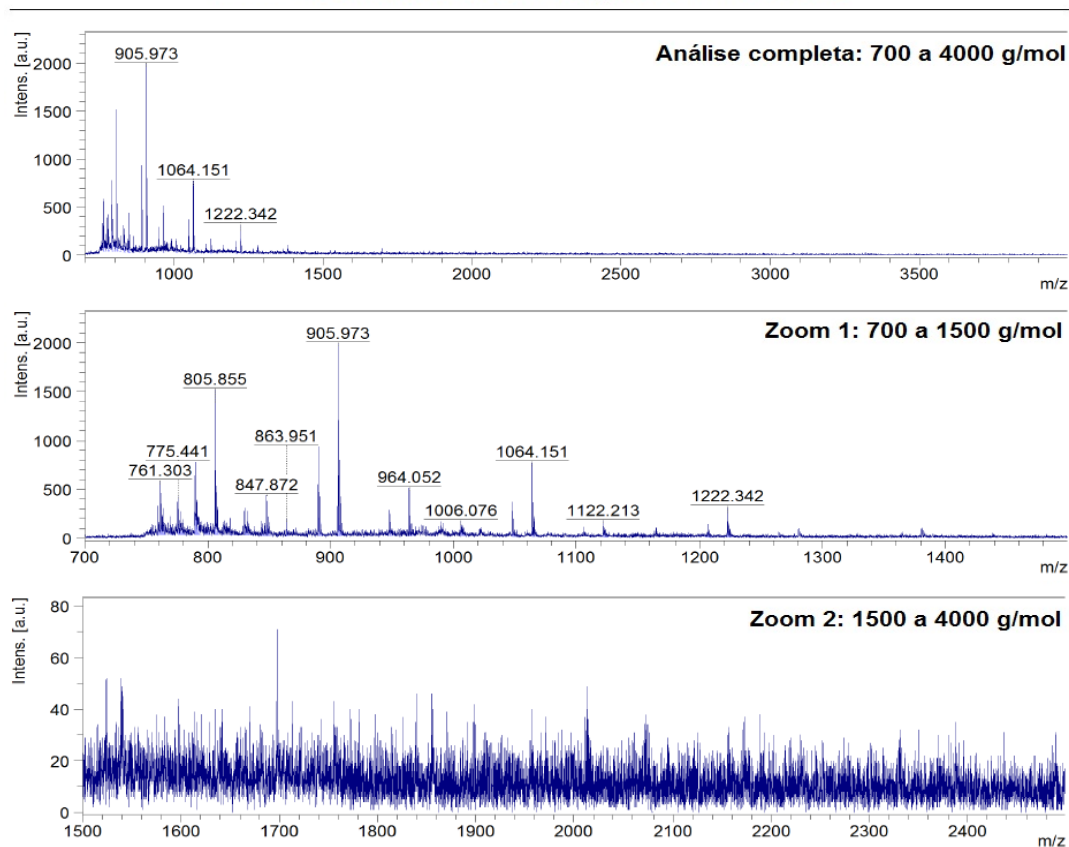
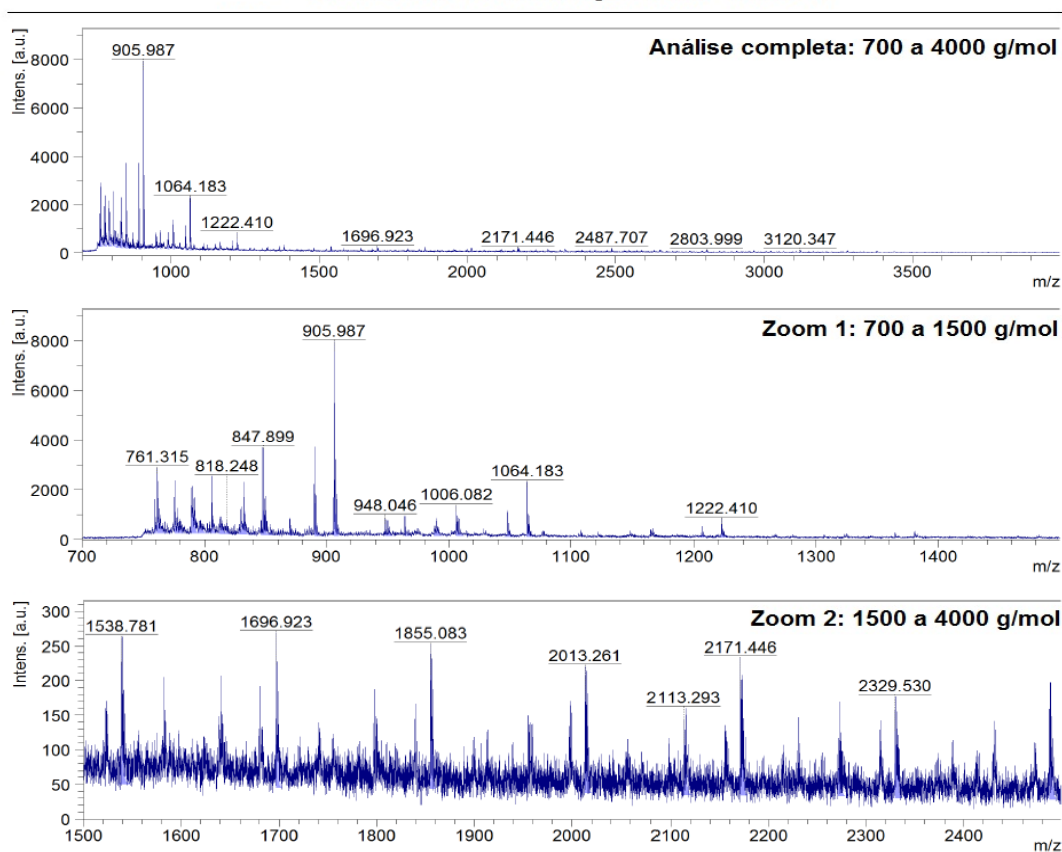


Figura F9 – Análises de MALDI TOF das amostras de PPS – Somente Esterificação na proporção 2-1

PPS - Somente Esterificação 3-2: Teste 1



PPS - Somente Esterificação 3-2: Teste 2

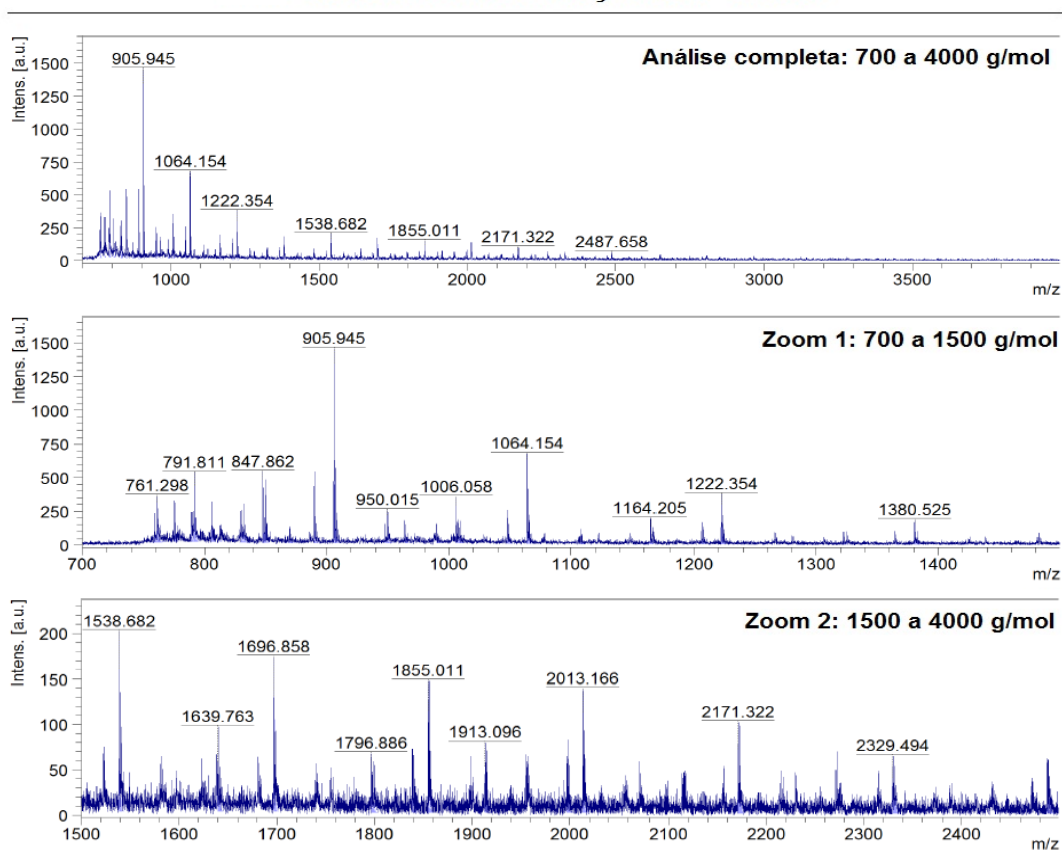
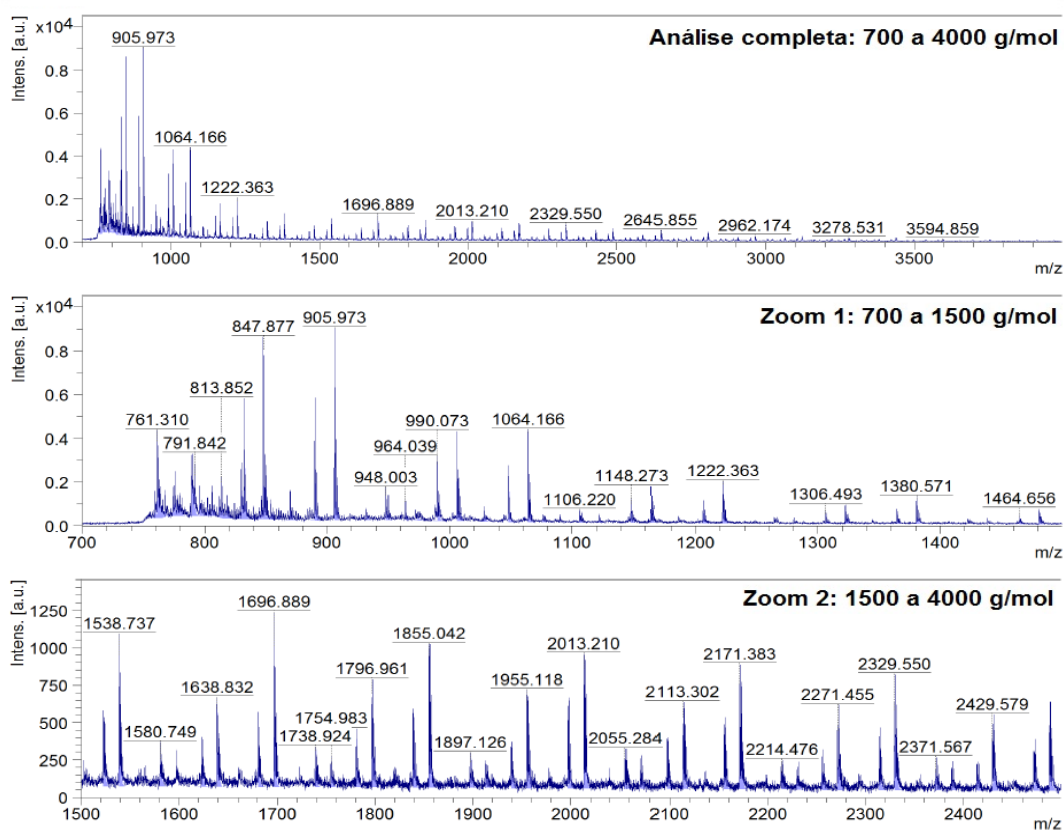


Figura F10 – Análises de MALDI TOF das amostras de PPS – Somente Esterificação na proporção 3-2

PPS - Somente Esterificação 4-3: Teste 1



PPS - Somente Esterificação 4-3: Teste 2

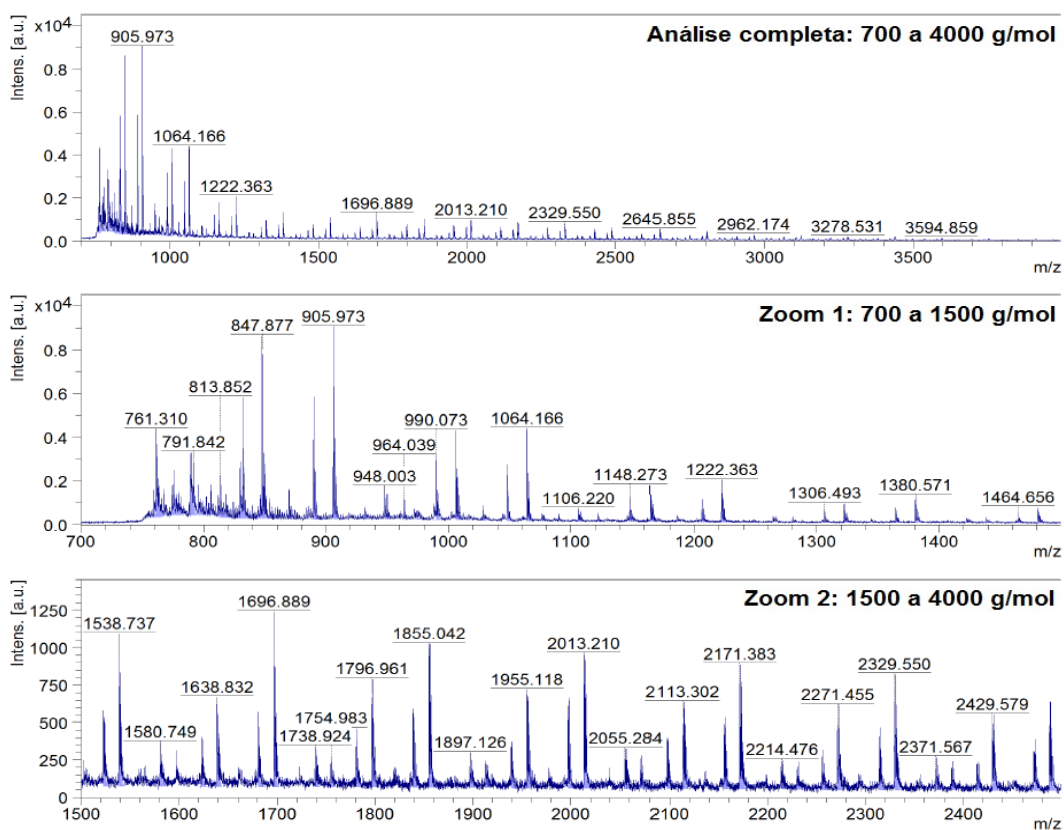
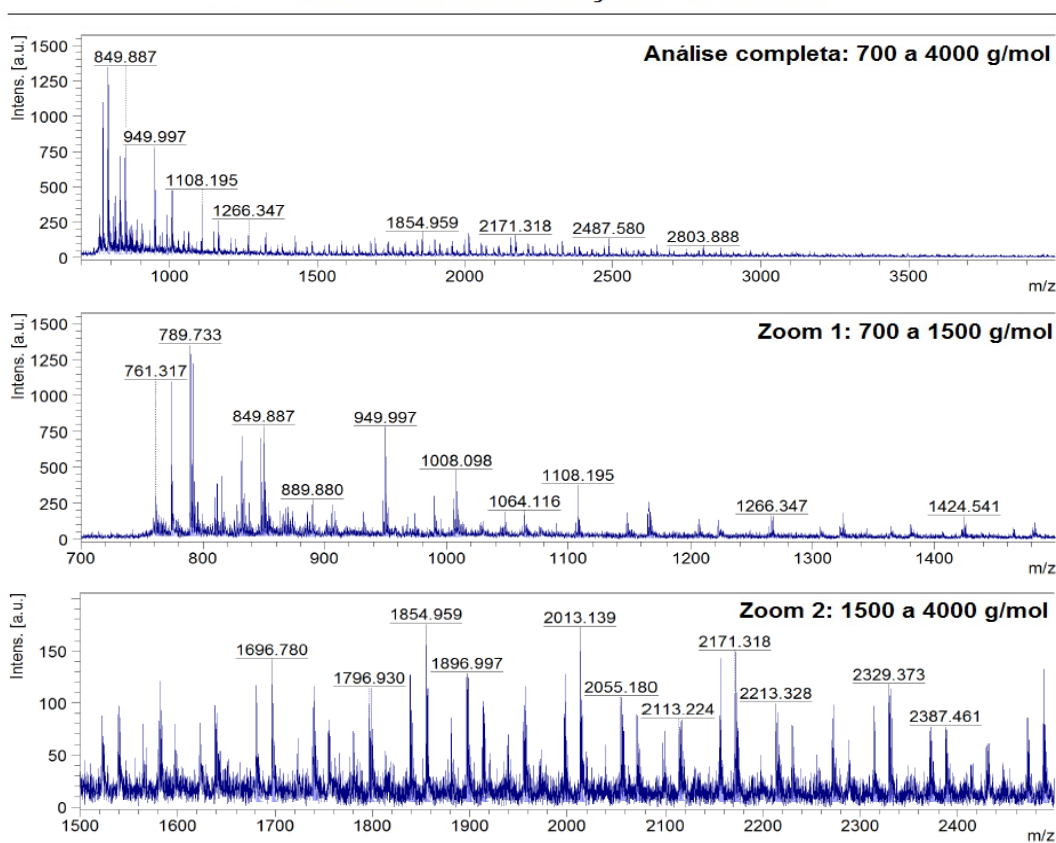


Figura F11 – Análises de MALDI TOF das amostras de PPS – Somente Esterificação na proporção 4-3

PPS - Somente Esterificação 1-1: Teste 1



PPS - Somente Esterificação 1-1: Teste 2

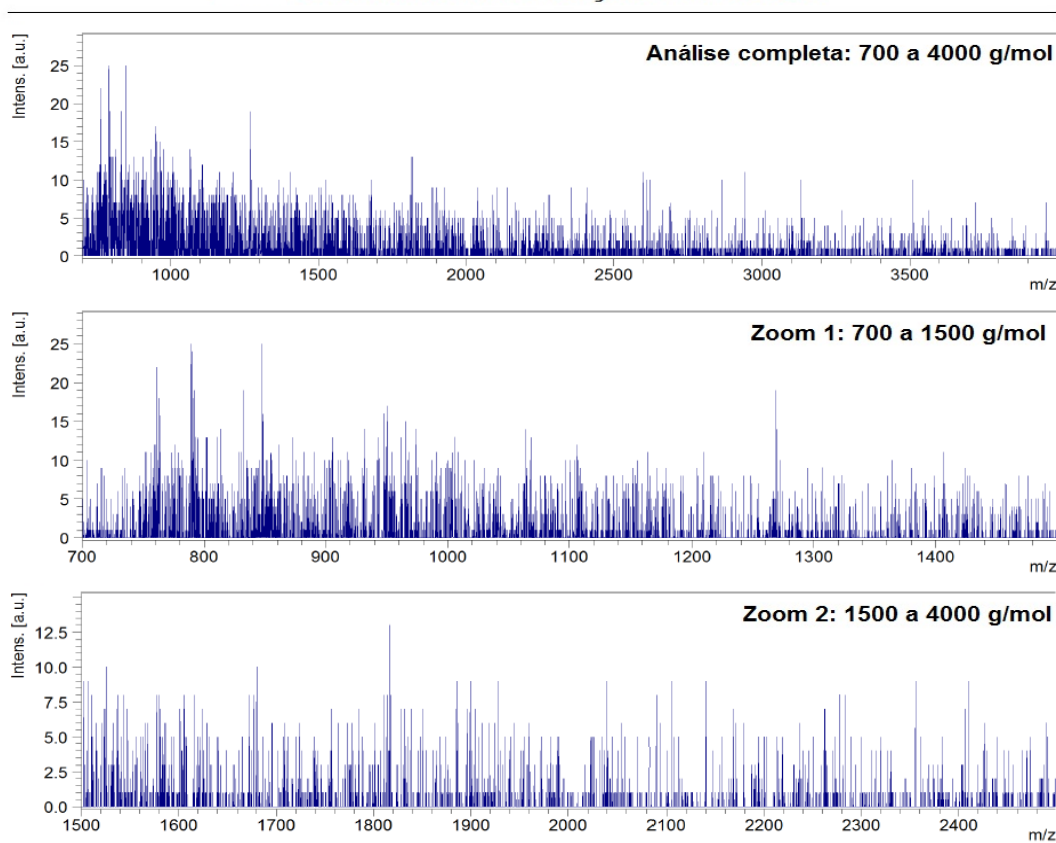
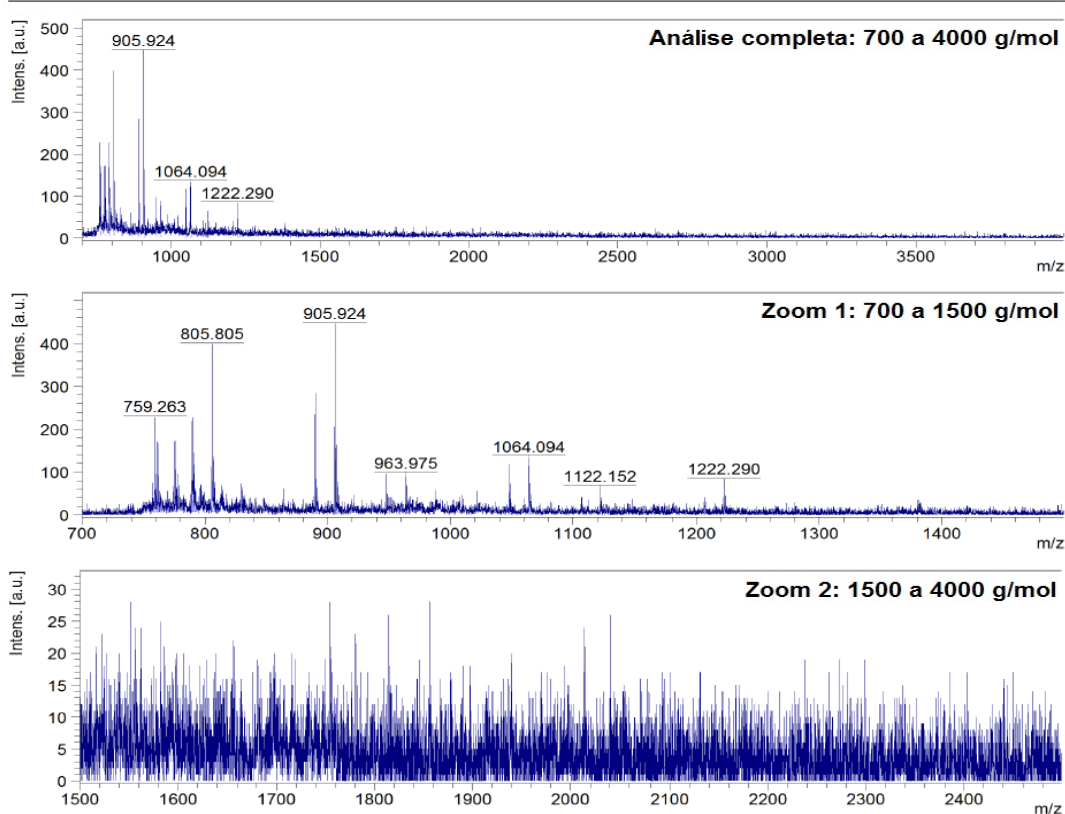


Figura F12 – Análises de MALDI TOF das amostras de PPS – Somente Esterificação na proporção 1-1

PPS - Esterificação e Transesterificação 2-1: Teste 1



PPS - Esterificação e Transesterificação 2-1: Teste 2

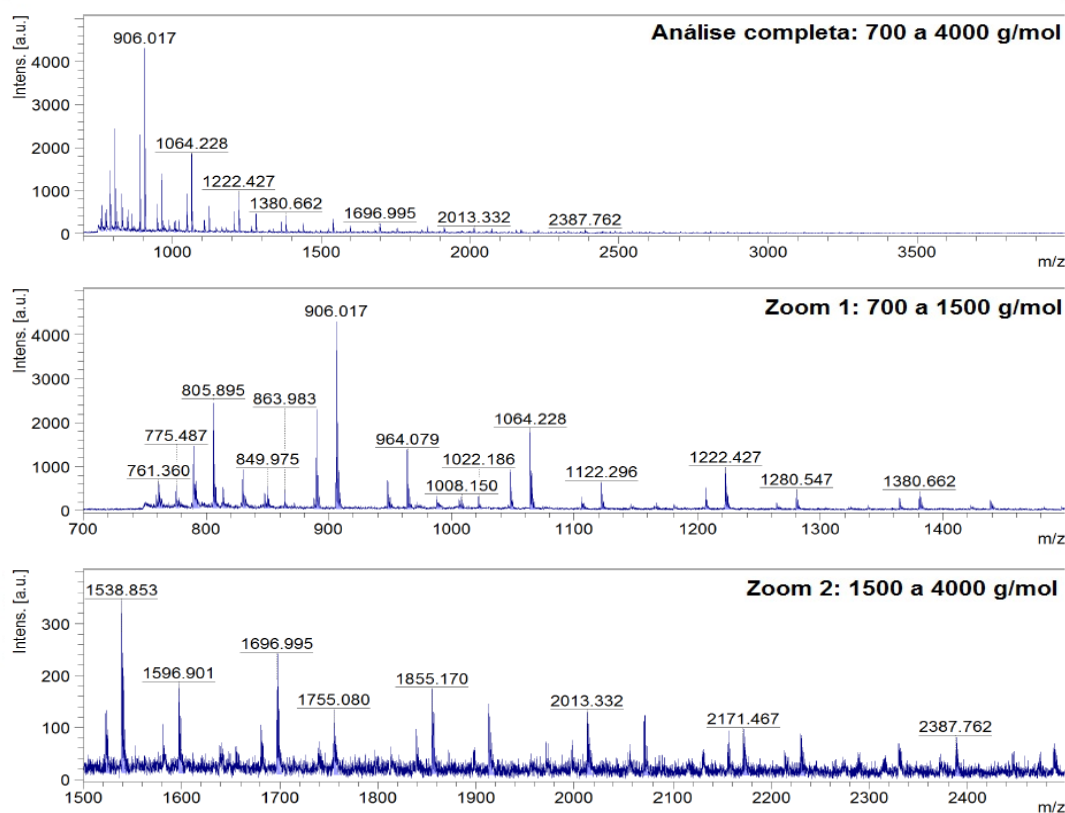
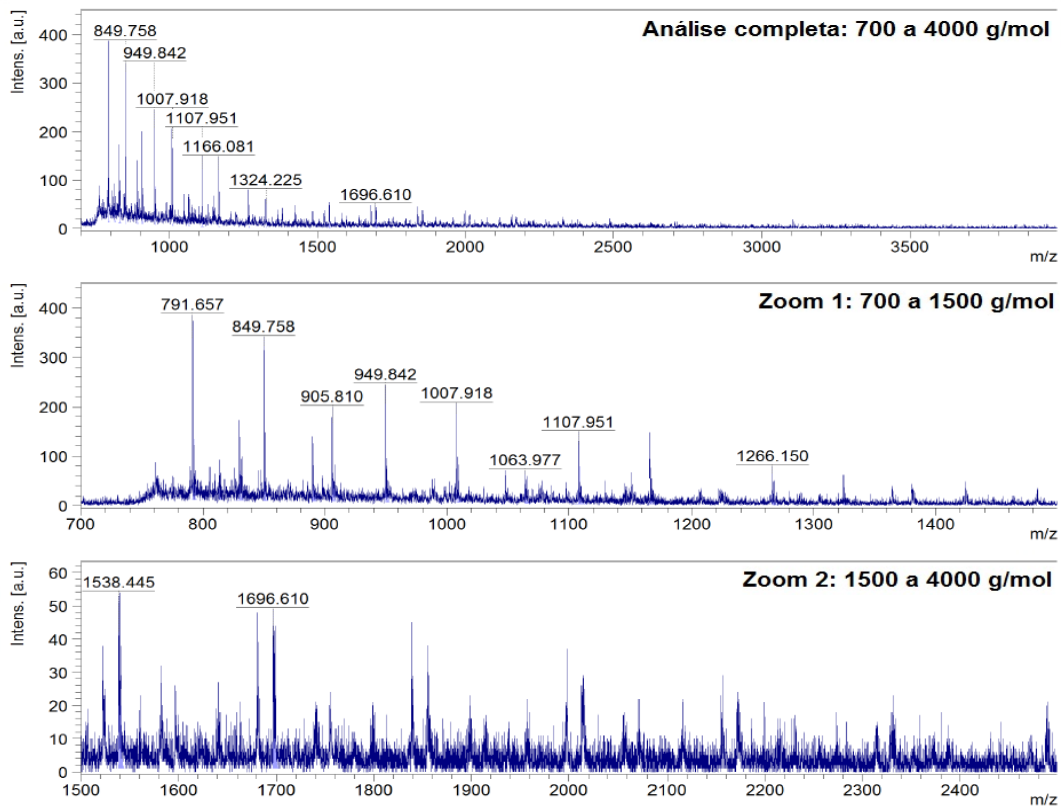


Figura F13 – Análises de MALDI TOF das amostras de PPS - Esterificação e Transesterificação na proporção 2-1

PPS - Esterificação e Transesterificação 3-2: Teste 1



PPS - Esterificação e Transesterificação 3-2: Teste 2

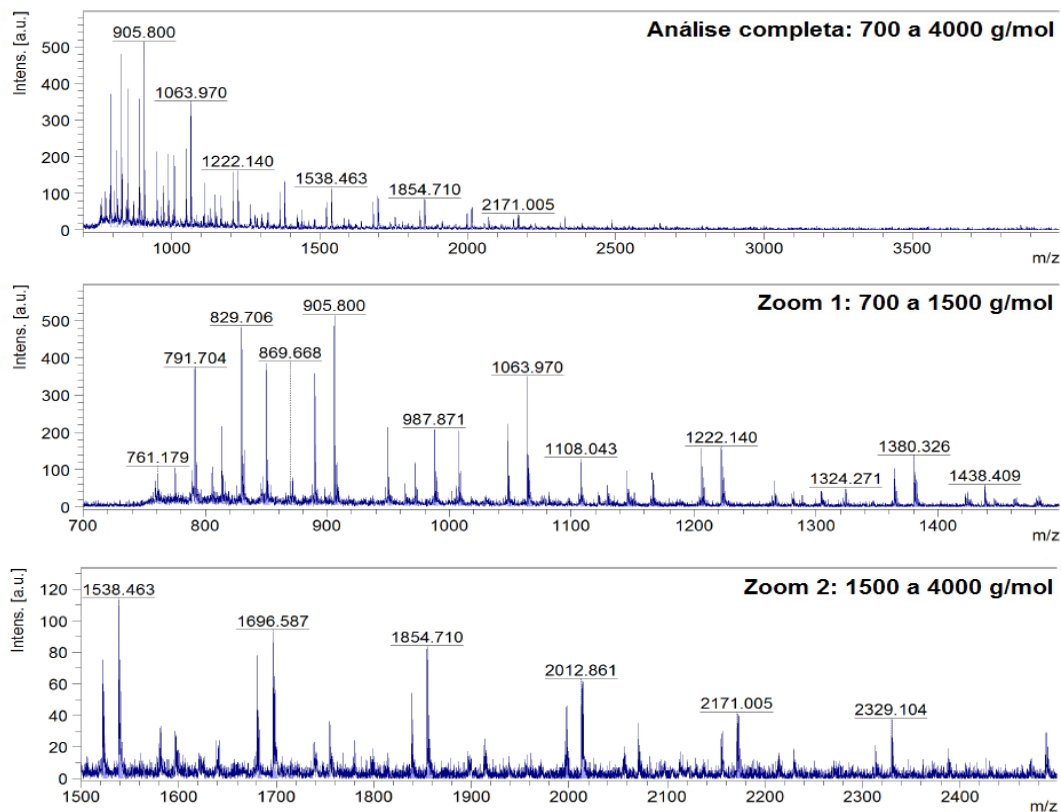
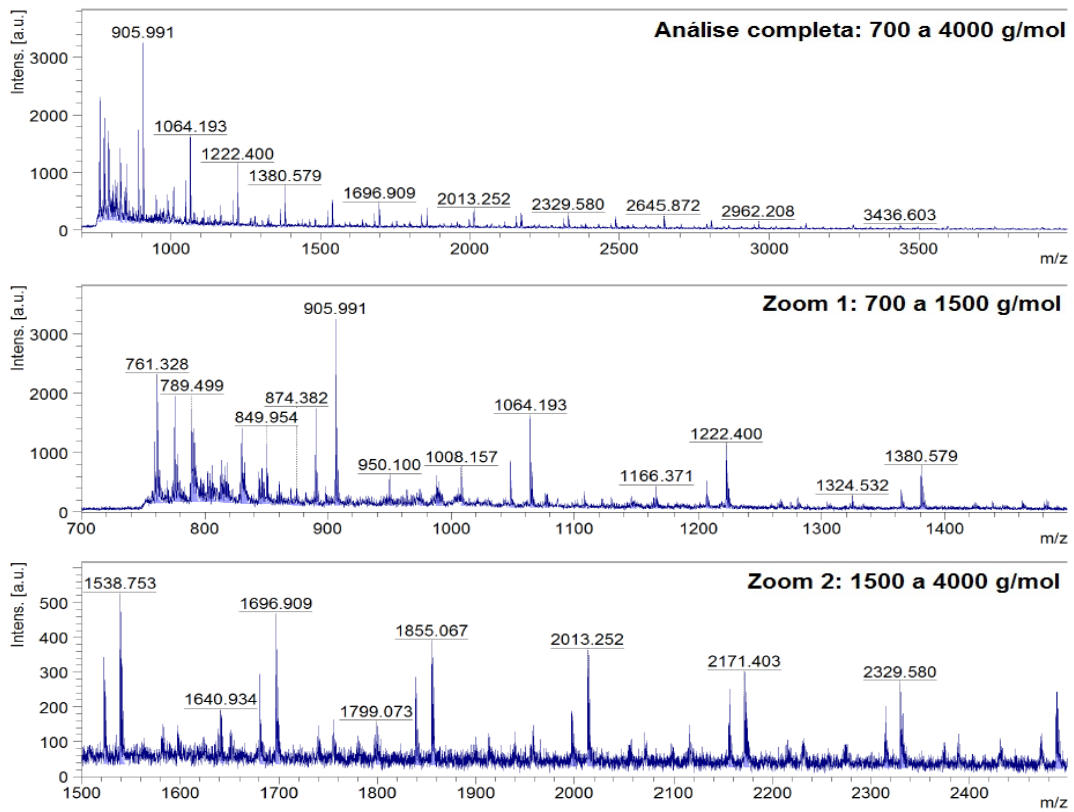


Figura F14 – Análises de MALDI TOF das amostras de PPS - Esterificação e Transesterificação na proporção 3-2

PPS - Esterificação e Transesterificação 4-3: Teste 1



PPS - Esterificação e Transesterificação 4-3: Teste 2

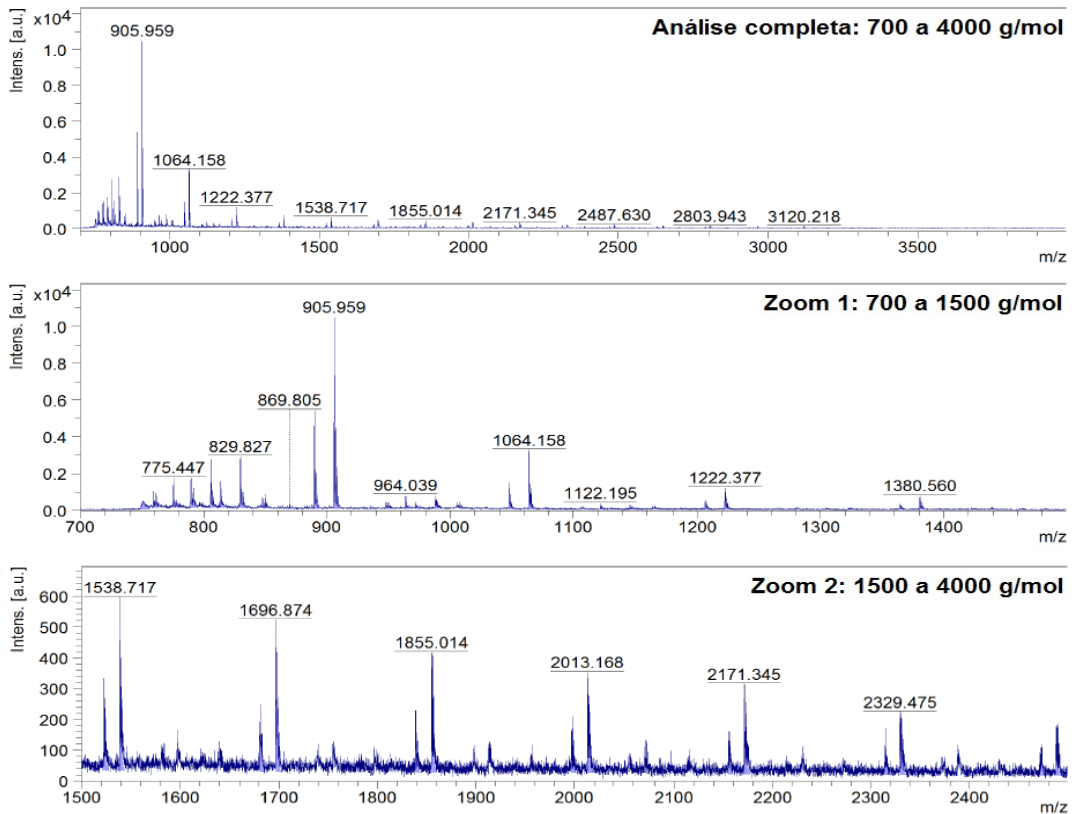
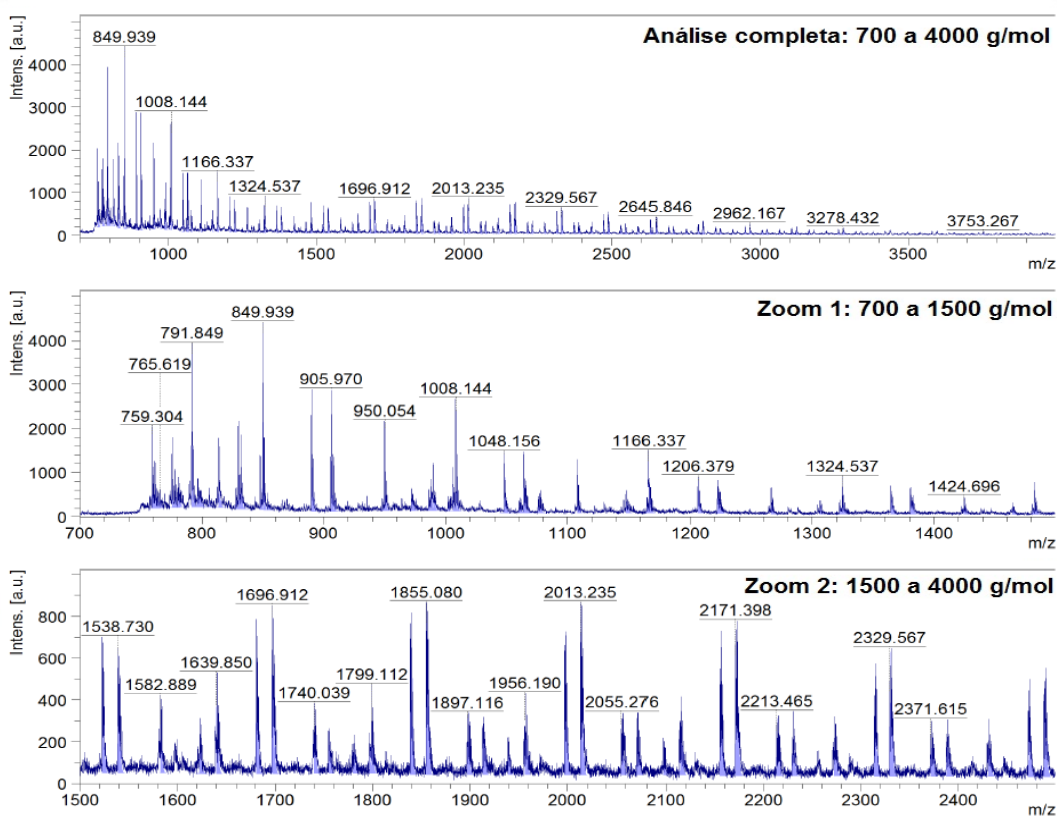


Figura F15 – Análises de MALDI TOF das amostras de PPS - Esterificação e Transesterificação na proporção 4-3

PPS - Esterificação e Transesterificação 1-1: Teste 1



PPS - Esterificação e Transesterificação 1-1: Teste 2

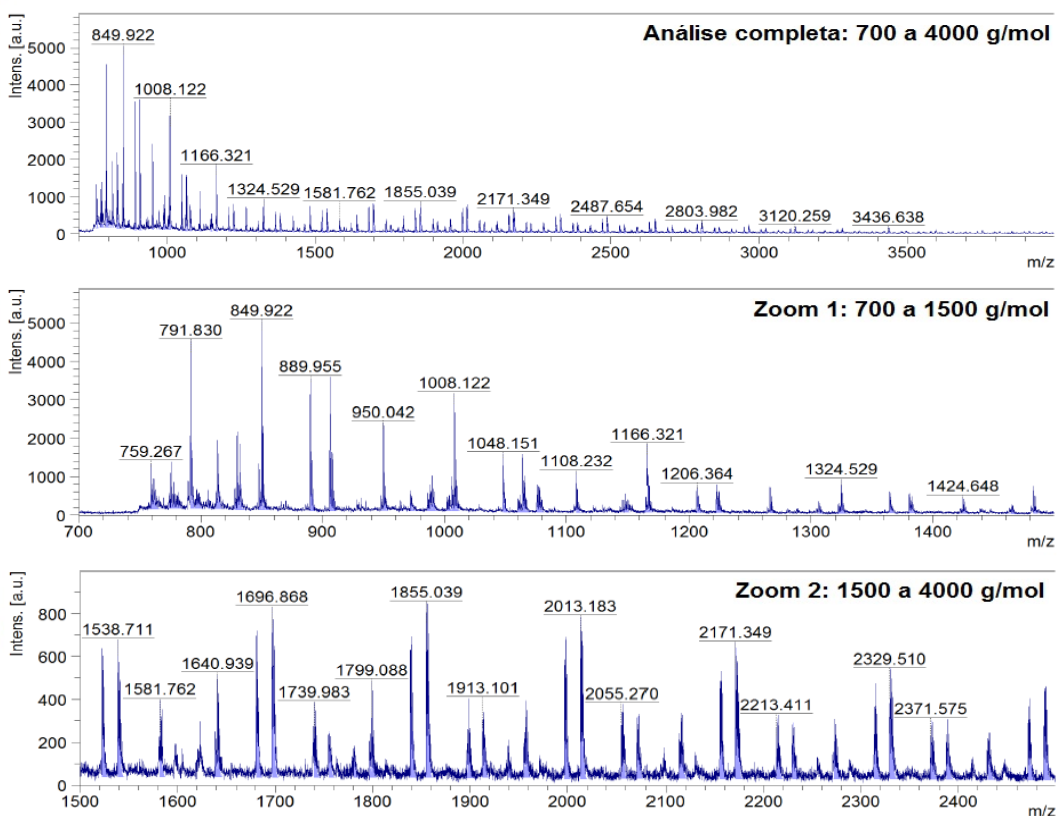
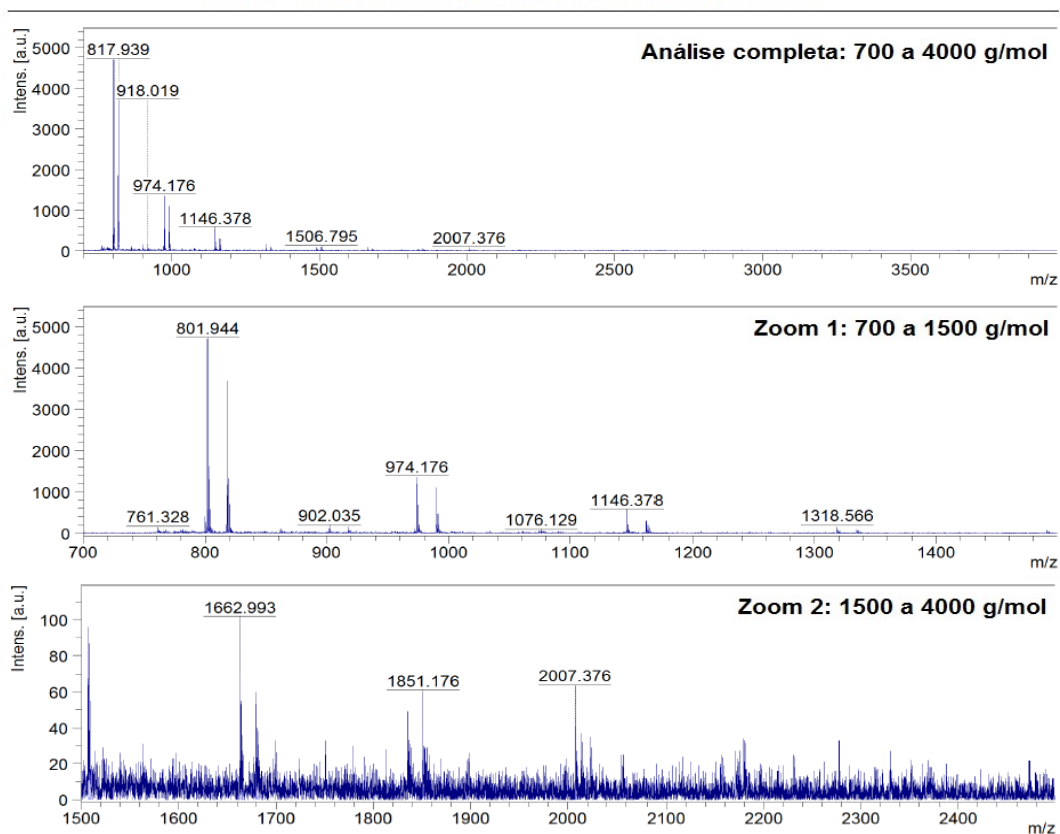


Figura F16 – Análises de MALDI TOF das amostras de PPS - Esterificação e Transesterificação na proporção 1-1

PBS - Somente Esterificação 2-1: Teste 1



PBS - Somente Esterificação 2-1: Teste 2

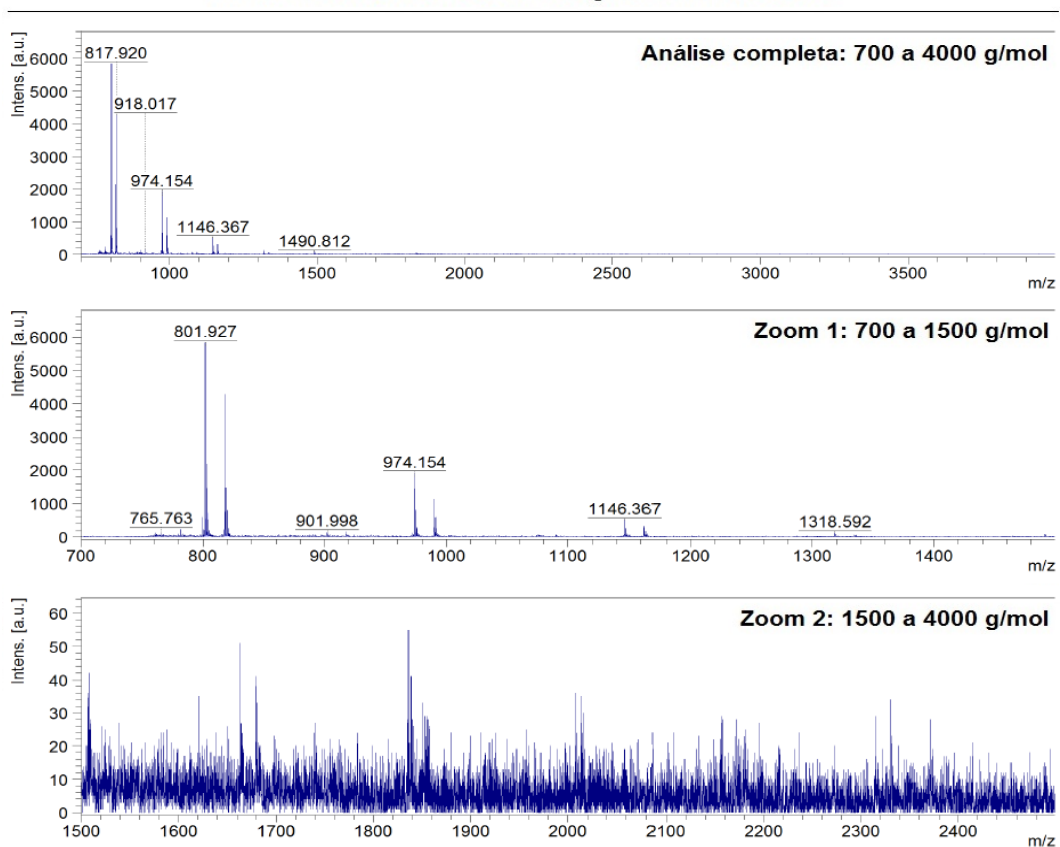
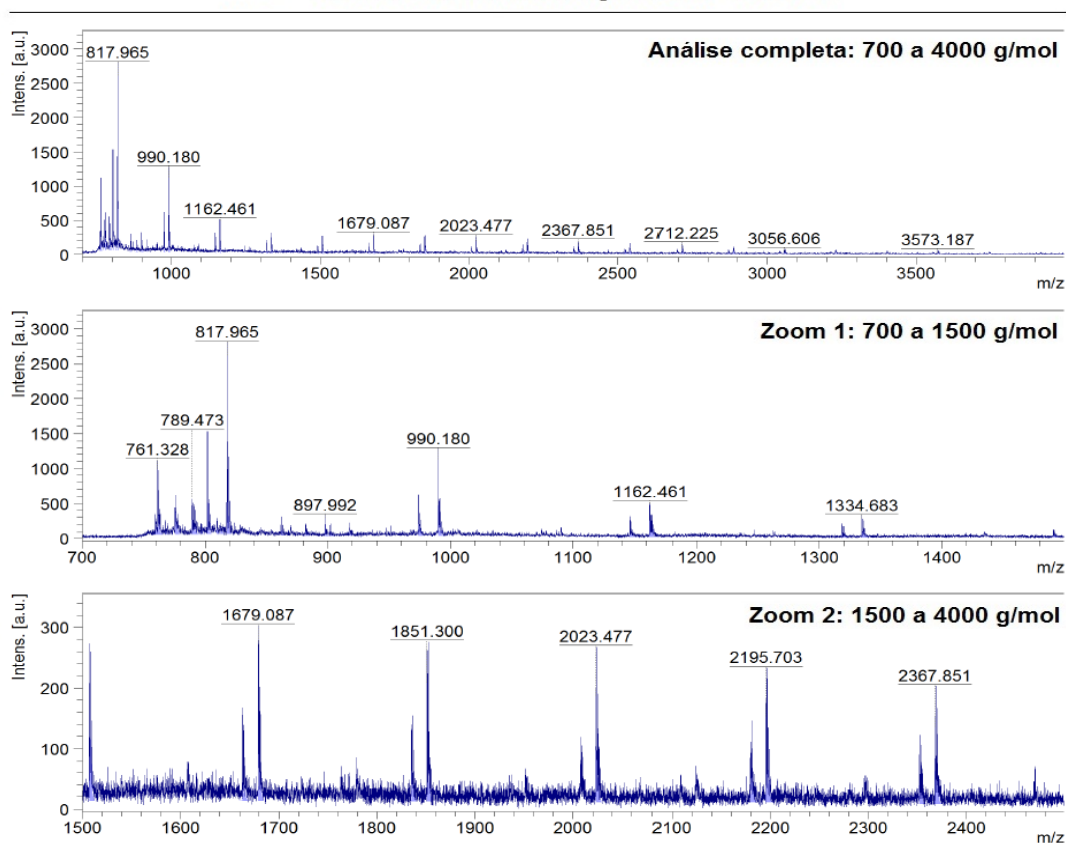


Figura F17 – Análises de MALDI TOF das amostras de PBS – Somente Esterificação na proporção 2-1

PBS - Somente Esterificação 3-2: Teste 1



PBS - Somente Esterificação 3-2: Teste 2

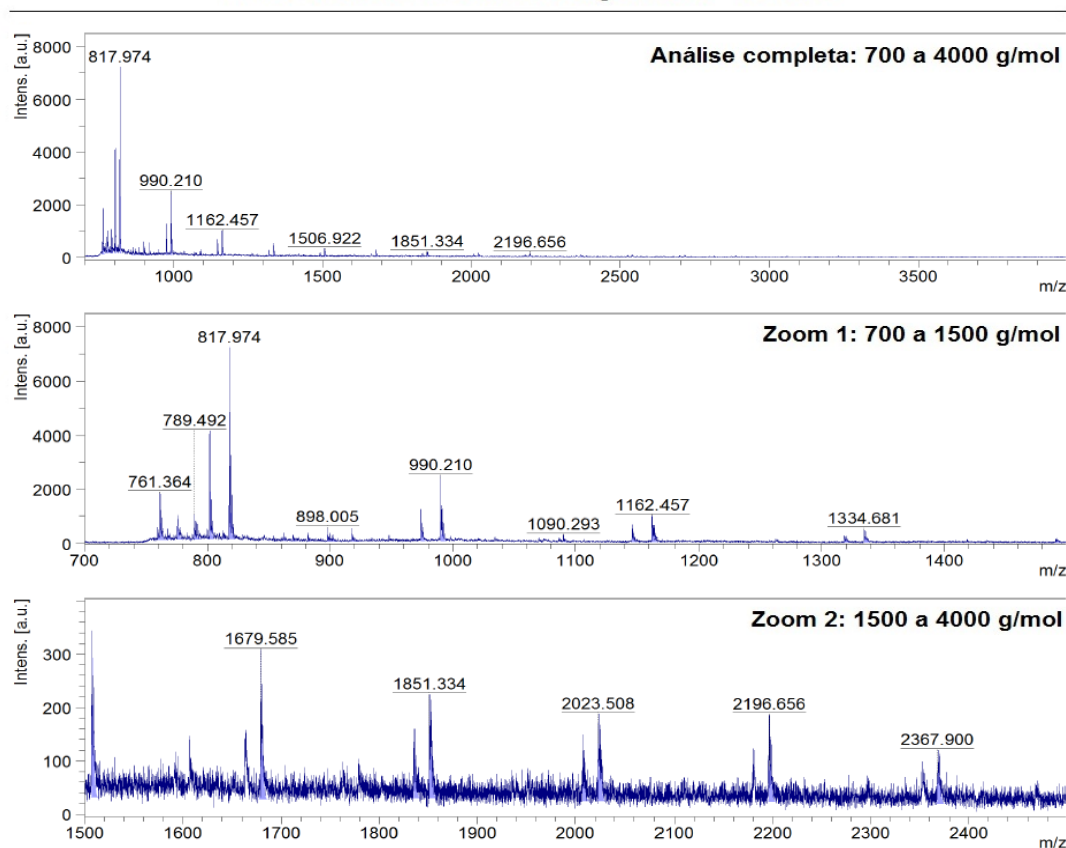
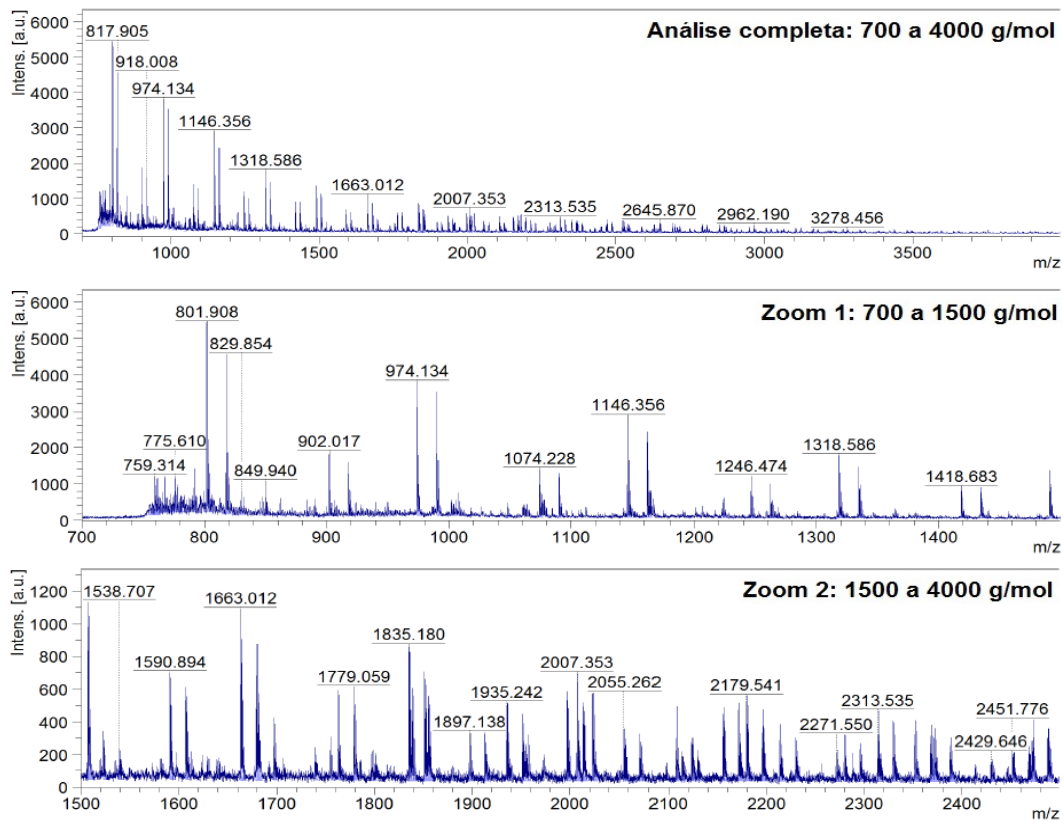


Figura F18 – Análises de MALDI TOF das amostras de PBS – Somente Esterificação na proporção 3-2

PBS - Somente Esterificação 4-3: Teste 1



PBS - Somente Esterificação 4-3: Teste 2

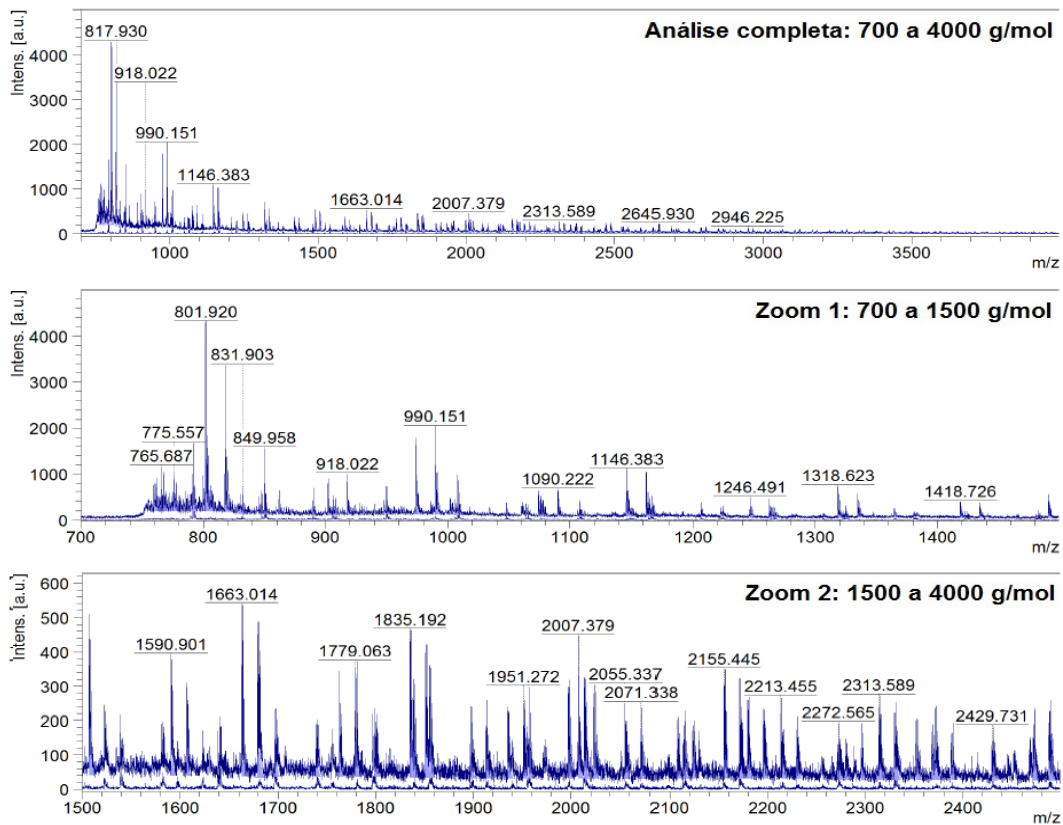
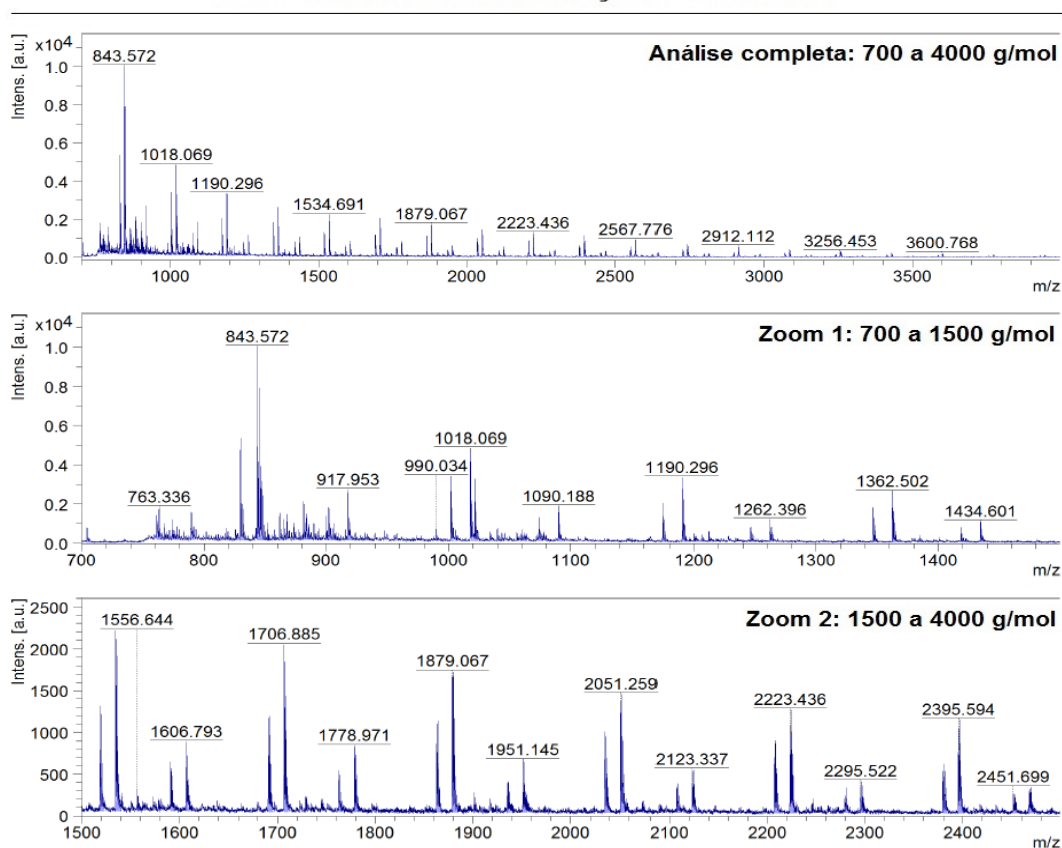


Figura F19 – Análises de MALDI TOF das amostras de PBS – Somente Esterificação na proporção 4-3

PBS - Somente Esterificação 1-1: Teste 1



PBS - Somente Esterificação 1-1: Teste 2

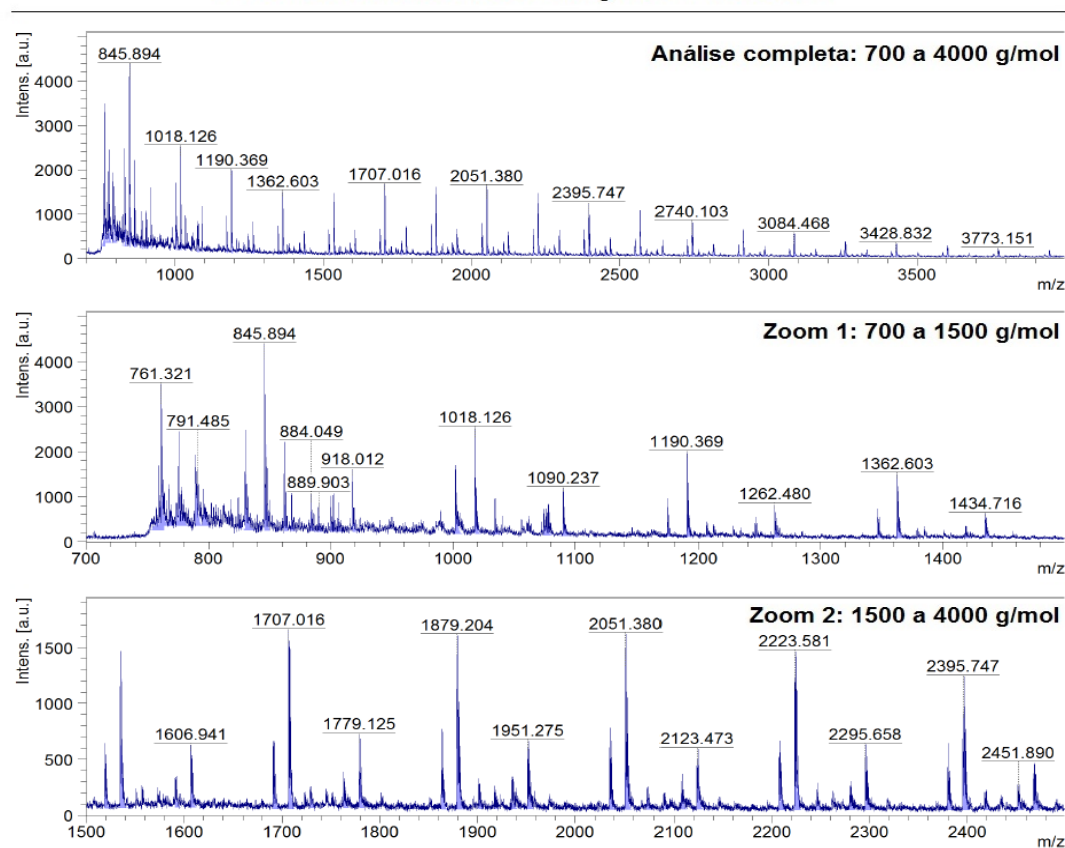
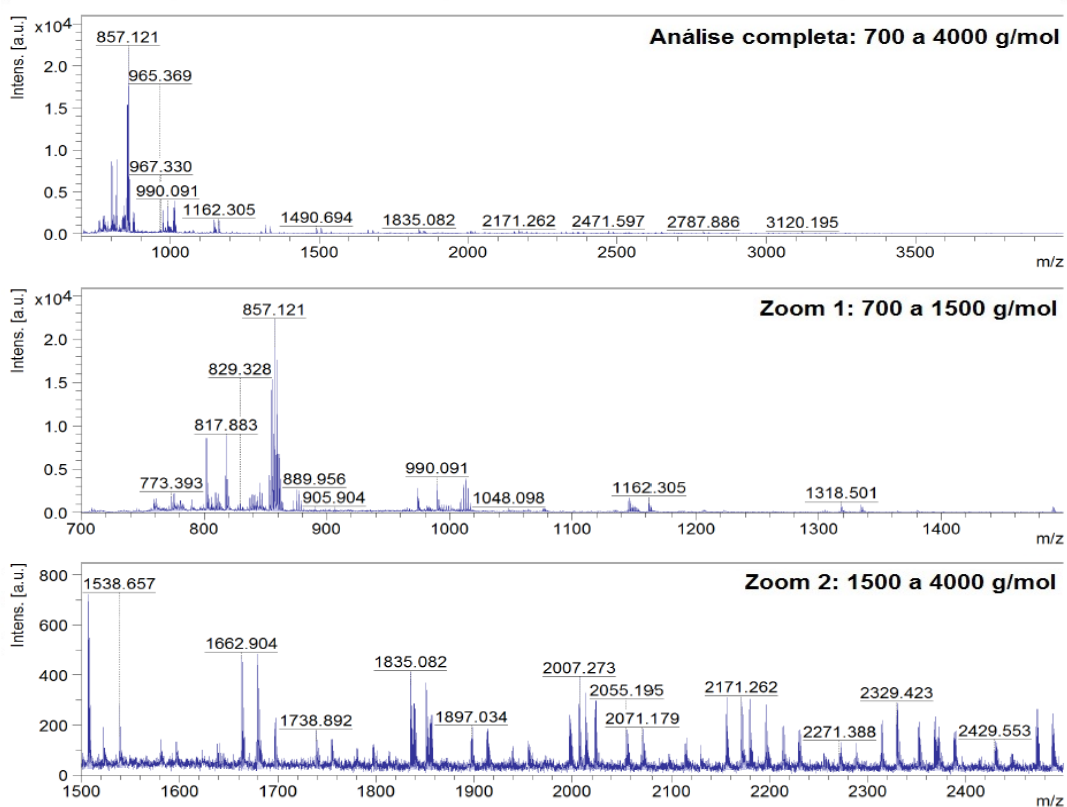


Figura F20 – Análises de MALDI TOF das amostras de PBS – Somente Esterificação na proporção 1-1

PBS - Esterificação e Transesterificação 2-1: Teste 1



PBS - Esterificação e Transesterificação 2-1: Teste 2

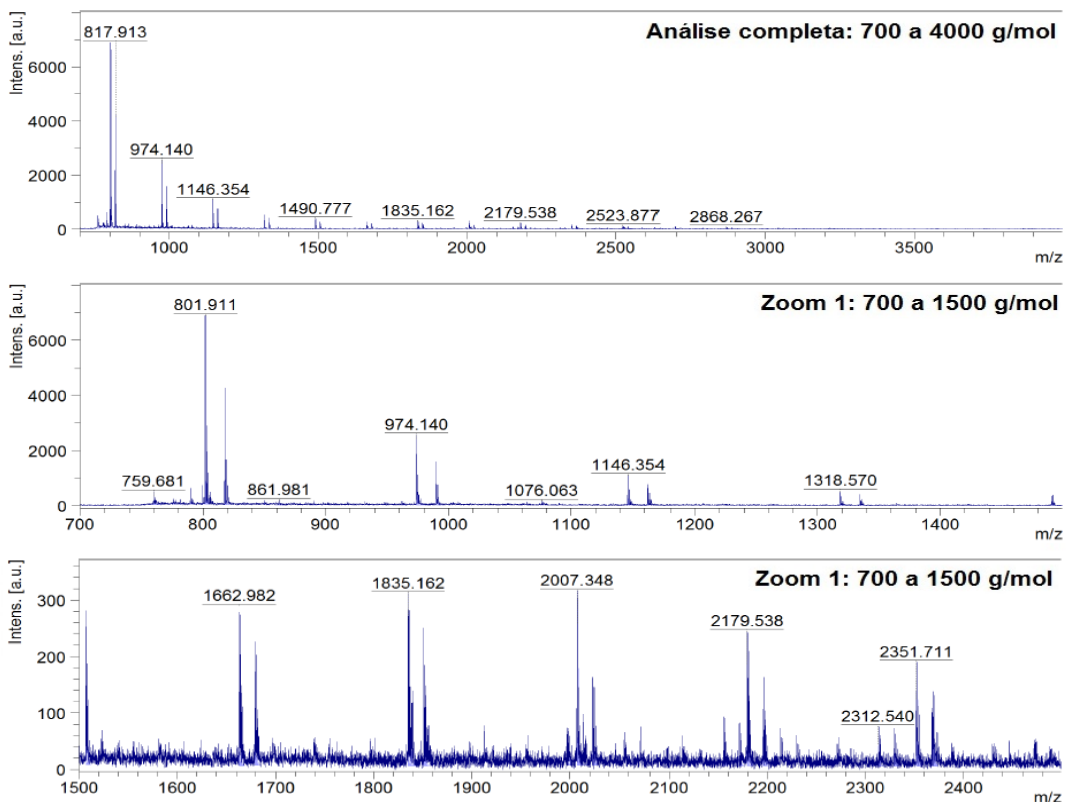
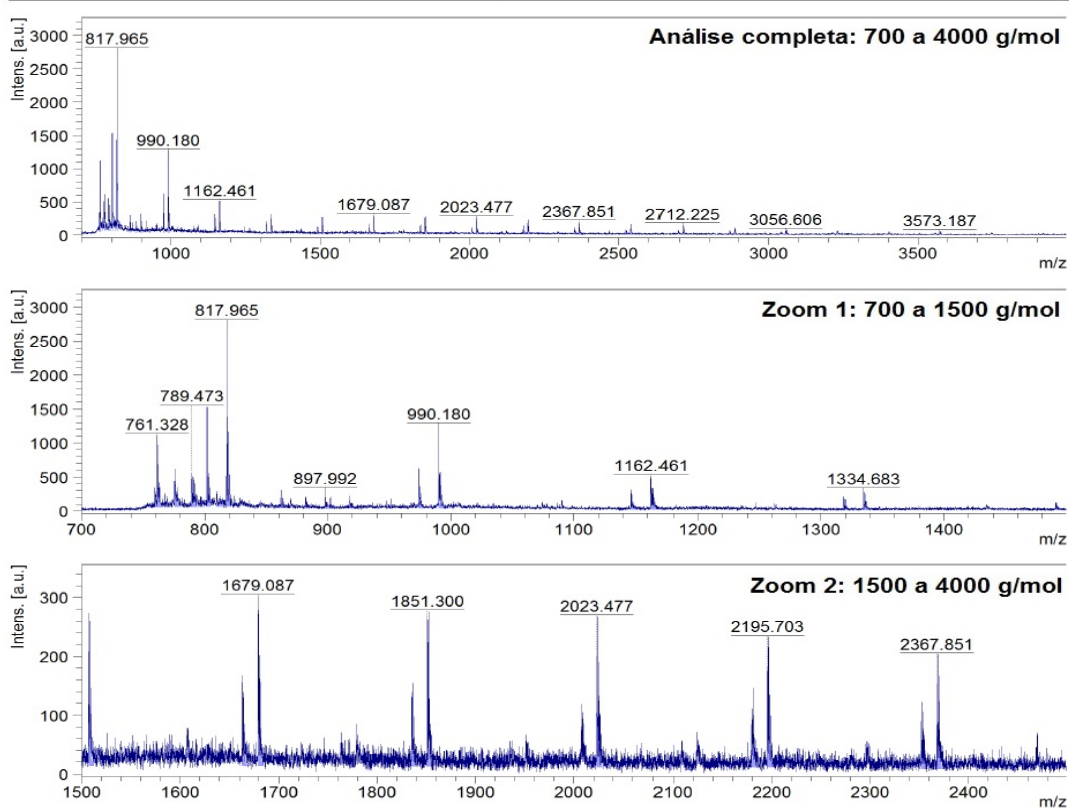


Figura F21 – Análises de MALDI TOF das amostras de PBS - Esterificação e Transesterificação na proporção 2-1

PBS - Somente Esterificação 3-2: Teste 1



PBS - Somente Esterificação 3-2: Teste 2

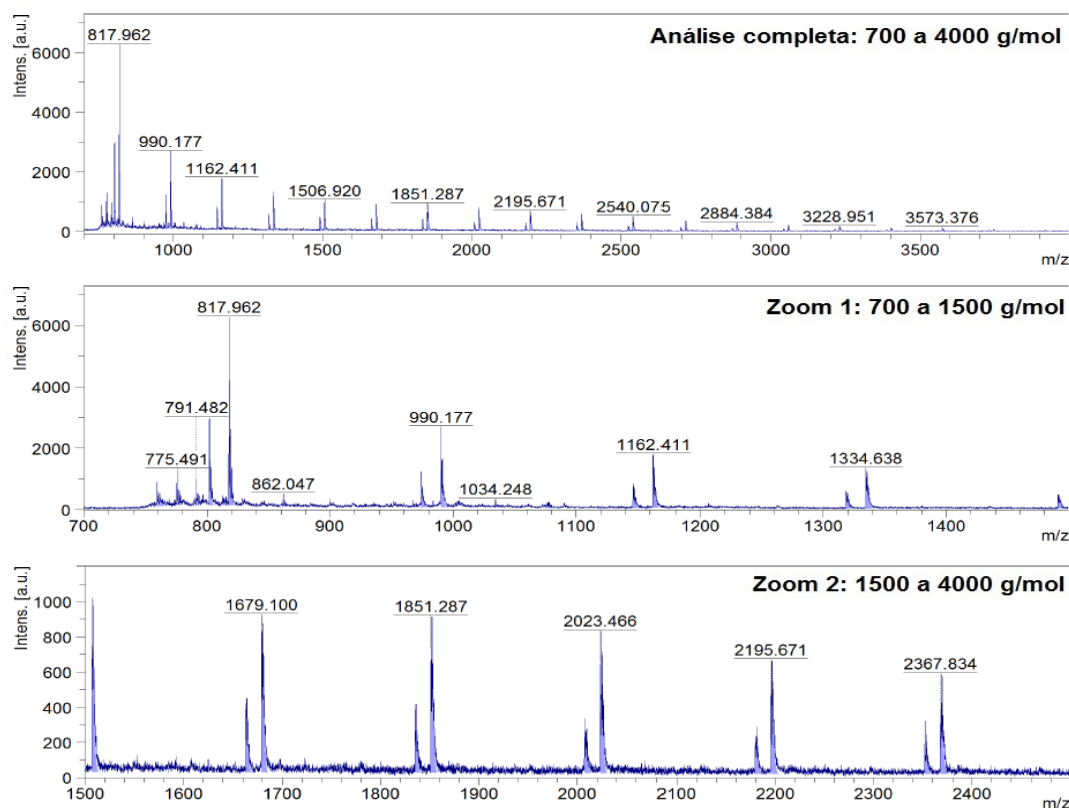
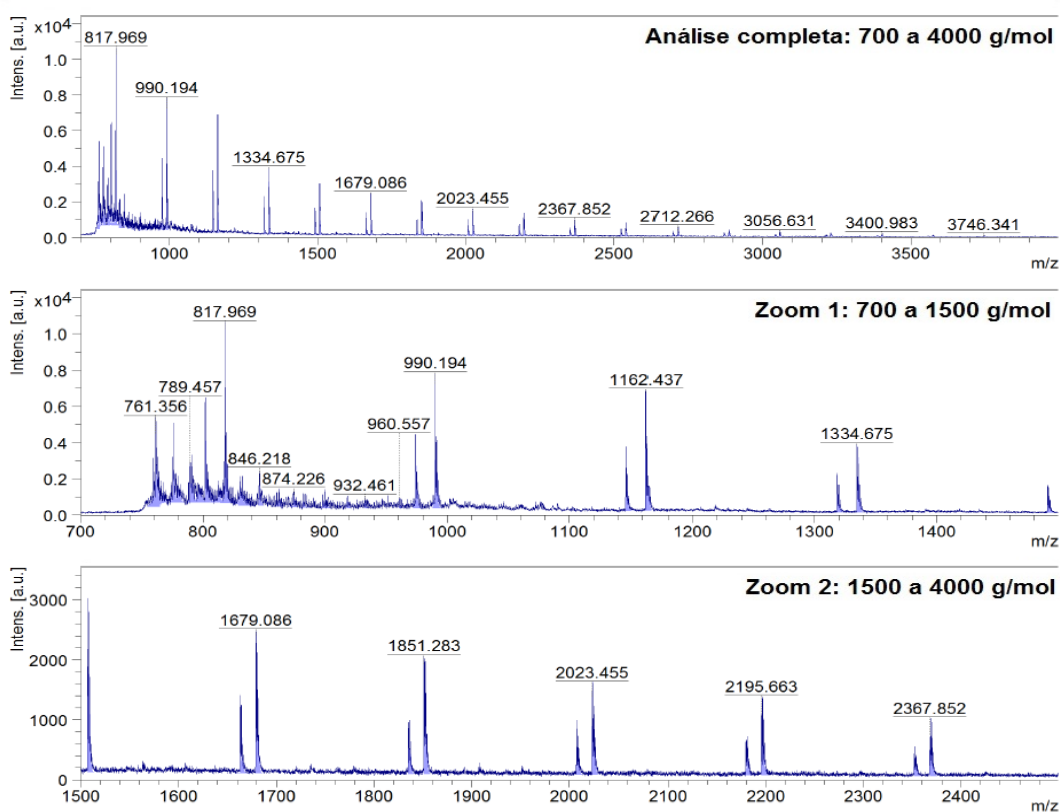


Figura F22 – Análises de MALDI TOF das amostras de PBS - Esterificação e Transesterificação na proporção 3-2

PBS - Esterificação e Transesterificação 4-3: Teste 1



PBS - Esterificação e Transesterificação 4-3: Teste 2

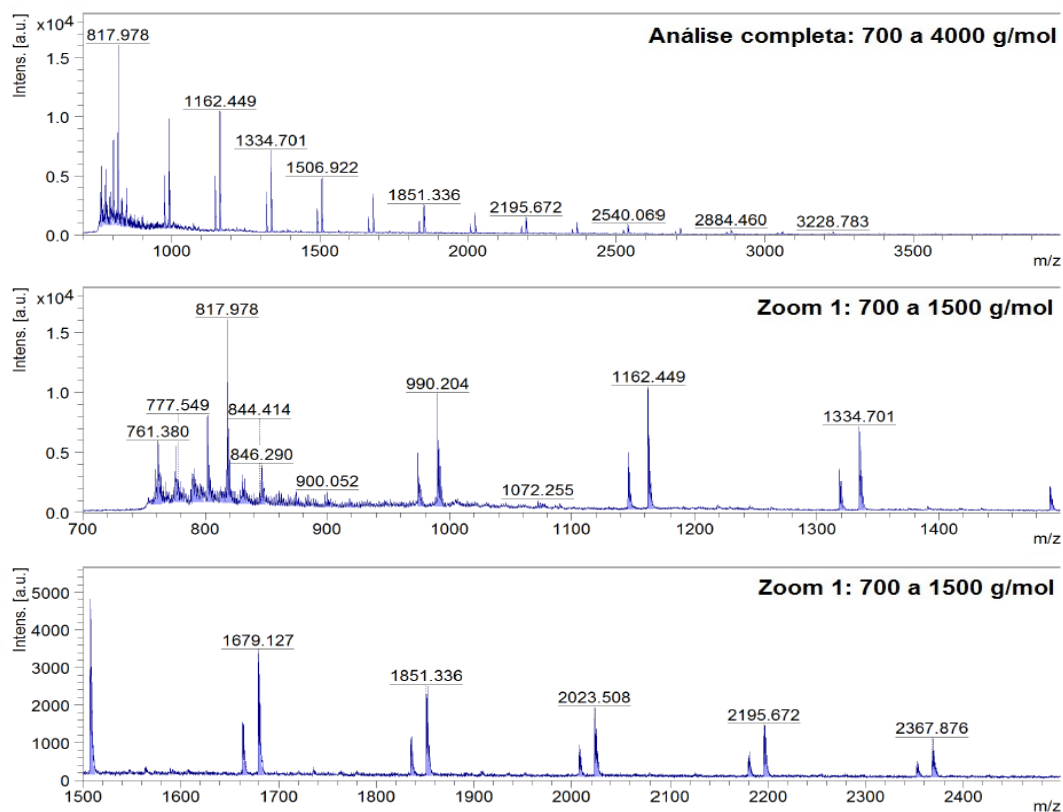
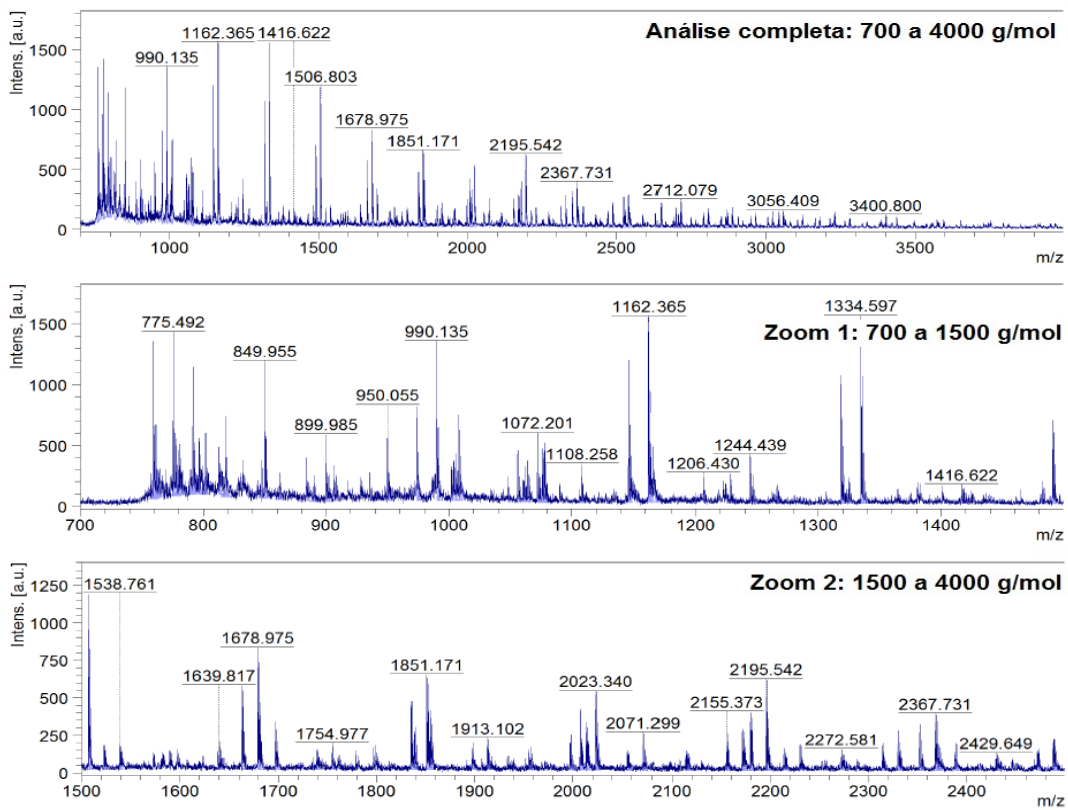


Figura F23 – Análises de MALDI TOF das amostras de PBS - Esterificação e Transesterificação na proporção 4-3

PBS - Esterificação e Transesterificação 1-1: Teste 1



PBS - Esterificação e Transesterificação 1-1: Teste 2

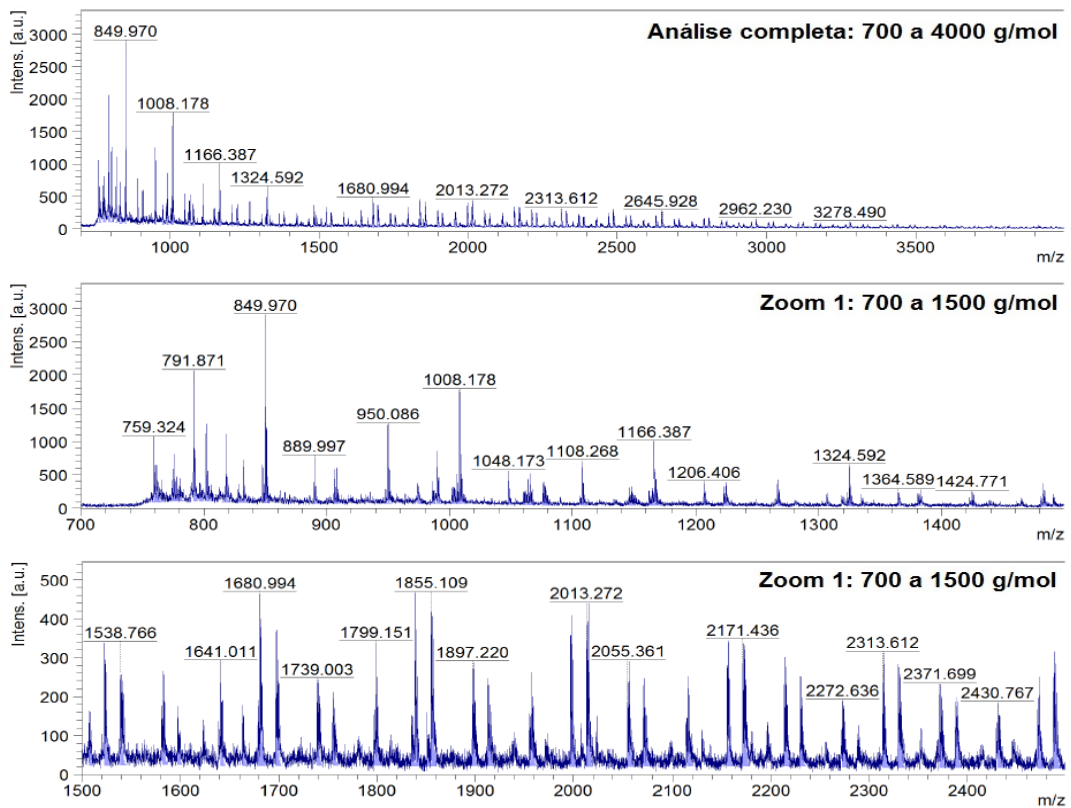
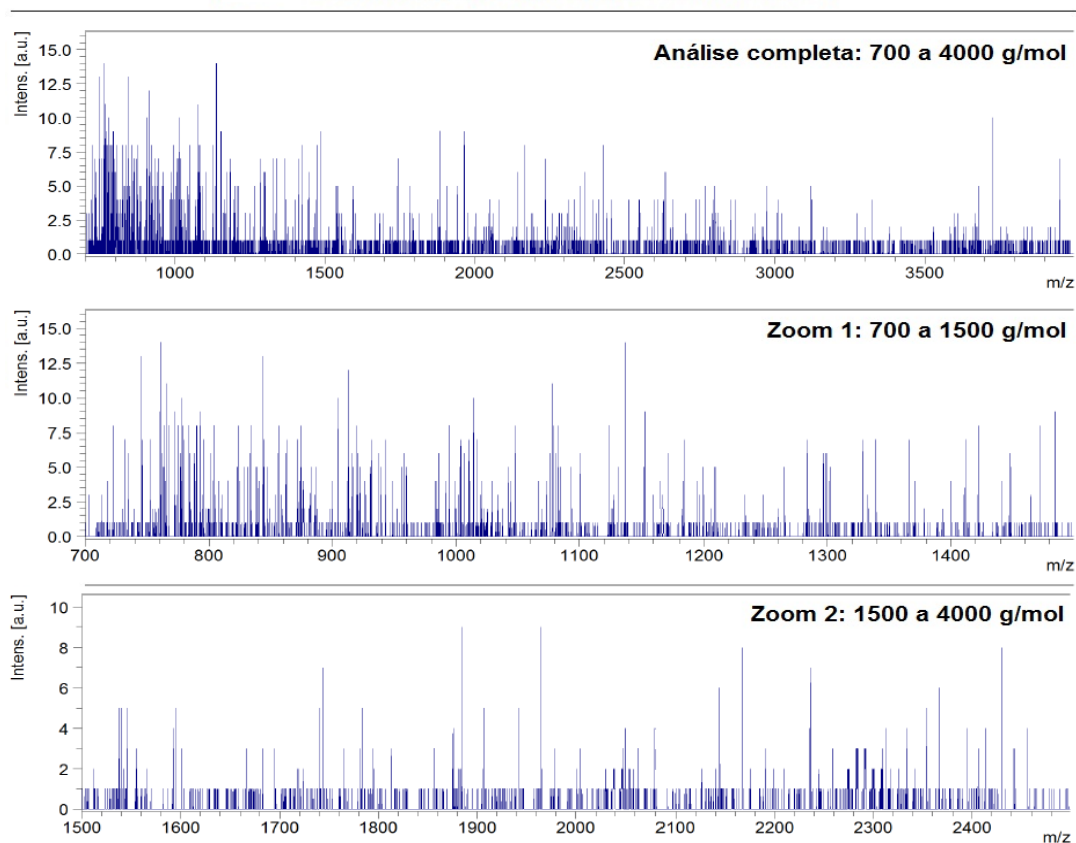


Figura F24 – Análises de MALDI TOF das amostras de PBS - Esterificação e Transesterificação na proporção 1-1

PIS - Somente Esterificação 2-1: Teste 1



PIS - Somente Esterificação 2-1: Teste 2

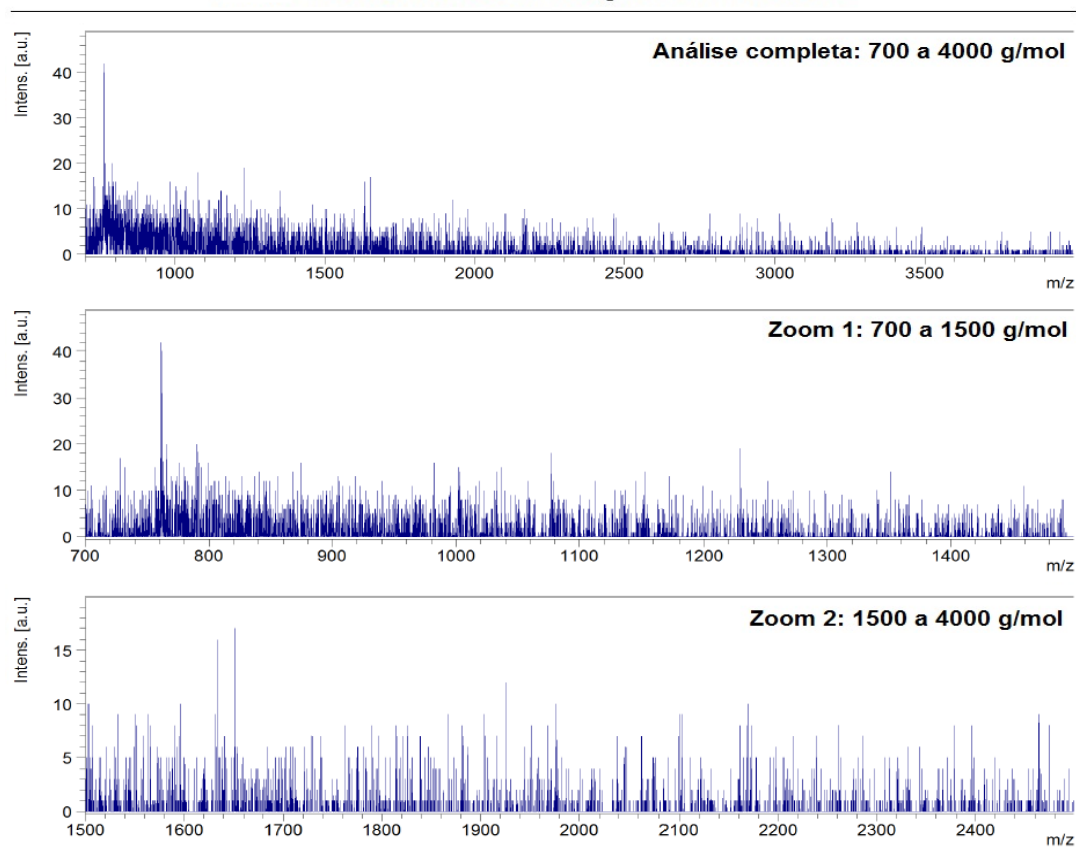
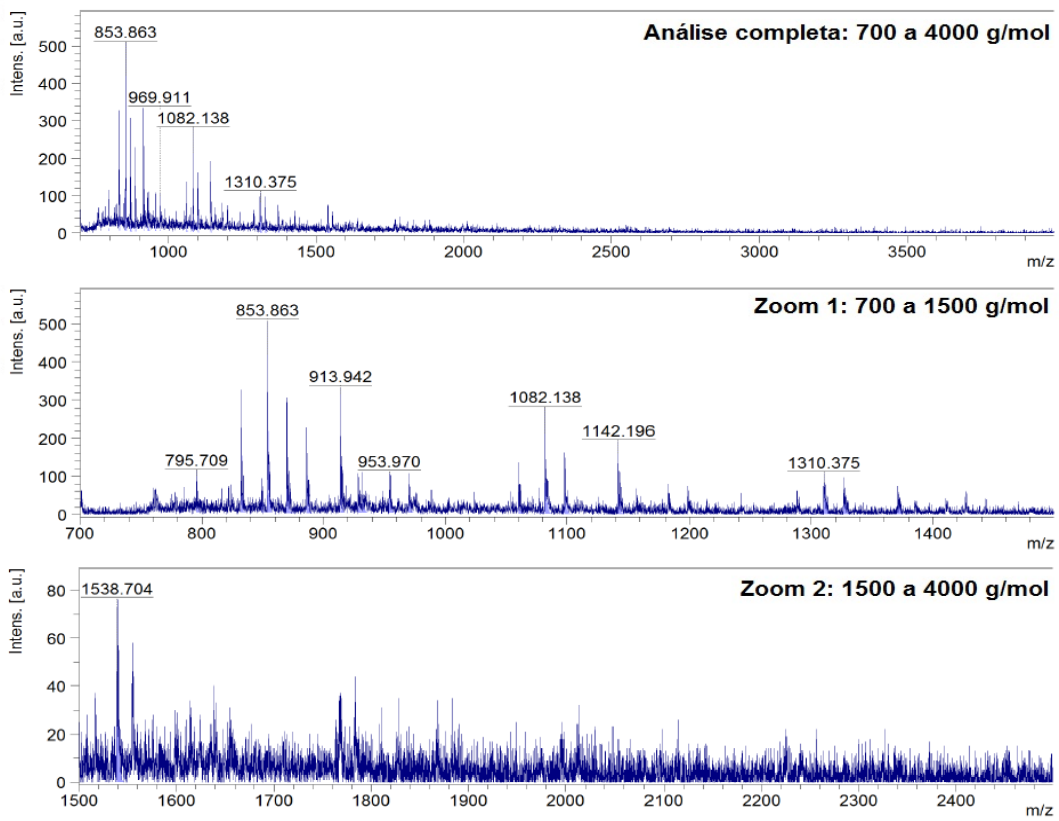


Figura F25 – Análises de MALDI TOF das amostras de PIS – Somente Esterificação na proporção 2-1

PIS - Somente Esterificação 3-2: Teste 1



PIS - Somente Esterificação 3-2: Teste 2

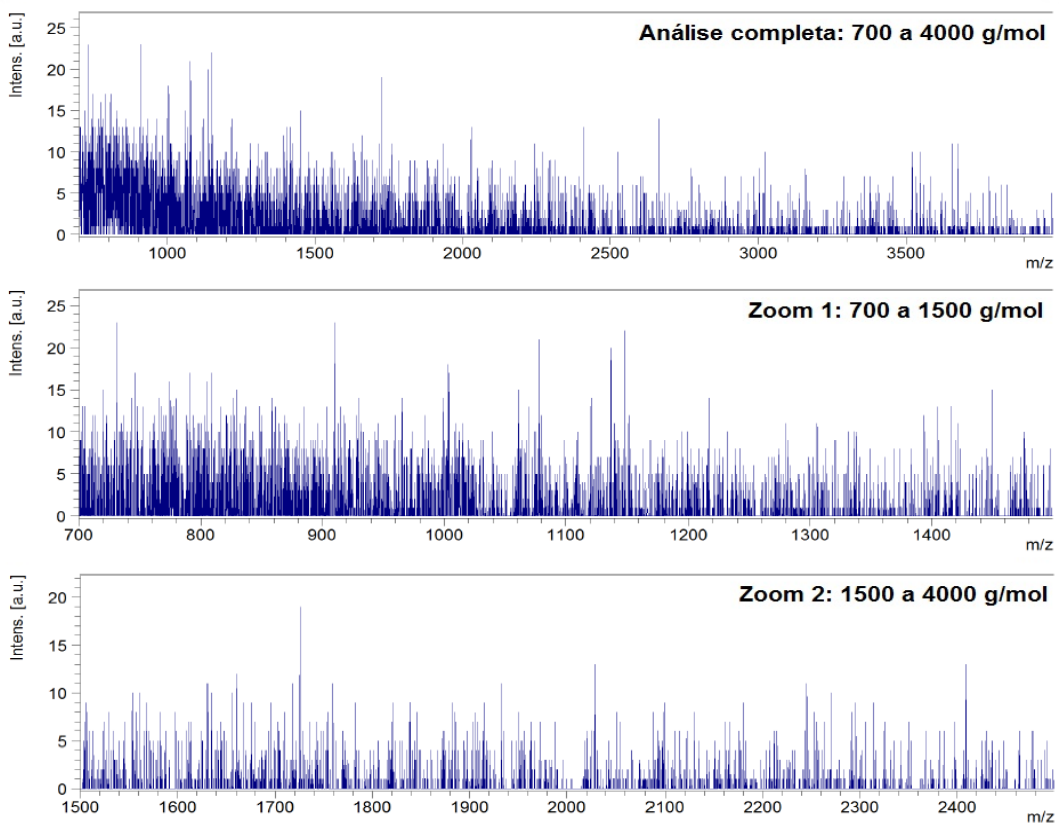
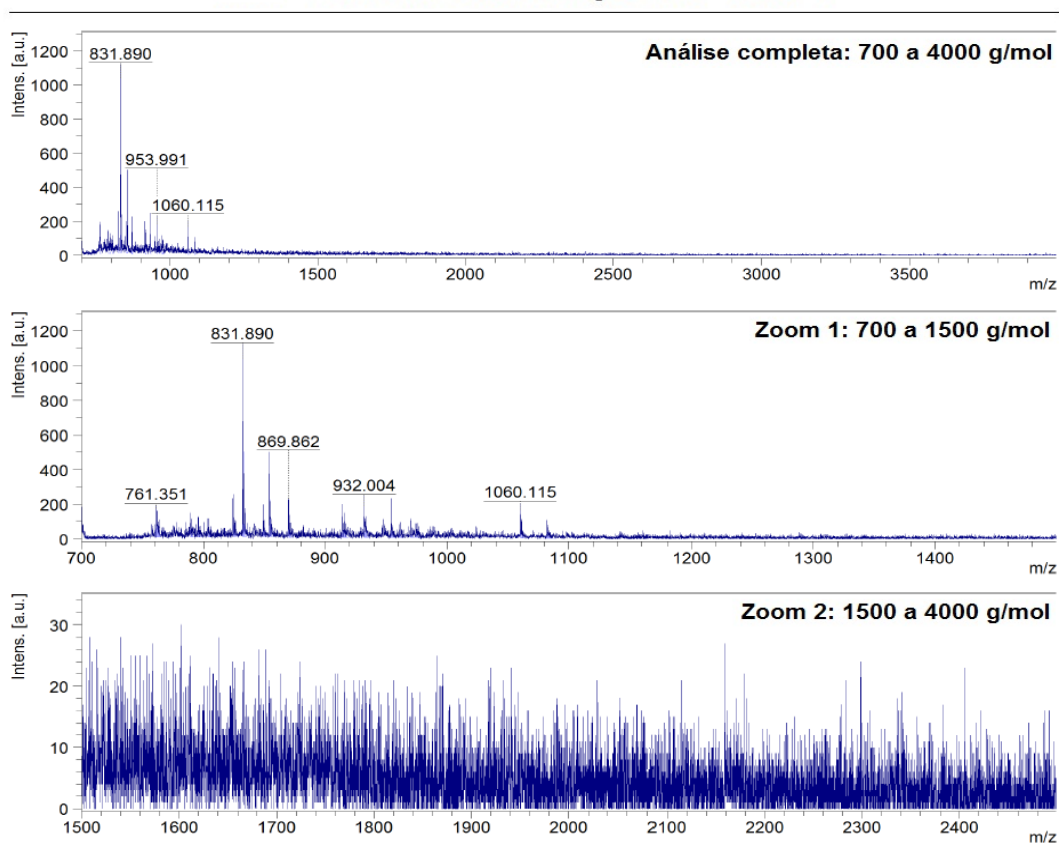


Figura F26 – Análises de MALDI TOF das amostras de PIS – Somente Esterificação na proporção 3-2

PIS - Somente Esterificação 4-3: Teste 1



PIS - Somente Esterificação 4-3: Teste 2

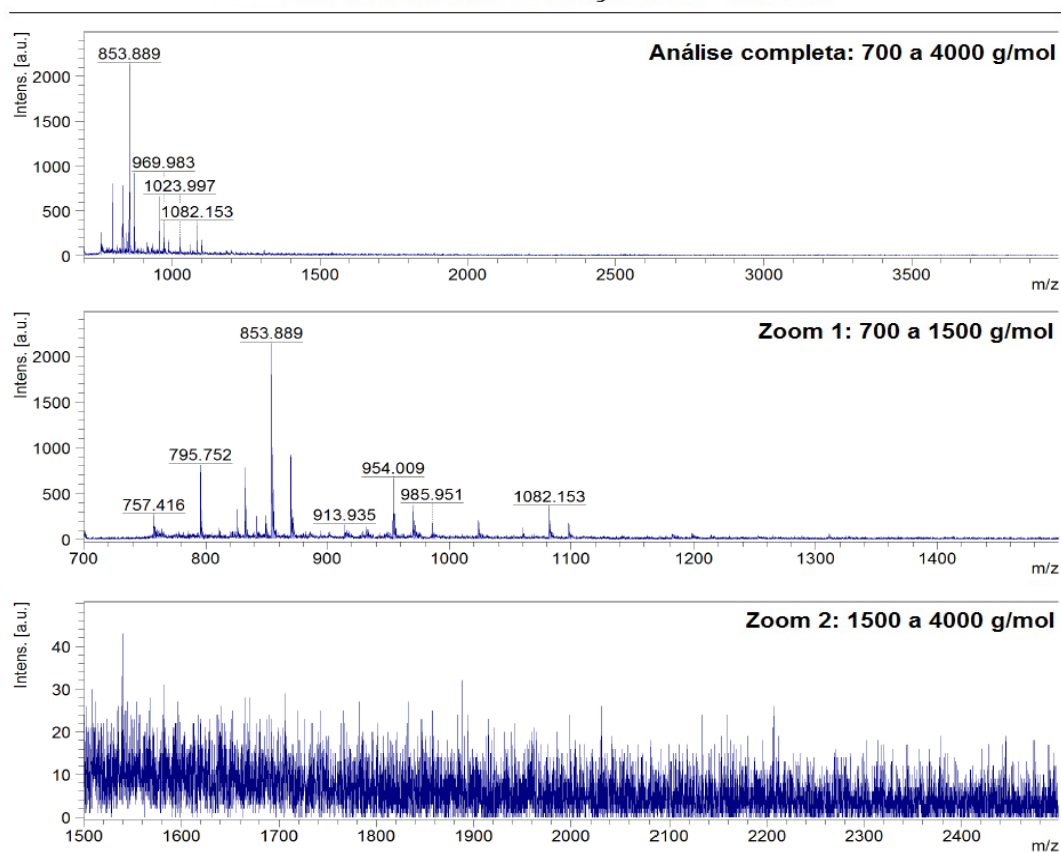
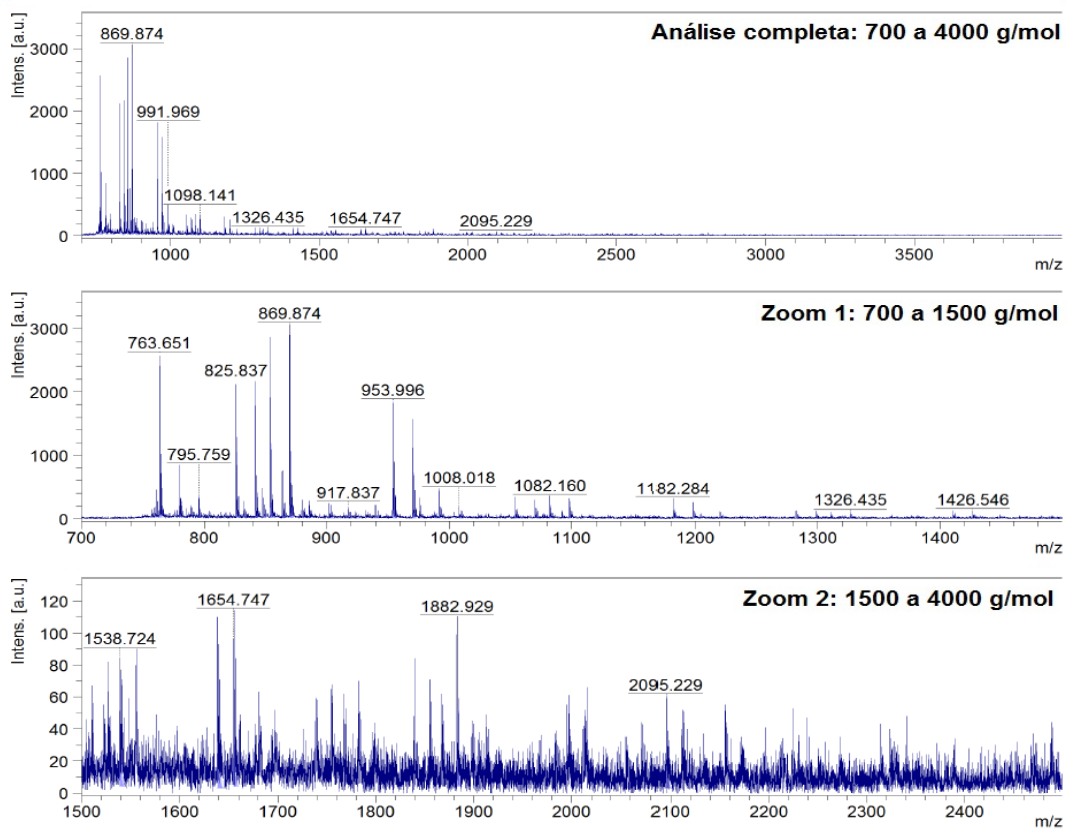


Figura F27 – Análises de MALDI TOF das amostras de PIS – Somente Esterificação na proporção 4-3

PIS - Somente Esterificação 1-1: Teste 1



PIS - Somente Esterificação 1-1: Teste 2

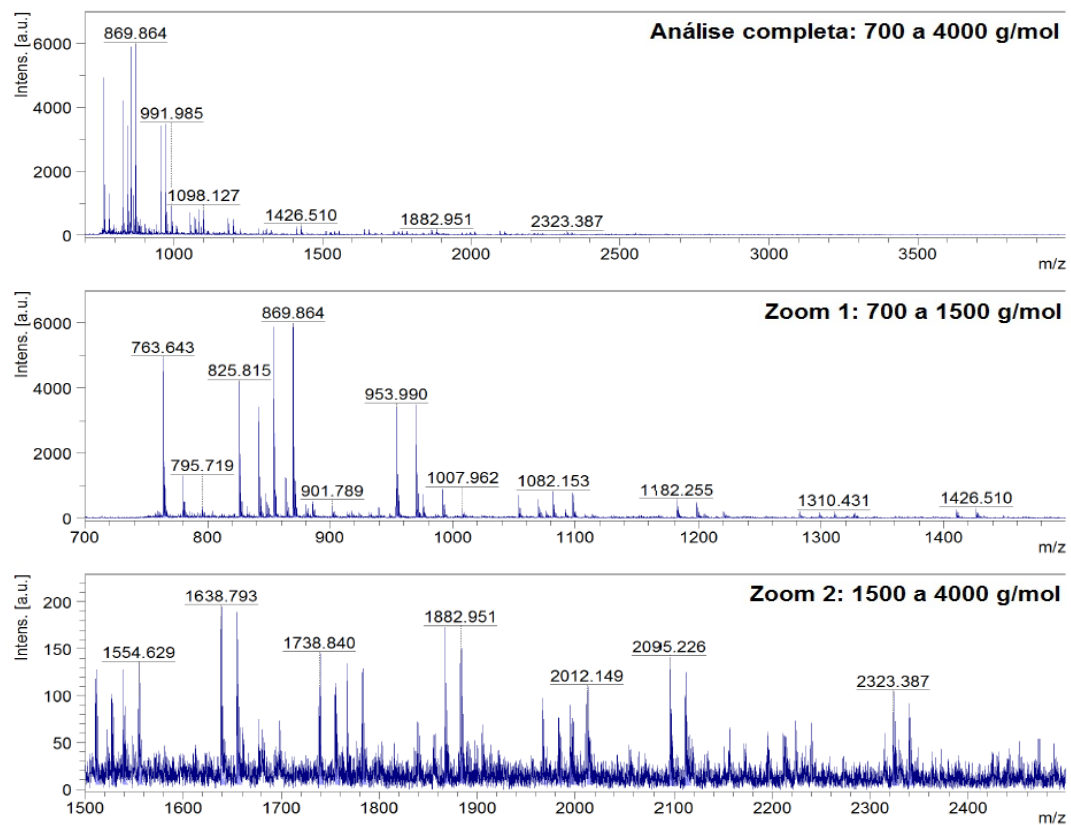
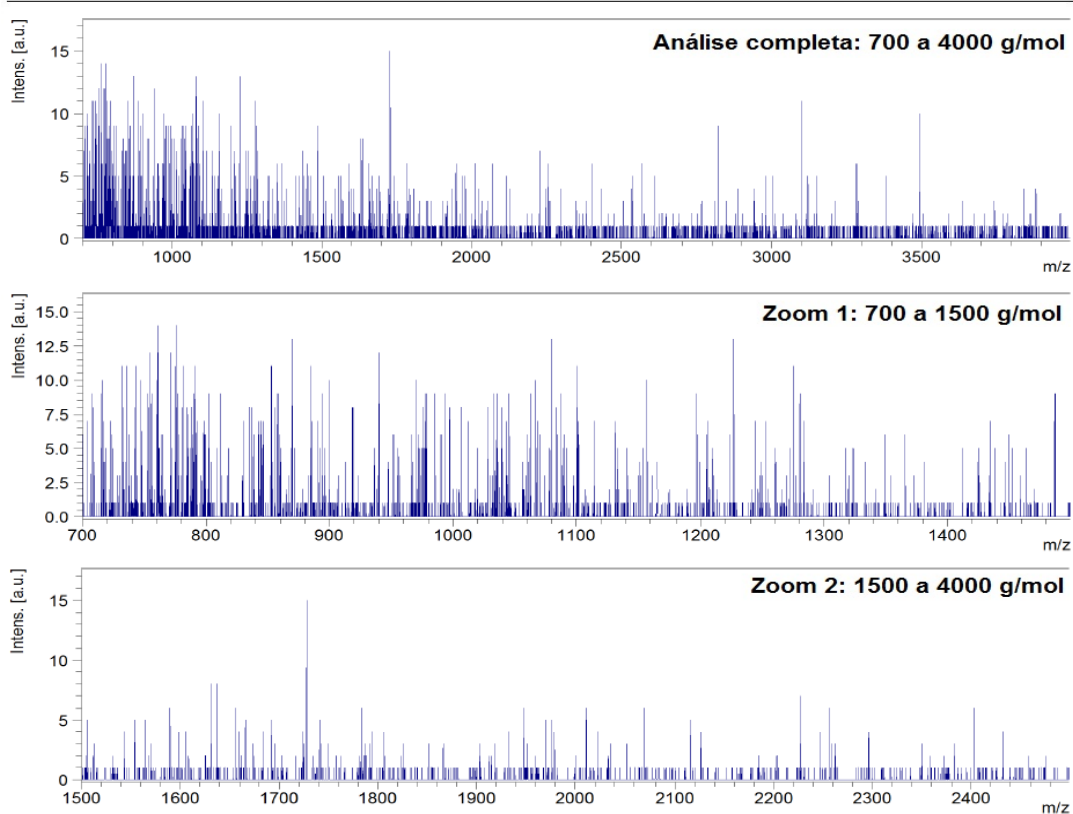


Figura F28 – Análises de MALDI TOF das amostras de PIS – Somente Esterificação na proporção 1-1

PIS - Esterificação e Transesterificação 2-1: Teste 1



PIS - Esterificação e Transesterificação 2-1: Teste 2

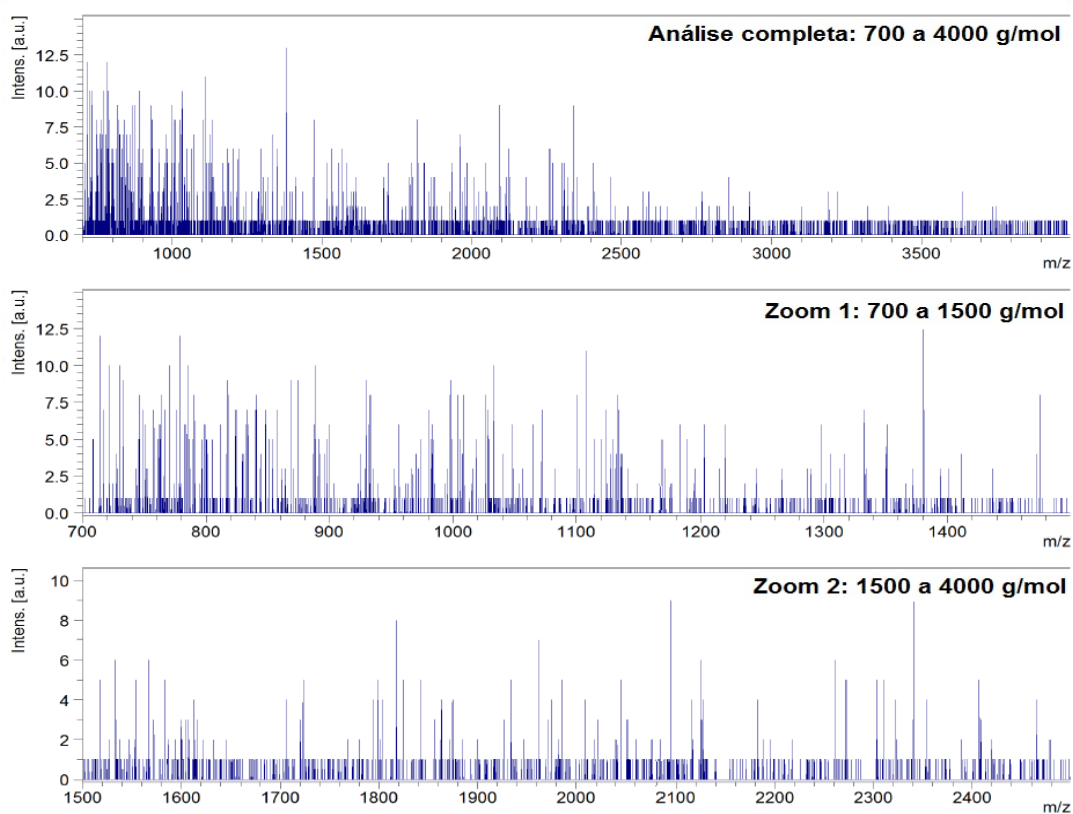
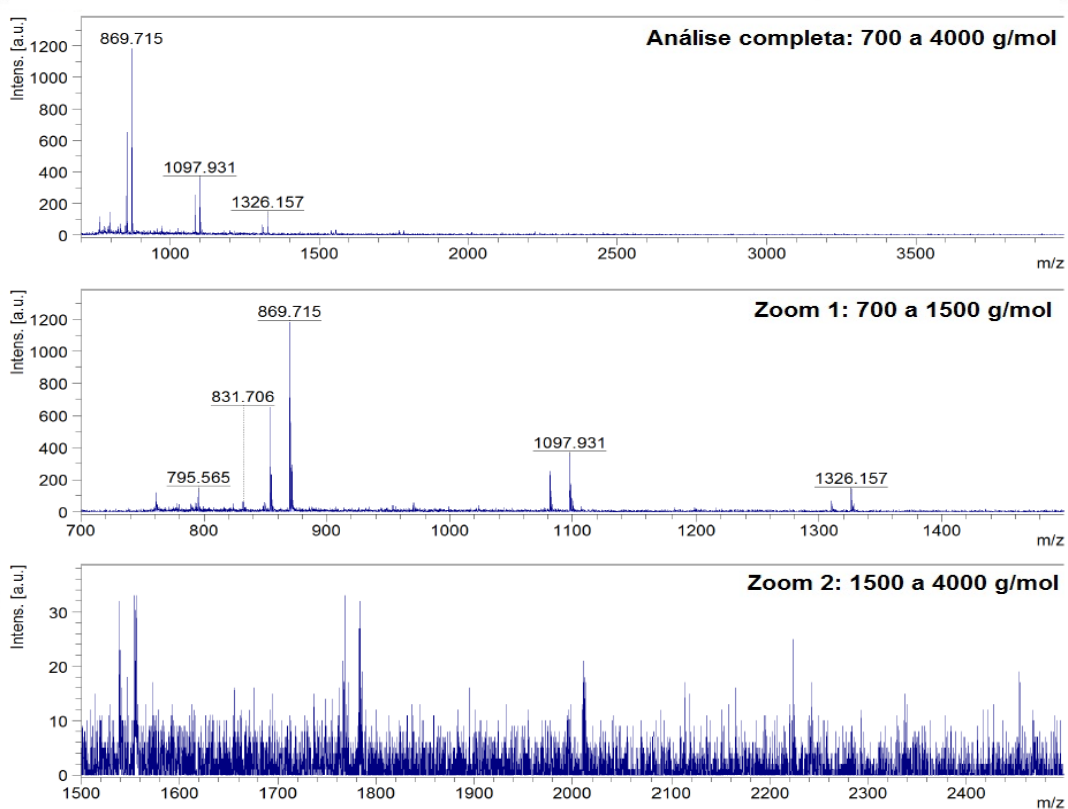


Figura F29 – Análises de MALDI TOF das amostras de PIS - Esterificação e Transesterificação na proporção 2-1

PIS - Esterificação e Transesterificação 3-2: Teste 1



PIS - Esterificação e Transesterificação 3-2: Teste 2

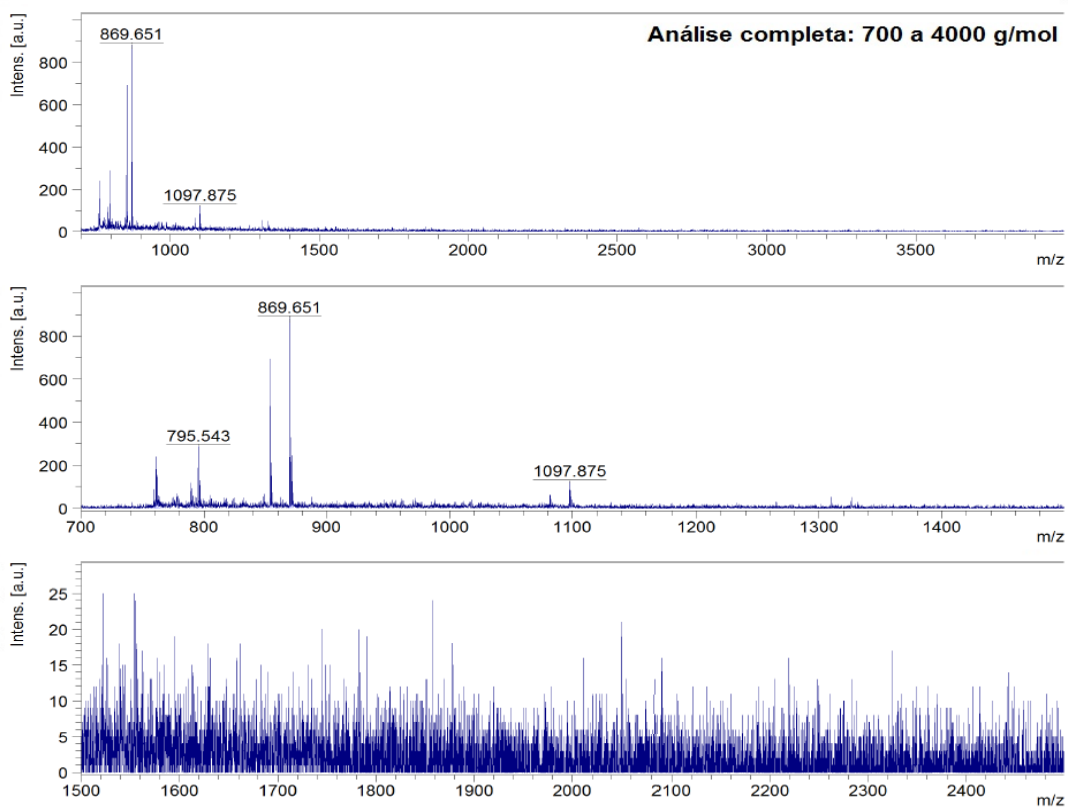
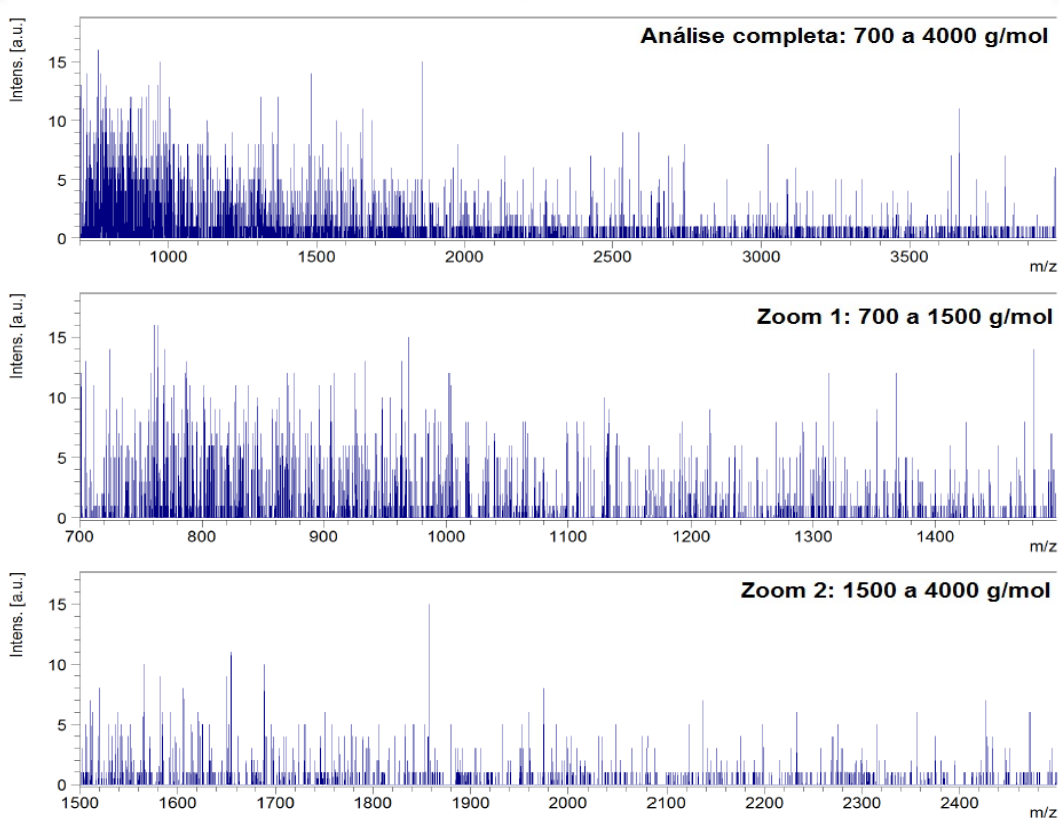


Figura F30 – Análises de MALDI TOF das amostras de PIS - Esterificação e Transesterificação na proporção 3-2

PIS - Esterificação e Transesterificação 4-3: Teste 1



PIS - Esterificação e Transesterificação 4-3: Teste 2

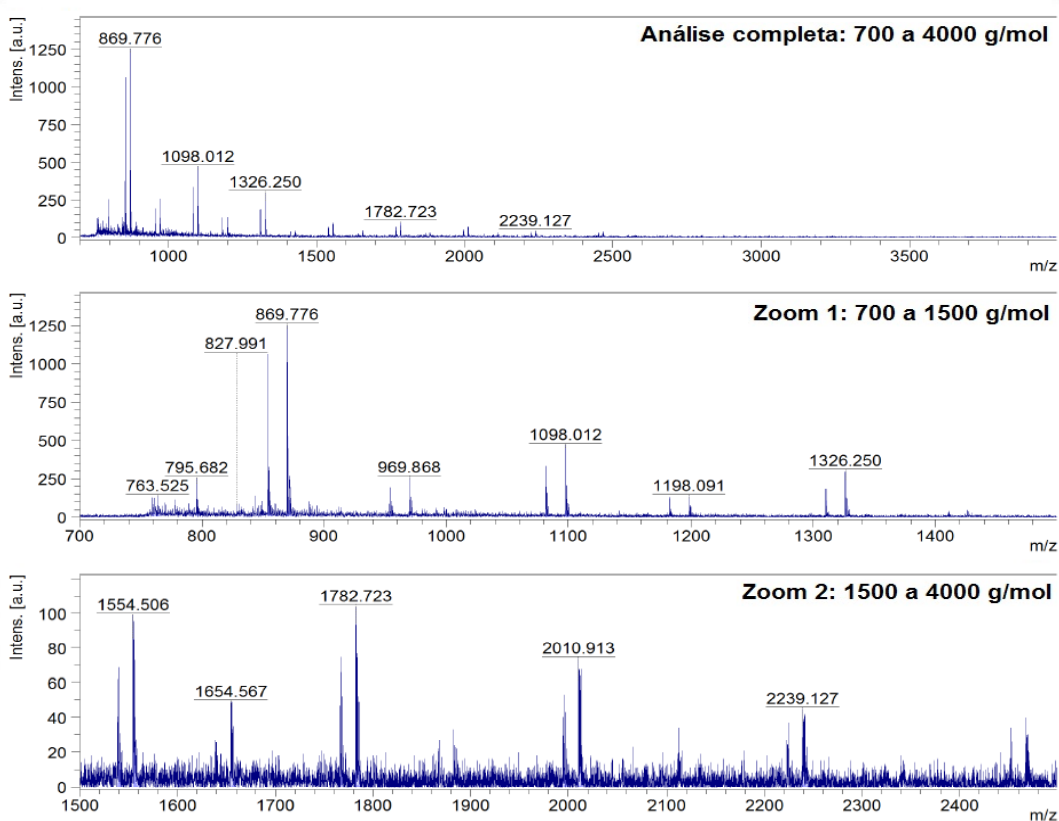
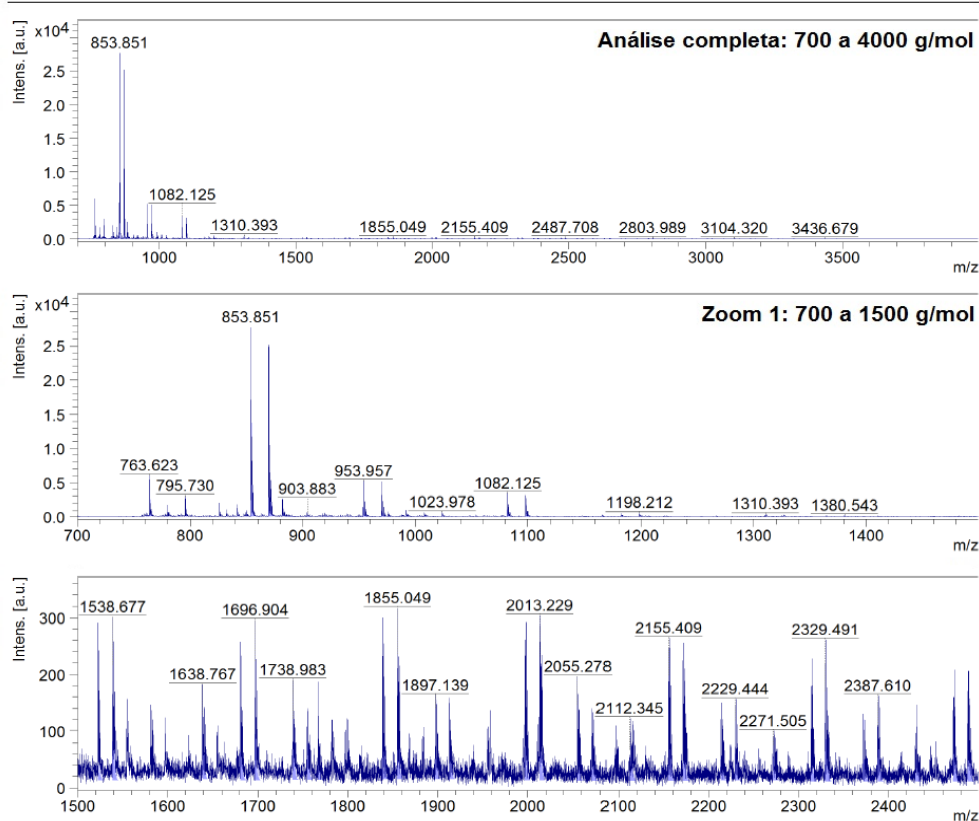


Figura F31 – Análises de MALDI TOF das amostras de PIS - Esterificação e Transesterificação na proporção 4-3

PIS - Esterificação e Transesterificação 1-1: Teste 1



PIS - Esterificação e Transesterificação 1-1: Teste 2

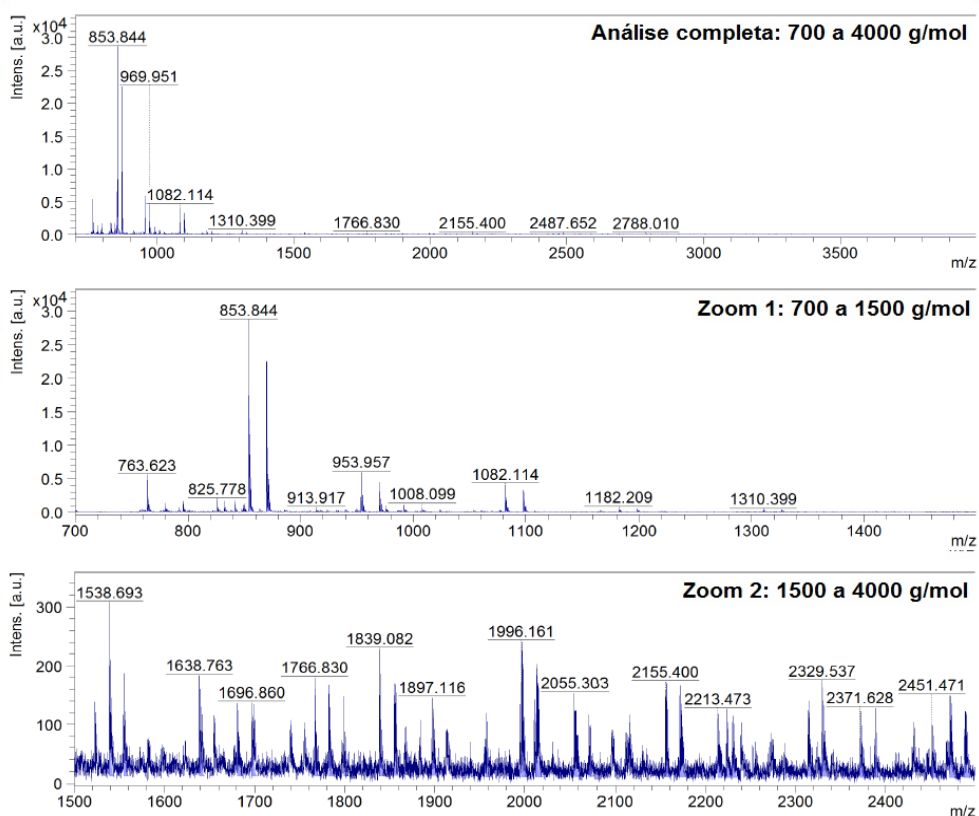
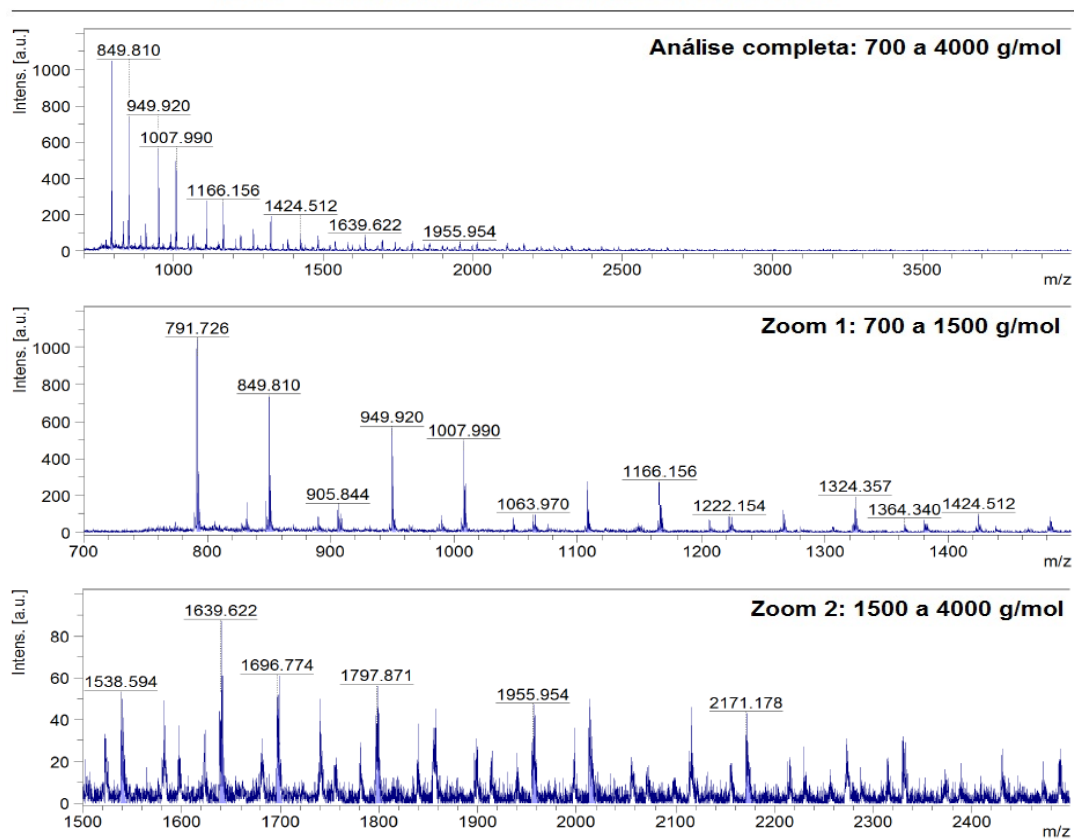


Figura F32 – Análises de MALDI TOF das amostras de PIS - Esterificação e Transesterificação na proporção 1-1

12PPS - Somente Esterificação 2-1: Teste 1



12PPS - Somente Esterificação 2-1: Teste 2

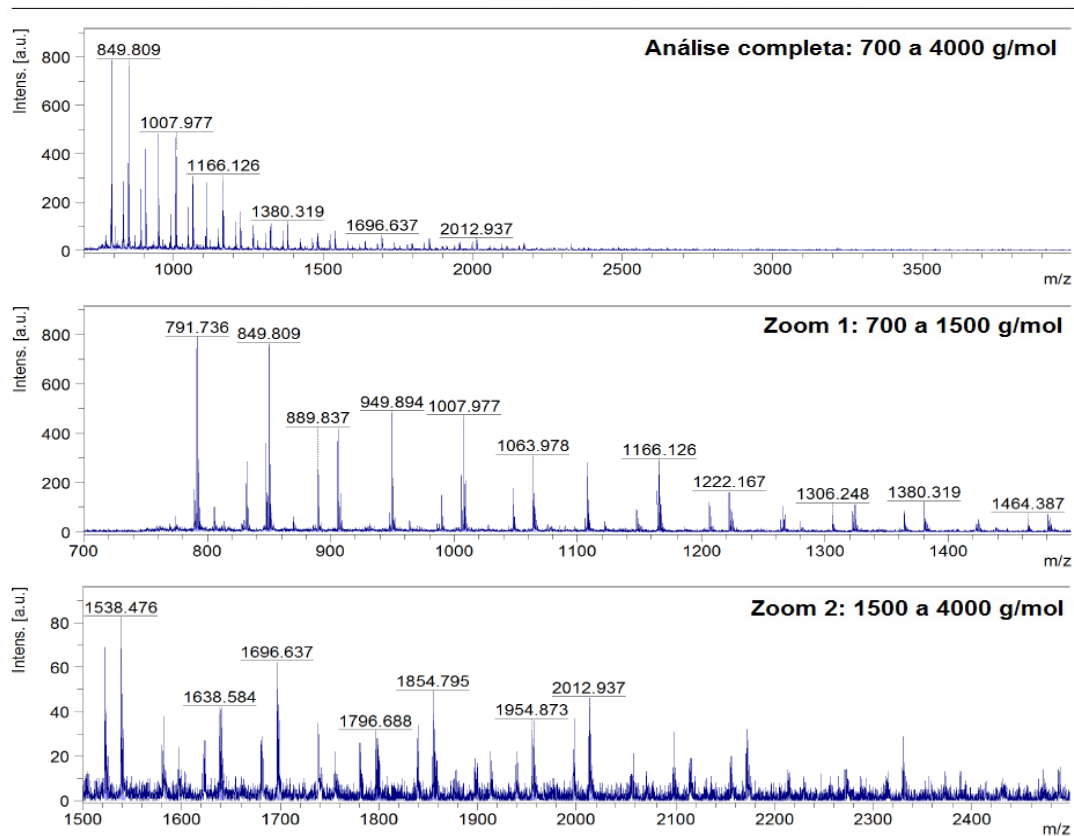
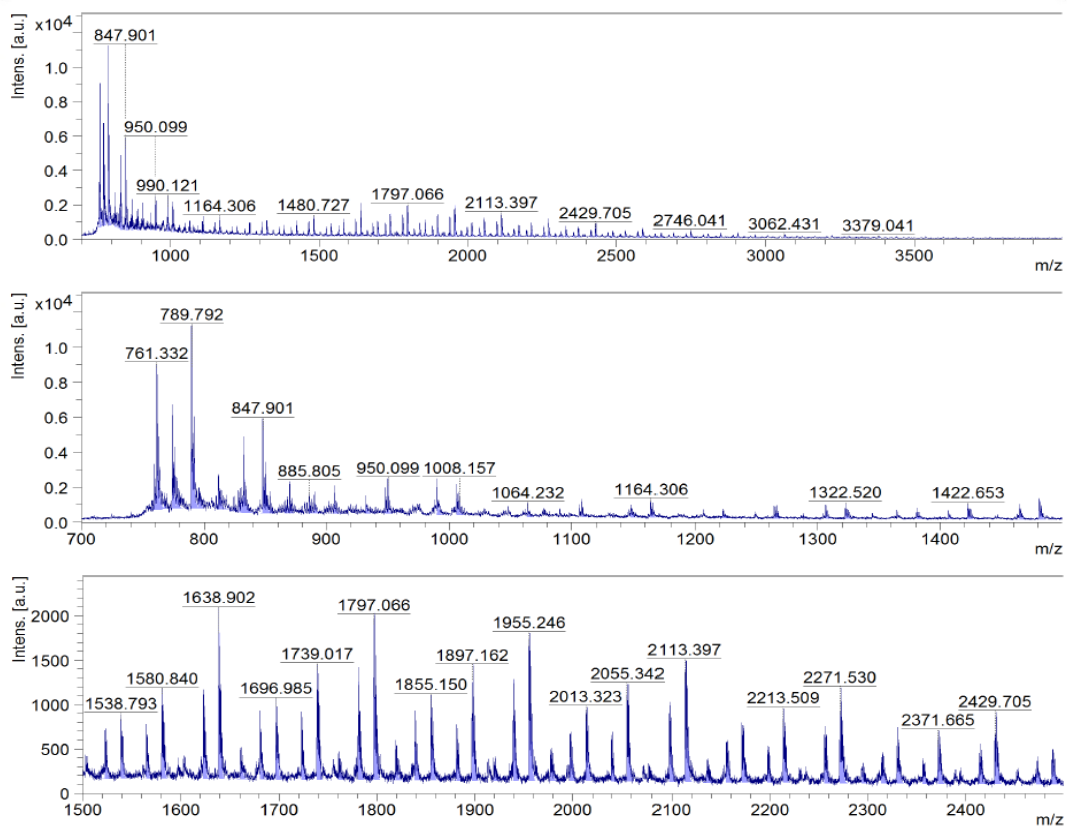


Figura F33 – Análises de MALDI TOF das amostras de 12PPS – Somente Esterificação na proporção 2-1

12PPS - Somente Esterificação 3-2: Teste 1



12PPS - Somente Esterificação 3-2: Teste 2

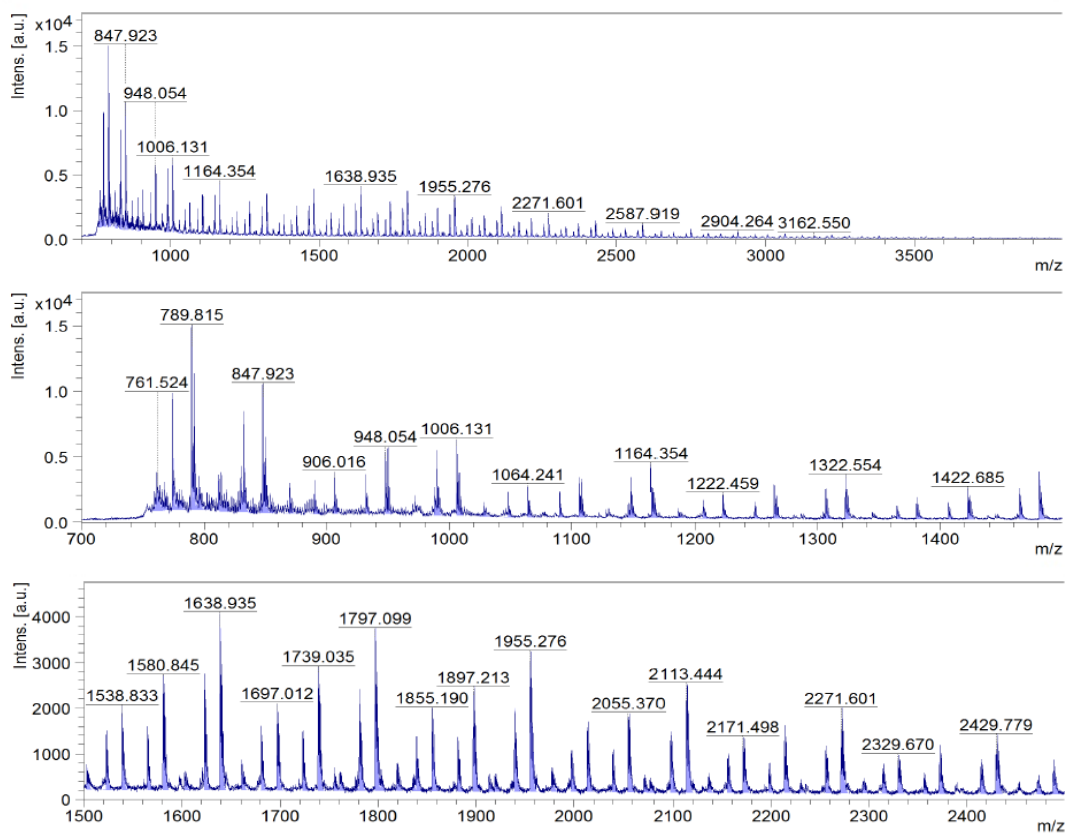
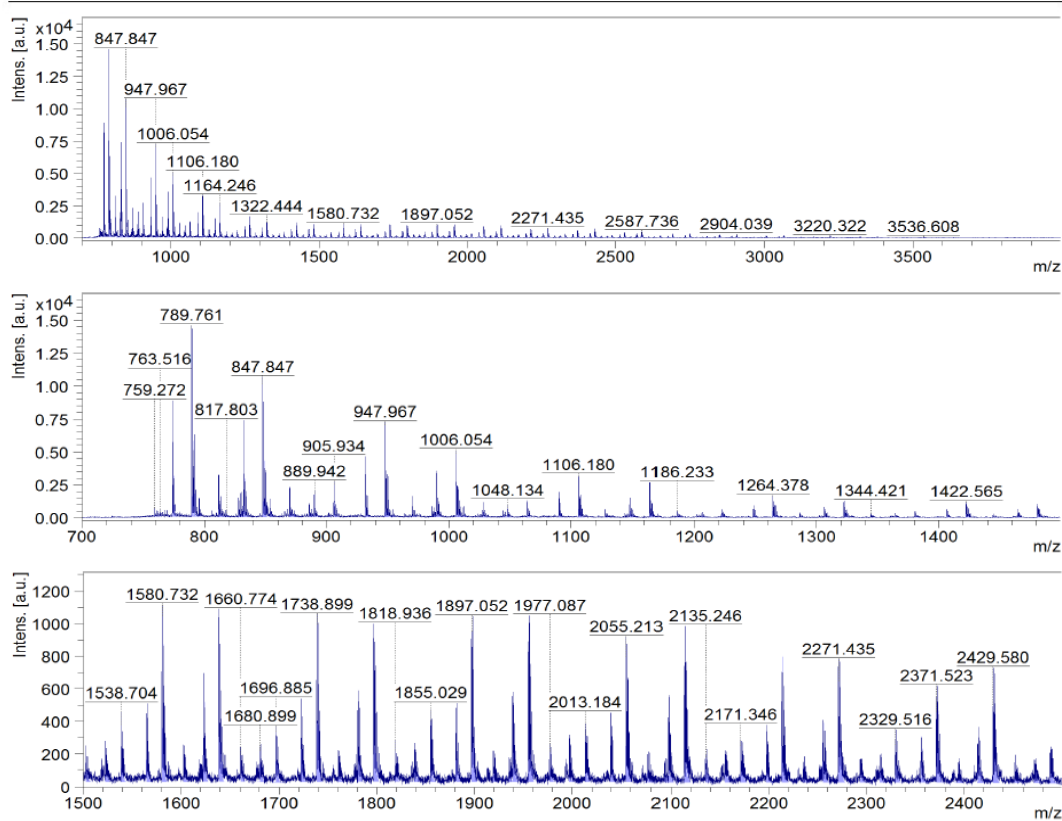


Figura F34 – Análises de MALDI TOF das amostras de 12PPS – Somente Esterificação na proporção 3-2

12PPS - Somente Esterificação 4-3: Teste 1



12PPS - Somente Esterificação 4-3: Teste 2

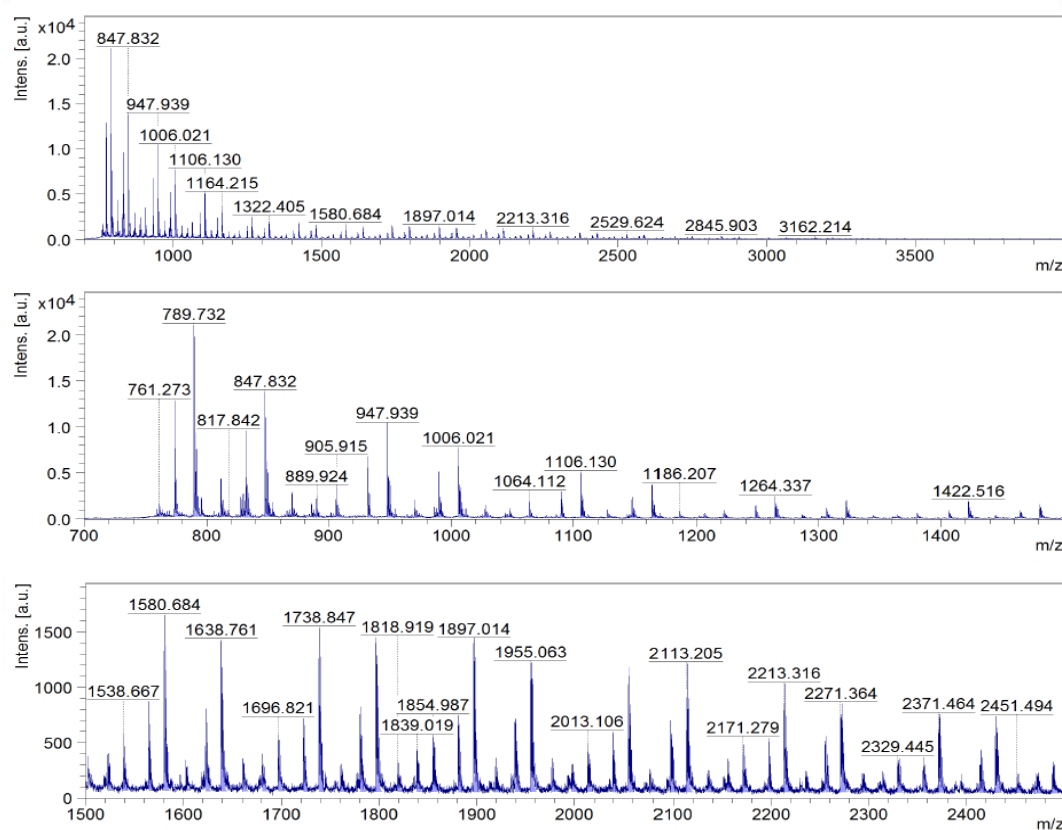
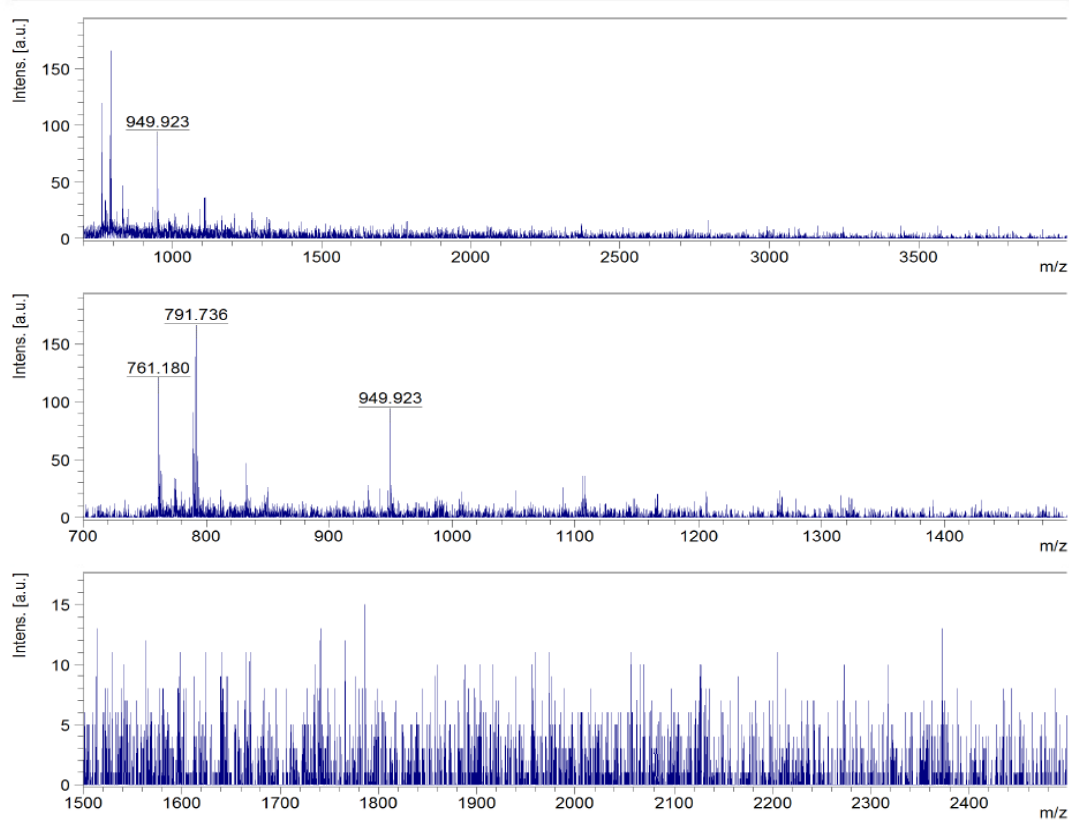


Figura F35 – Análises de MALDI TOF das amostras de 12PPS – Somente Esterificação na proporção 4-3

12PPS - Somente Esterificação 1-1: Teste 1



12PPS - Somente Esterificação 1-1: Teste 2

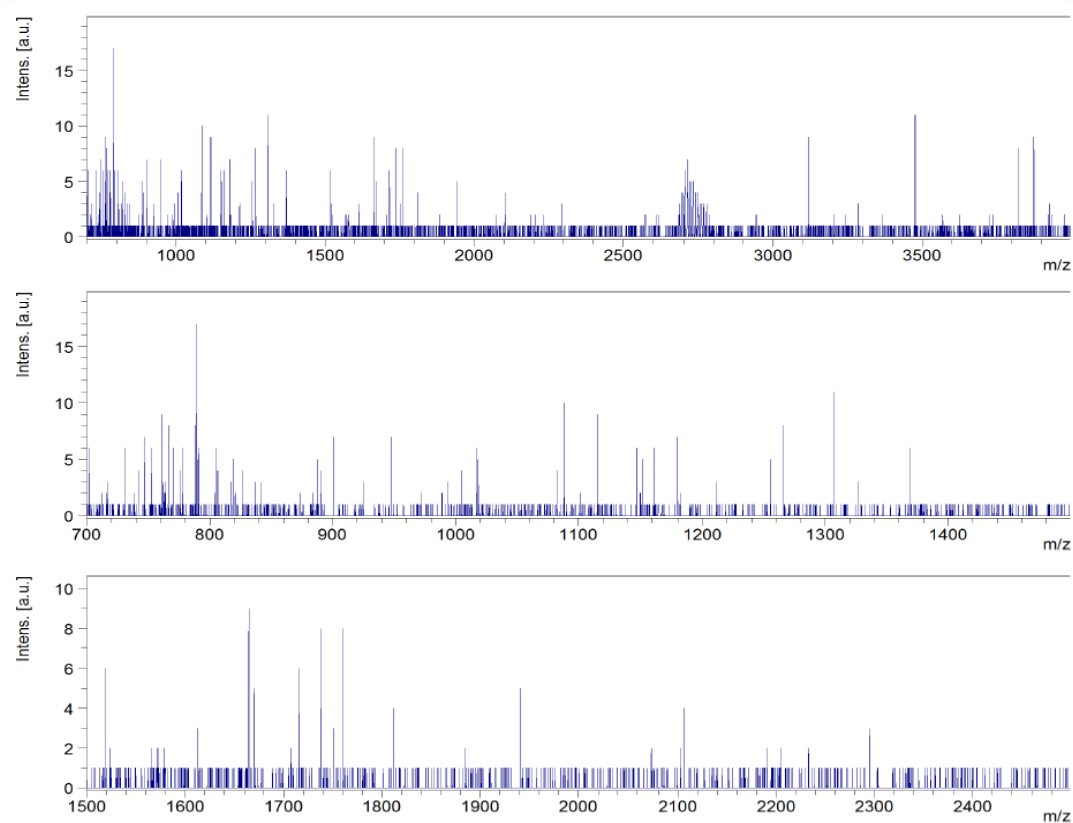
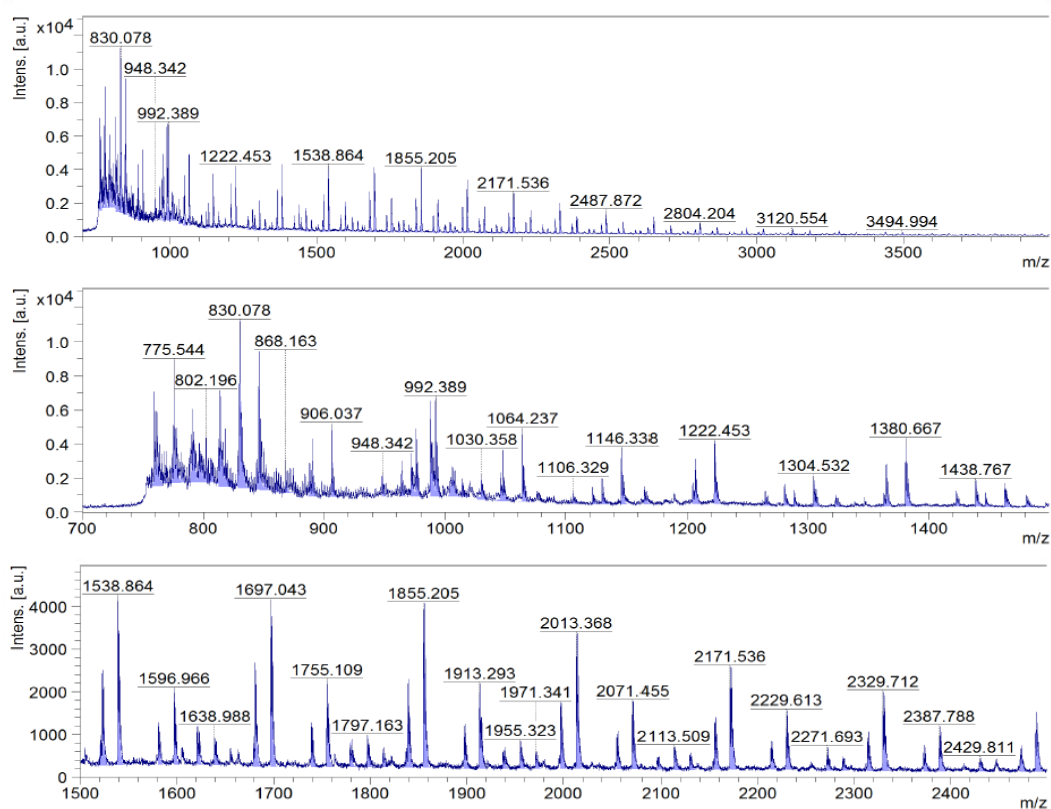


Figura F36 – Análises de MALDI TOF das amostras de 12PPS – Somente Esterificação na proporção 1-1

12PPS - Esterificação e Transesterificação 2-1: Teste 1



12PPS - Esterificação e Transesterificação 2-1: Teste 2

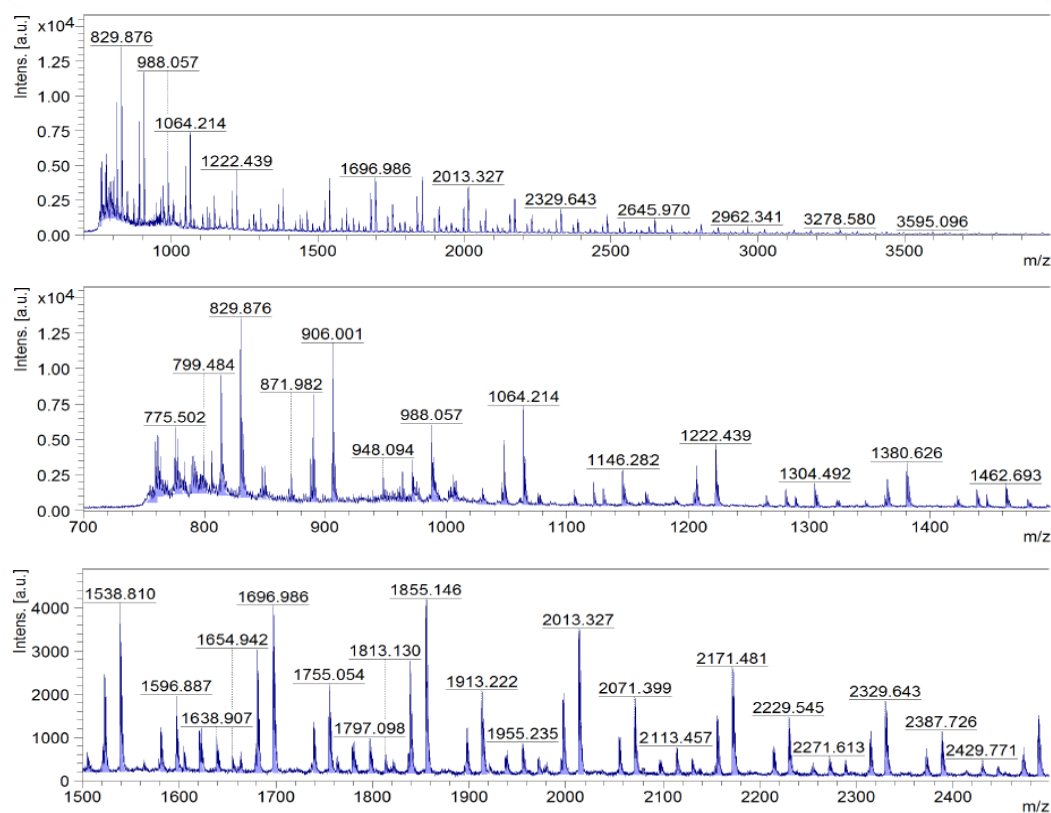
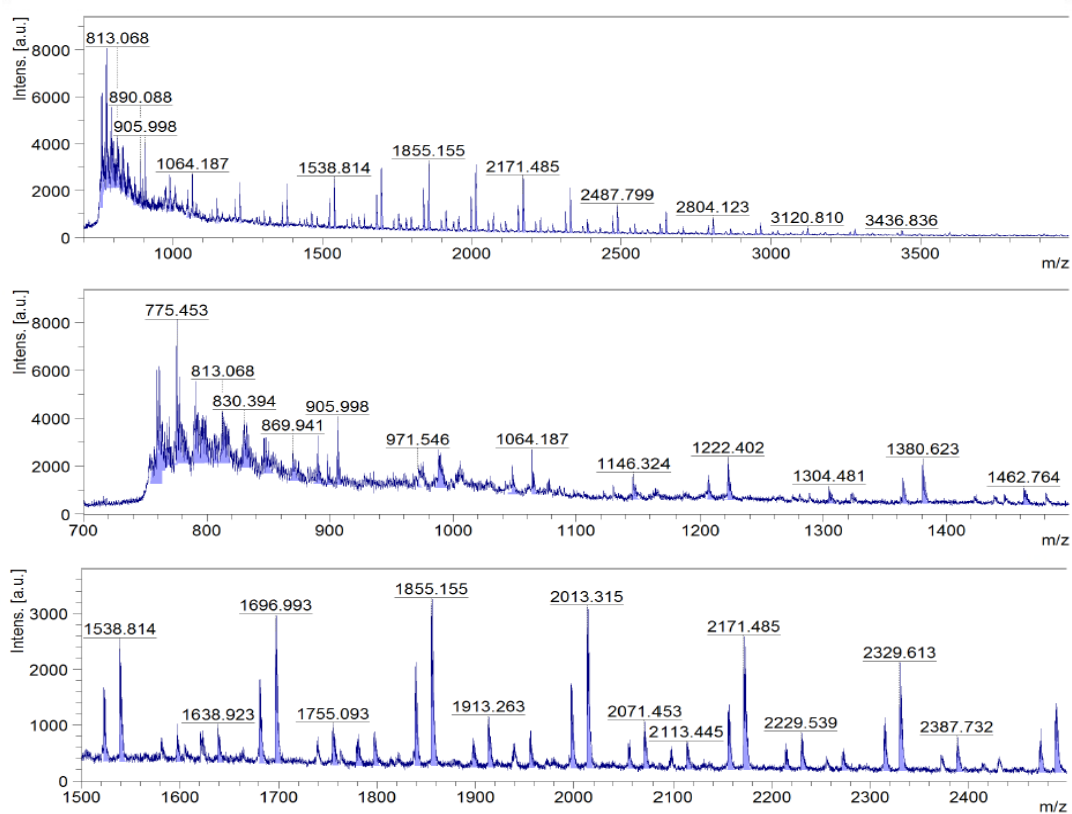


Figura F37 – Análises de MALDI TOF das amostras de 12PPS - Esterificação e Transesterificação na proporção 2-1

12PPS - Esterificação e Transesterificação 3-2: Teste 1



12PPS - Esterificação e Transesterificação 3-2: Teste 2

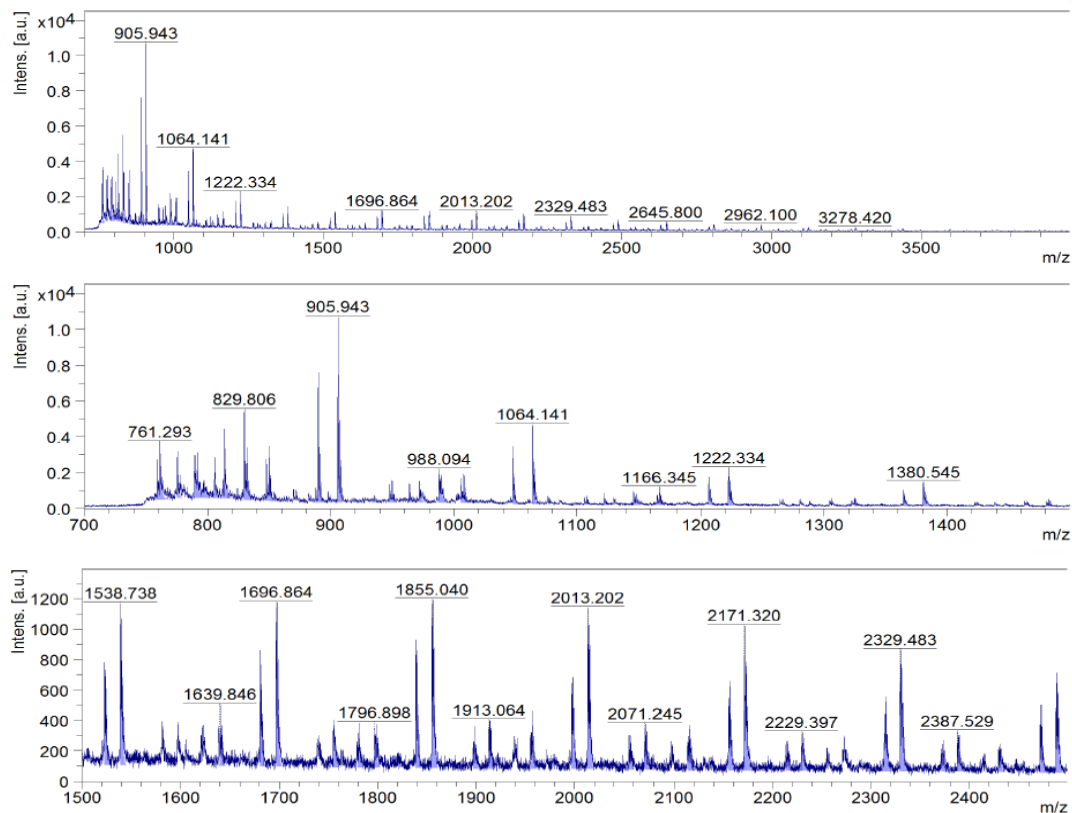
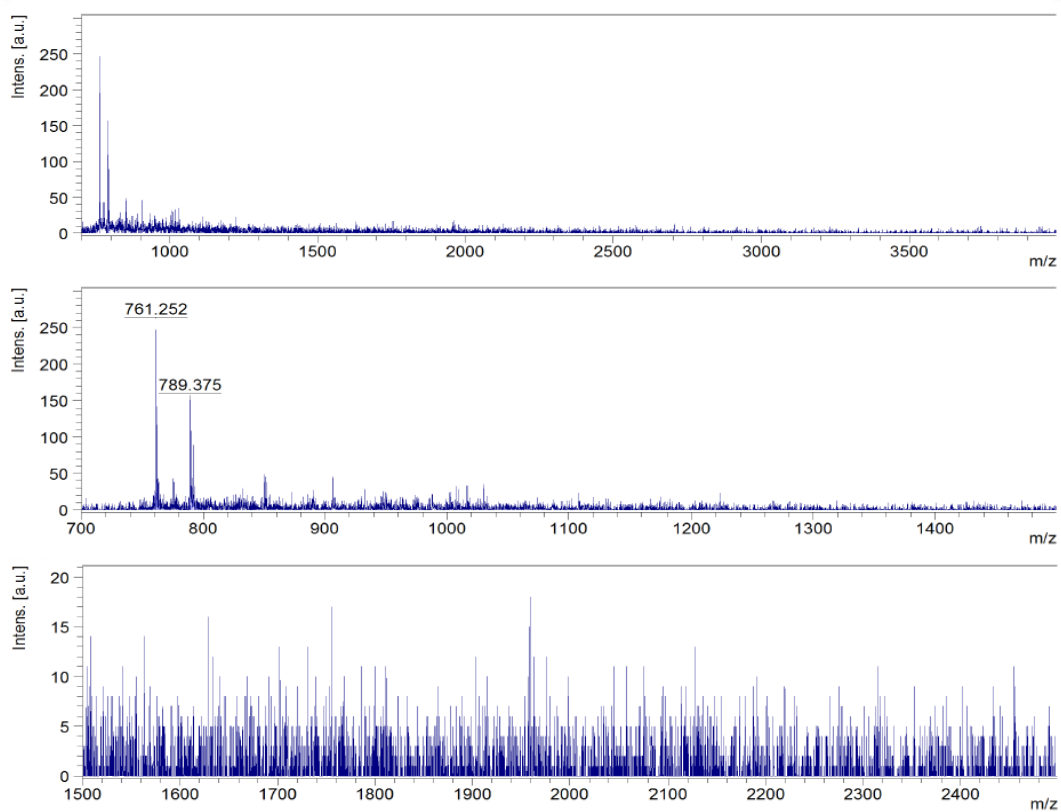


Figura F38 – Análises de MALDI TOF das amostras de 12PPS - Esterificação e Transesterificação na proporção 3-2

12PPS - Esterificação e Transesterificação 4-3: Teste 1



12PPS - Esterificação e Transesterificação 4-3: Teste 2

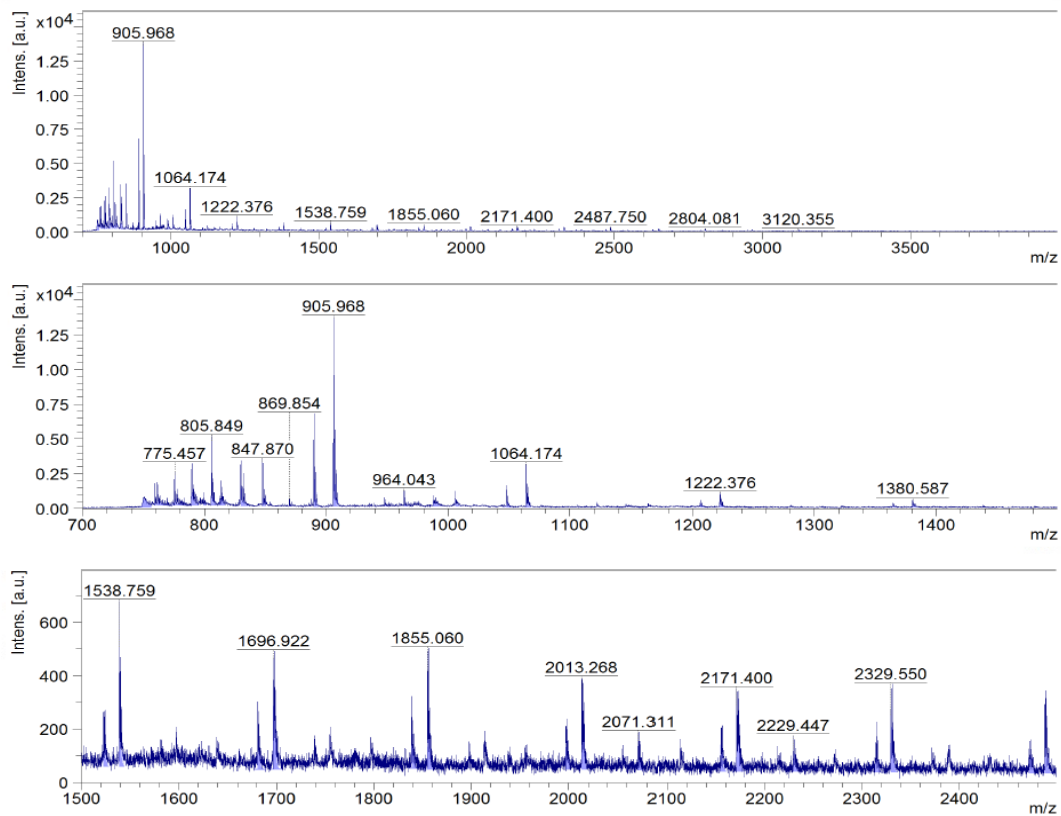
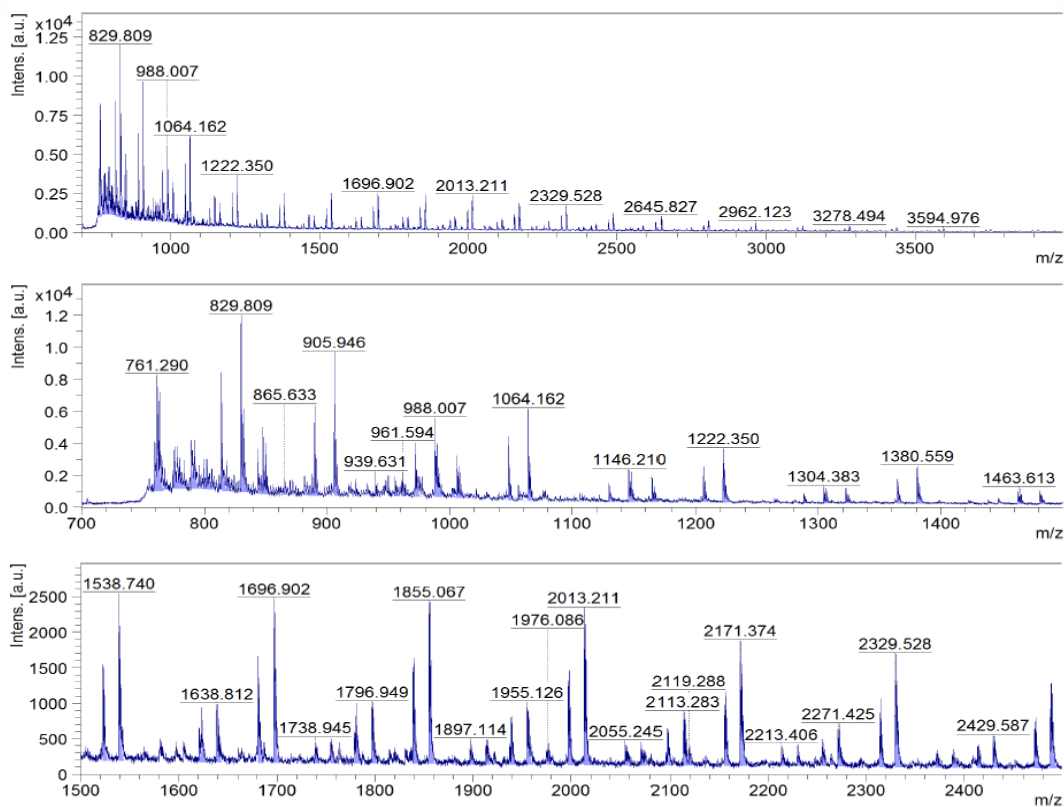


Figura F39 – Análises de MALDI TOF das amostras de 12PPS - Esterificação e Transesterificação na proporção 4-3

12PPS - Esterificação e Transesterificação 1-1: Teste 1



12PPS - Esterificação e Transesterificação 1-1: Teste 2

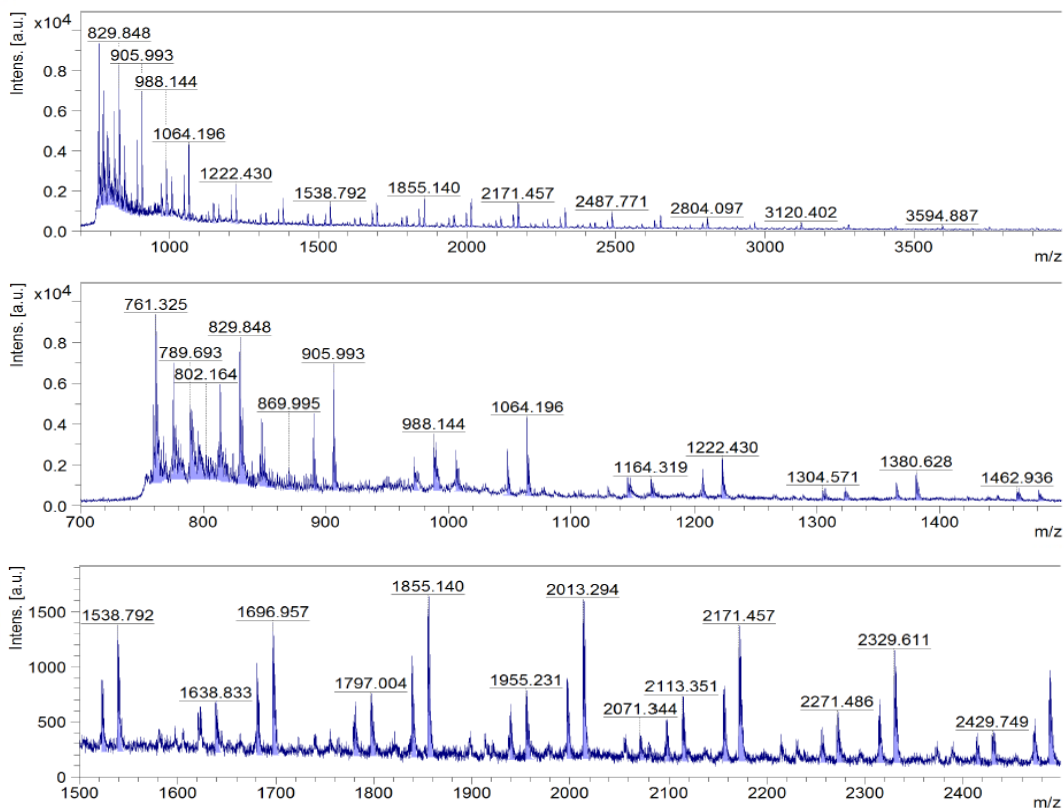
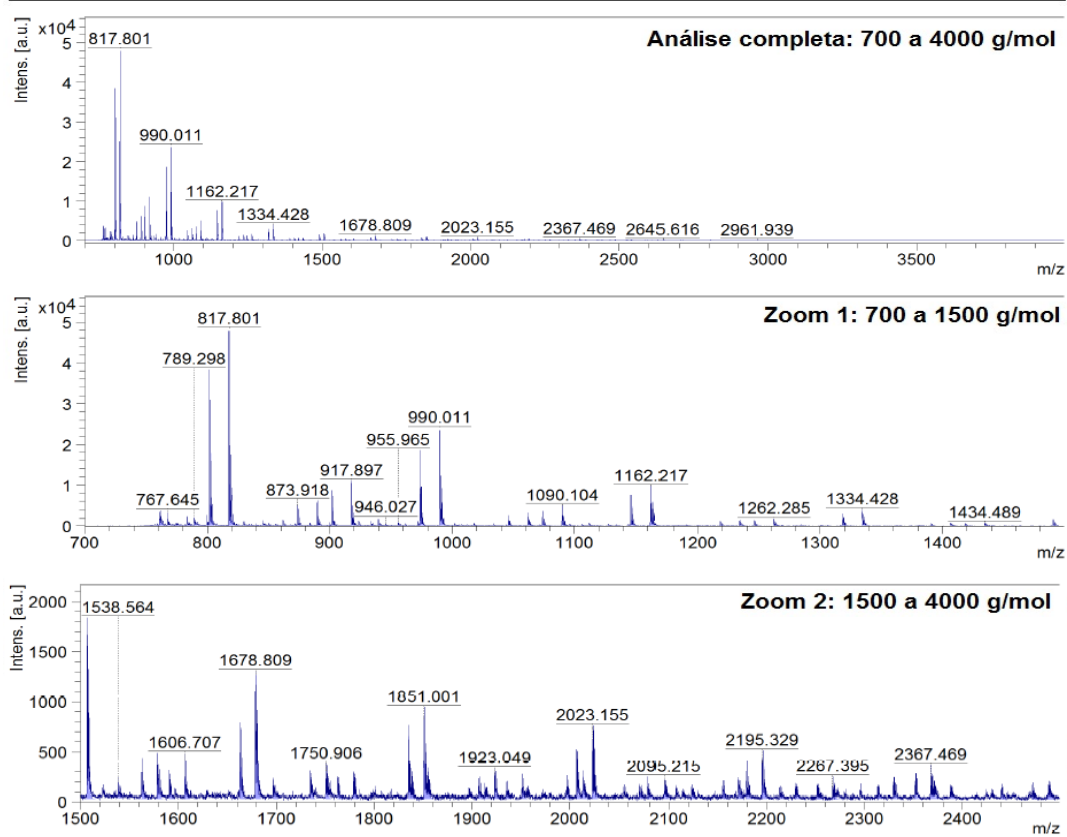


Figura F40 – Análises de MALDI TOF das amostras de 12PPS - Esterificação e Transesterificação na proporção 1-1

12PBS - Somente Esterificação 2-1: Teste 1



12PBS - Somente Esterificação 2-1: Teste 2

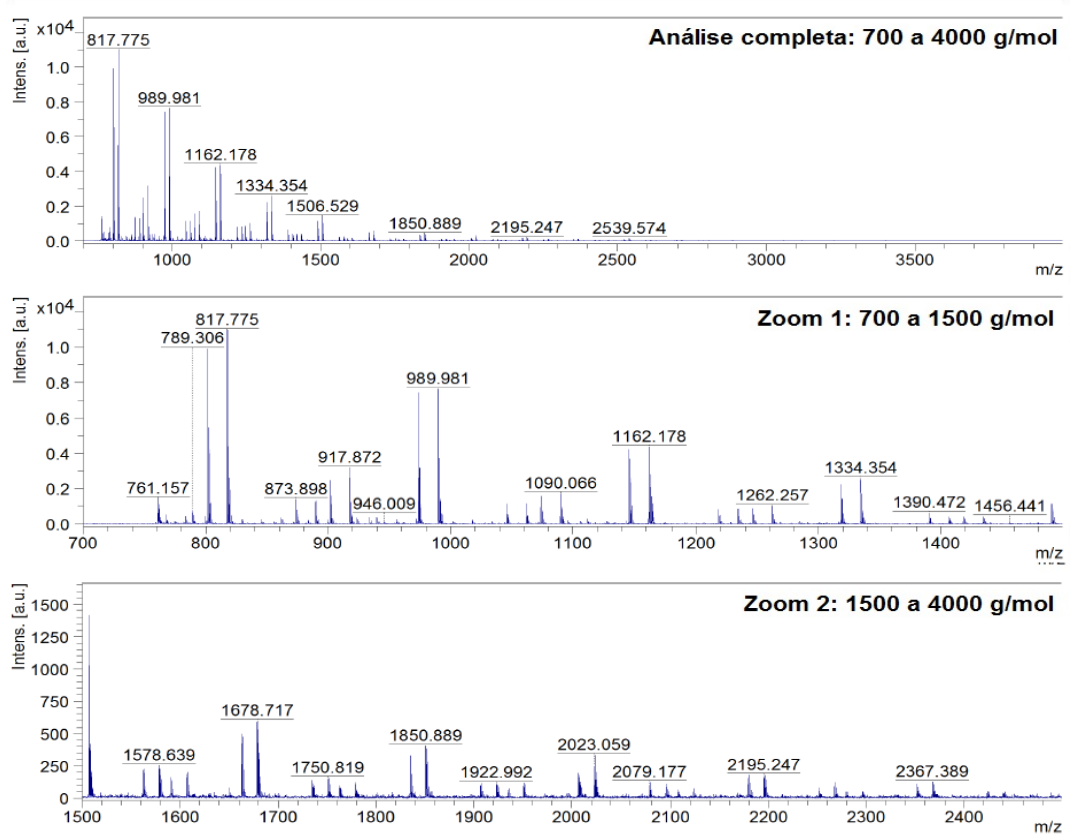
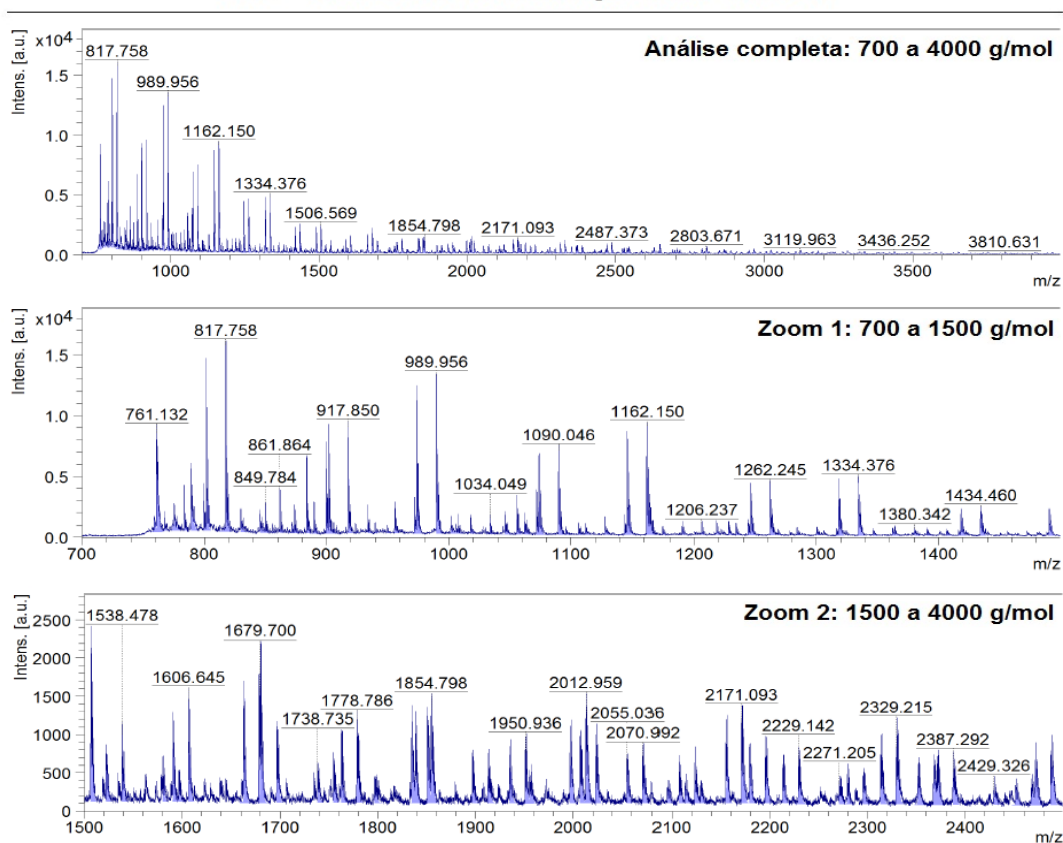


Figura F41 – Análises de MALDI TOF das amostras de 12PBS – Somente Esterificação na proporção 2-1

12PBS - Somente Esterificação 3-2: Teste 1



12PBS - Somente Esterificação 3-2: Teste 2

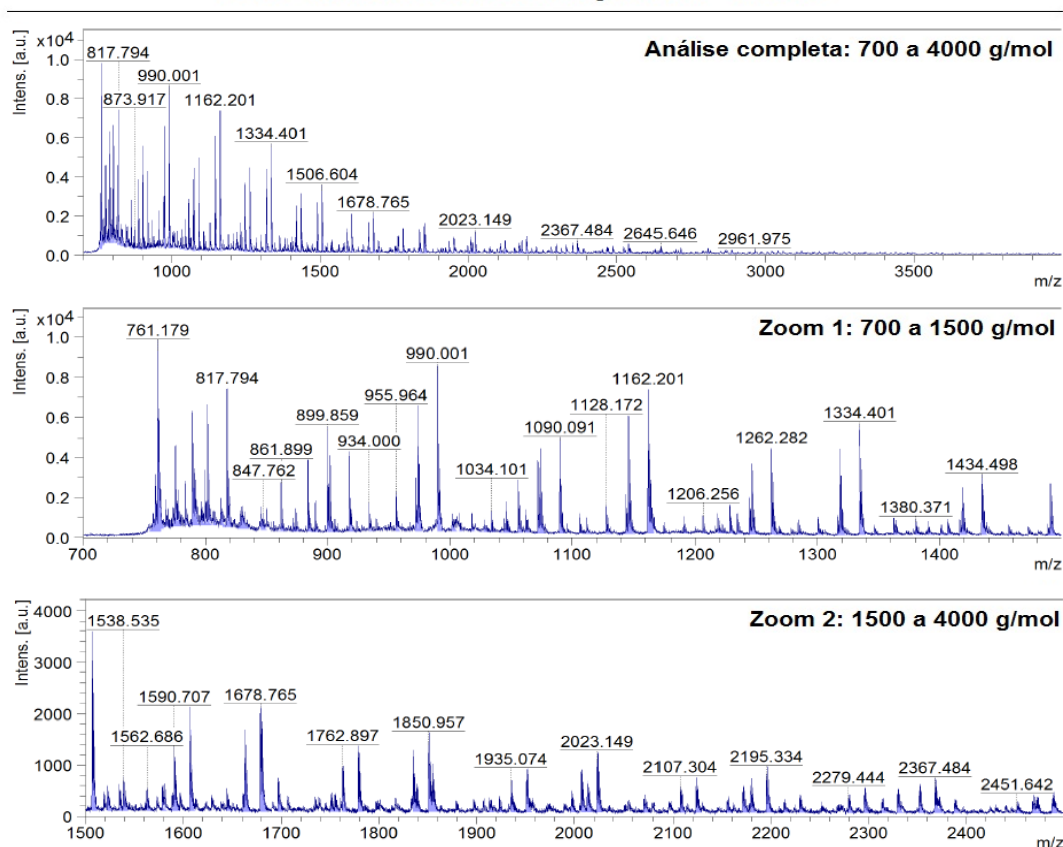
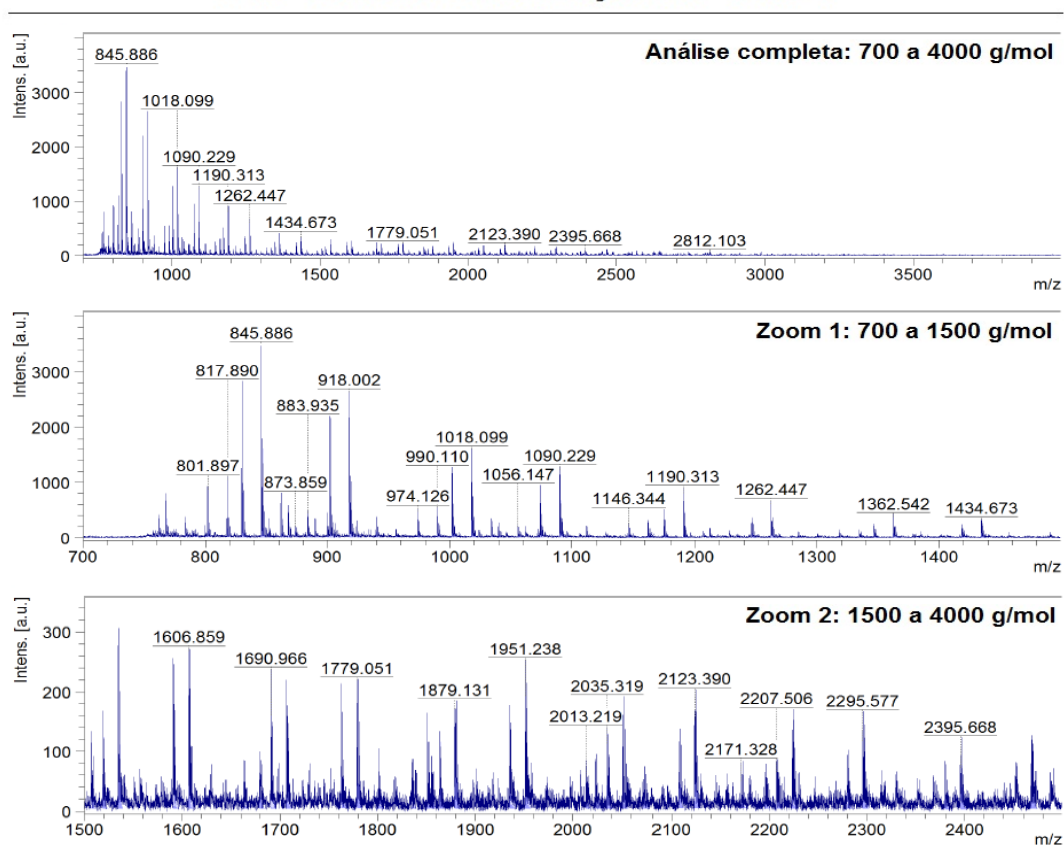


Figura F42 – Análises de MALDI TOF das amostras de 12PBS – Somente Esterificação na proporção 3-2

12PBS - Somente Esterificação 4-3: Teste 1



12PBS - Somente Esterificação 4-3: Teste 2

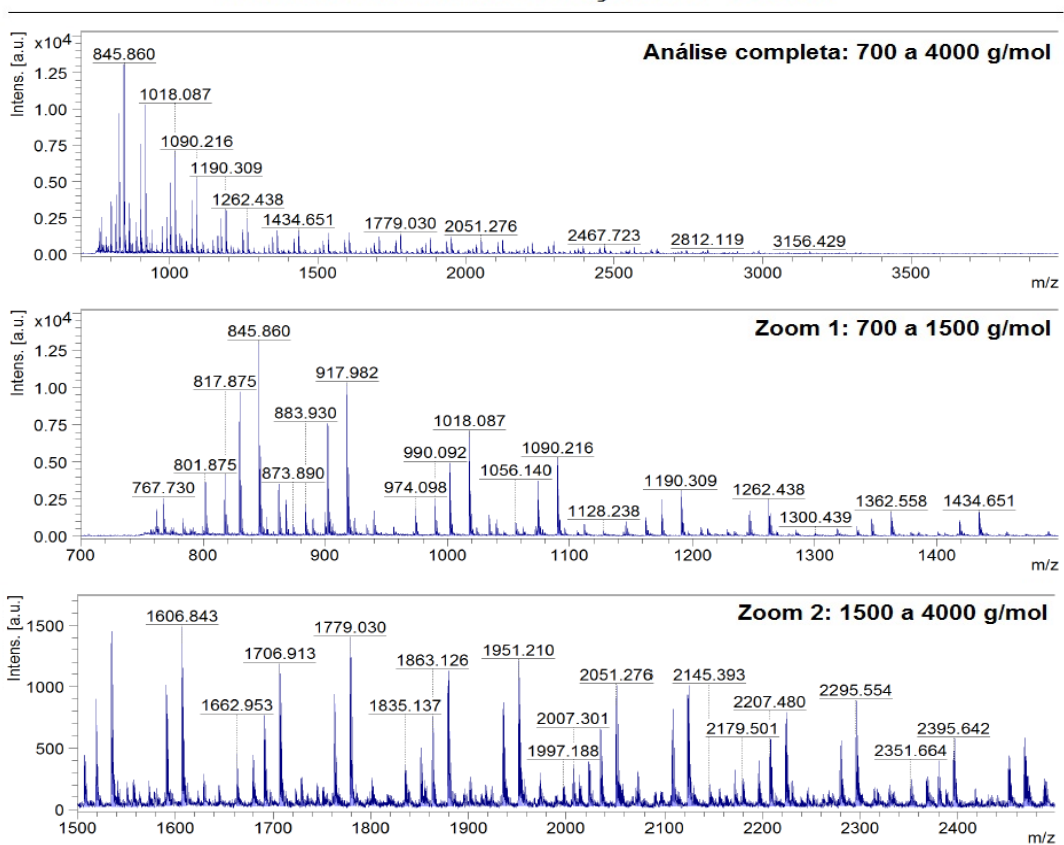
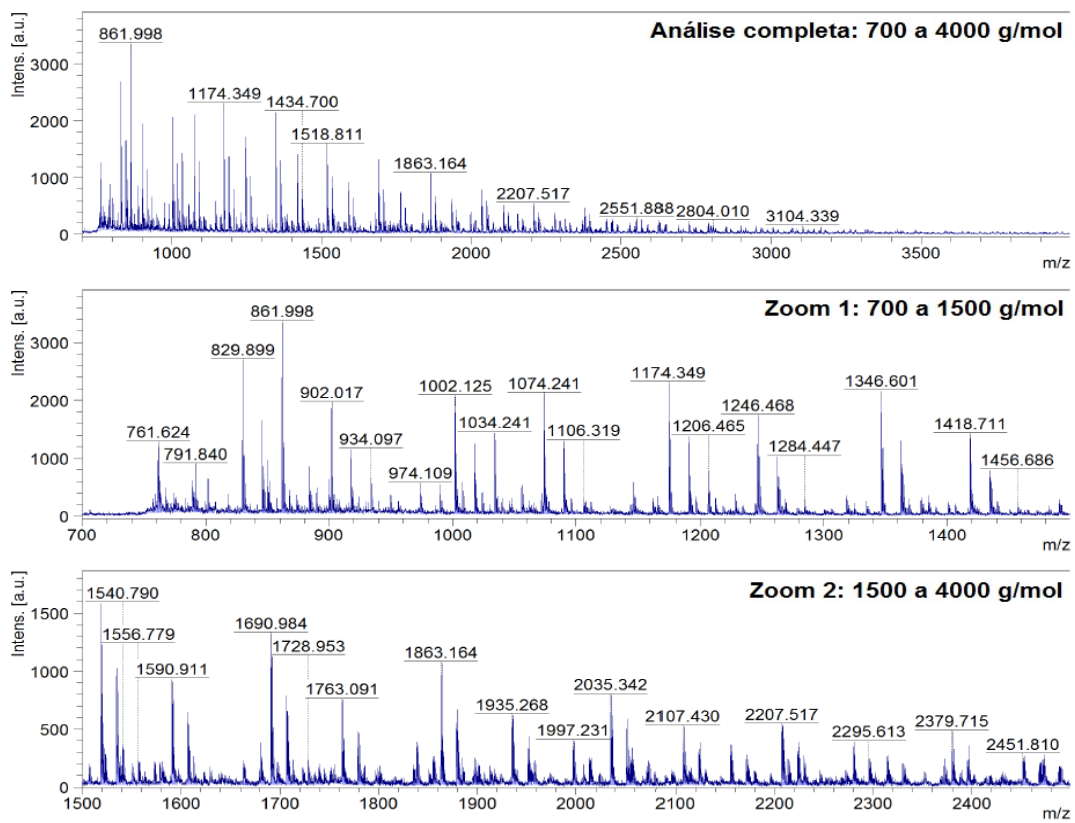


Figura F43 – Análises de MALDI TOF das amostras de 12PBS – Somente Esterificação na proporção 4-3

12PBS - Somente Esterificação 1-1: Teste 1



12PBS - Somente Esterificação 1-1: Teste 2

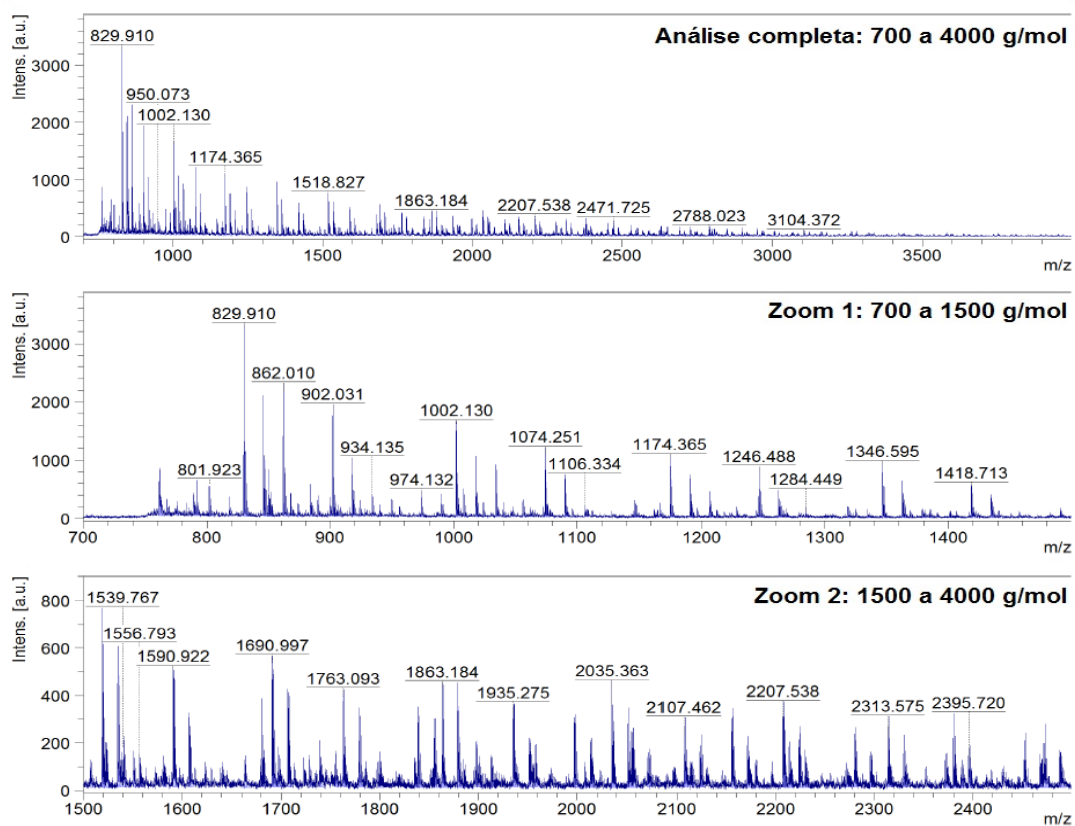
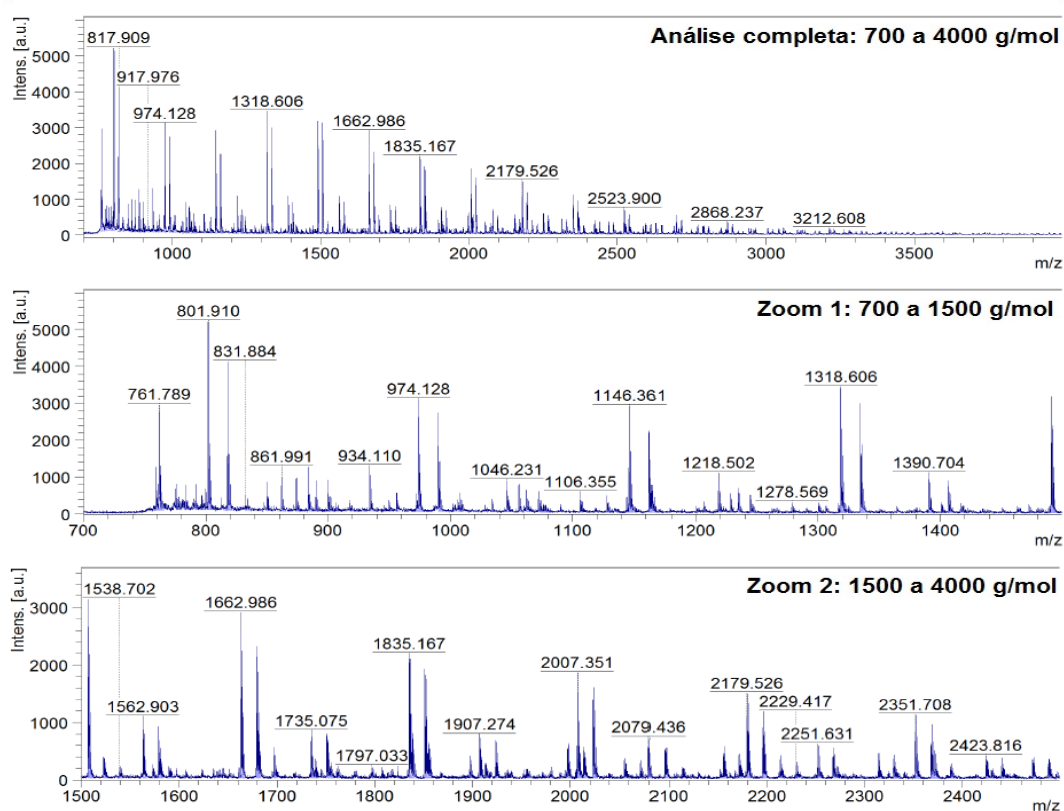


Figura F44 – Análises de MALDI TOF das amostras de 12PBS – Somente Esterificação na proporção 1-1

12PBS - Esterificação e Transesterificação 2-1: Teste 1



12PBS - Esterificação e Transesterificação 2-1: Teste 2

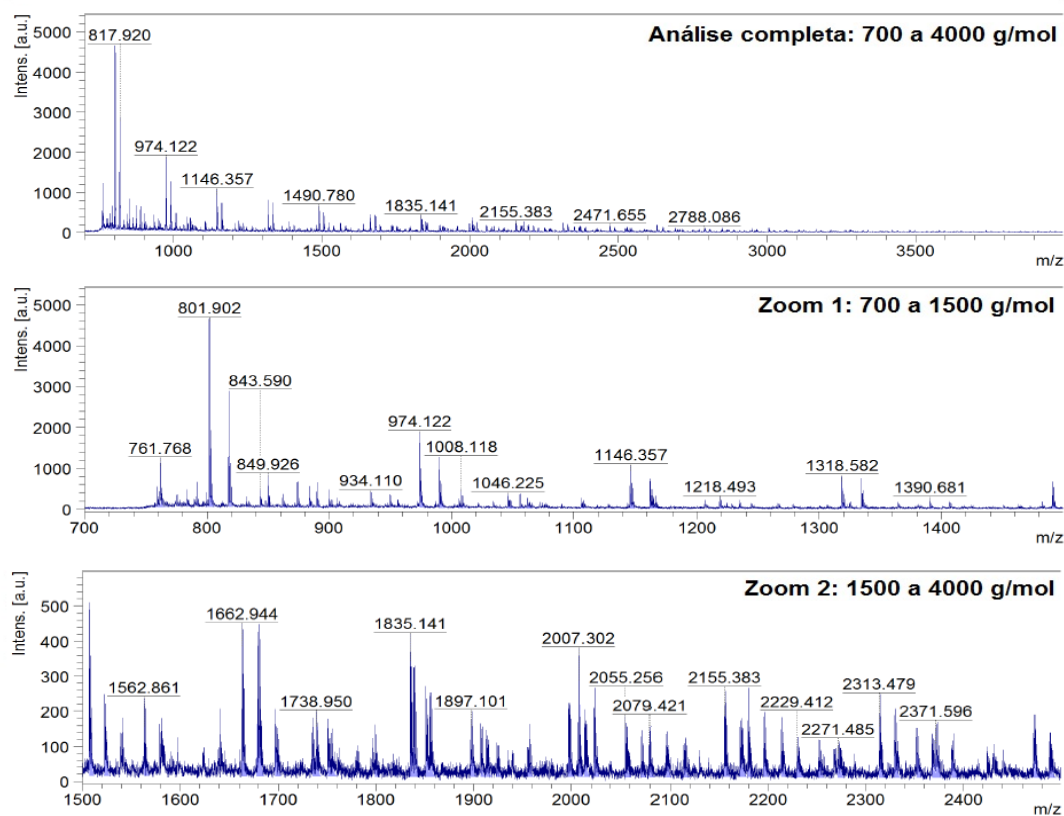
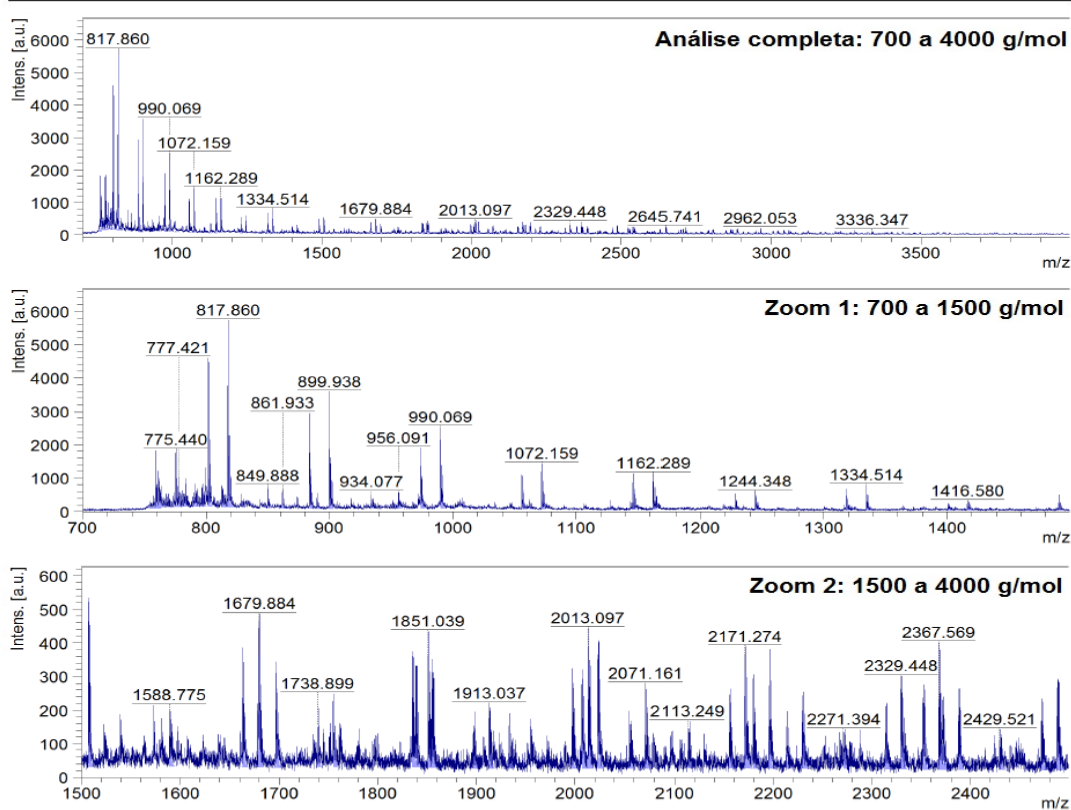


Figura F45 – Análises de MALDI TOF das amostras de 12PBS - Esterificação e Transesterificação na proporção 2-1

12PBS - Esterificação e Transesterificação 3-2: Teste 1



12PBS - Esterificação e Transesterificação 3-2: Teste 2

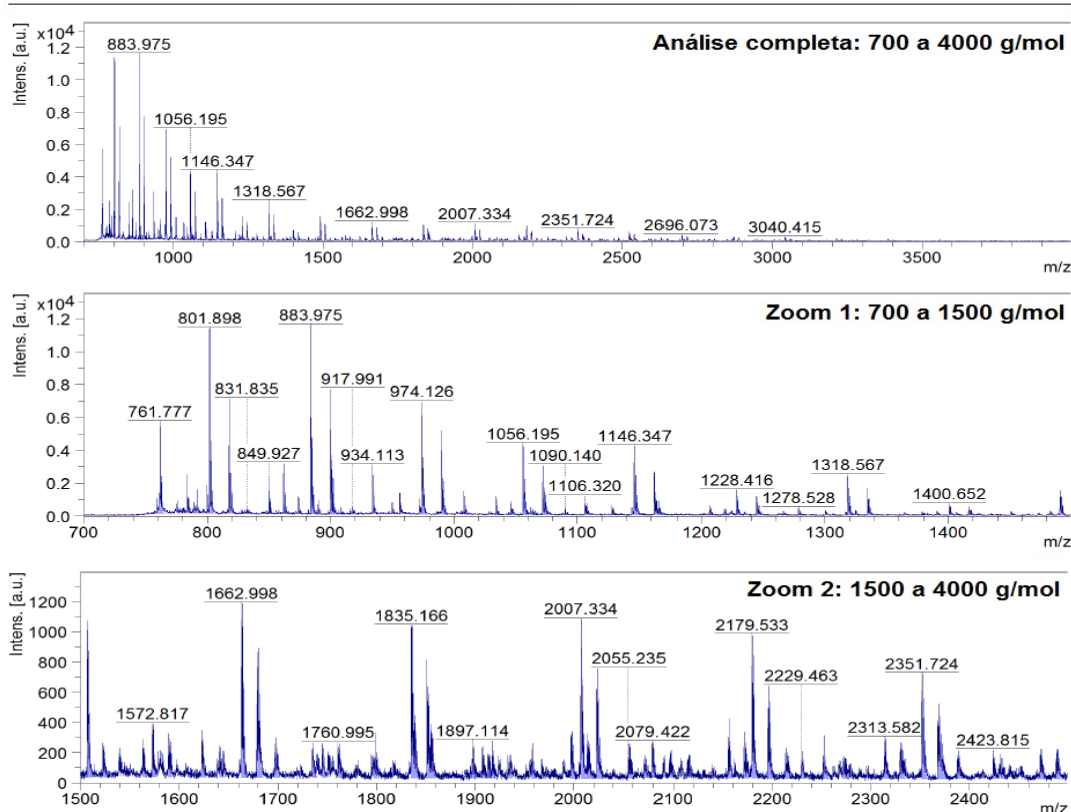
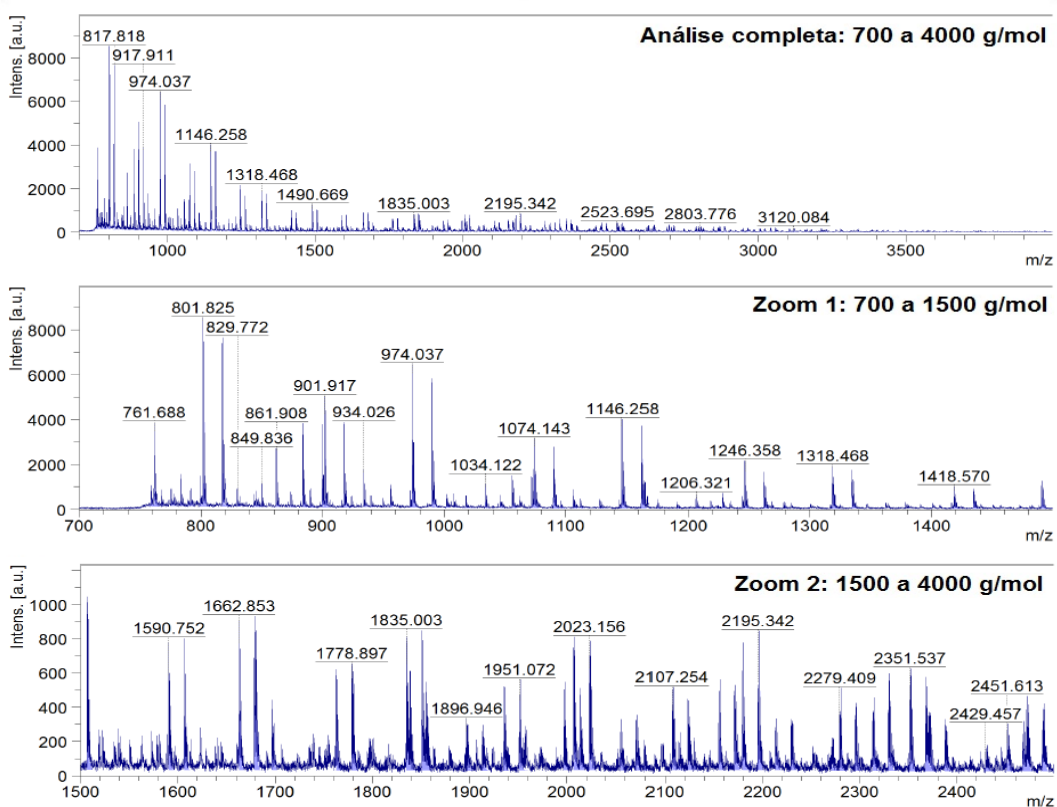


Figura F46 – Análises de MALDI TOF das amostras de 12PBS - Esterificação e Transesterificação na proporção 3-2

12PBS - Esterificação e Transesterificação 4-3: Teste 1



12PBS - Esterificação e Transesterificação 4-3: Teste 2

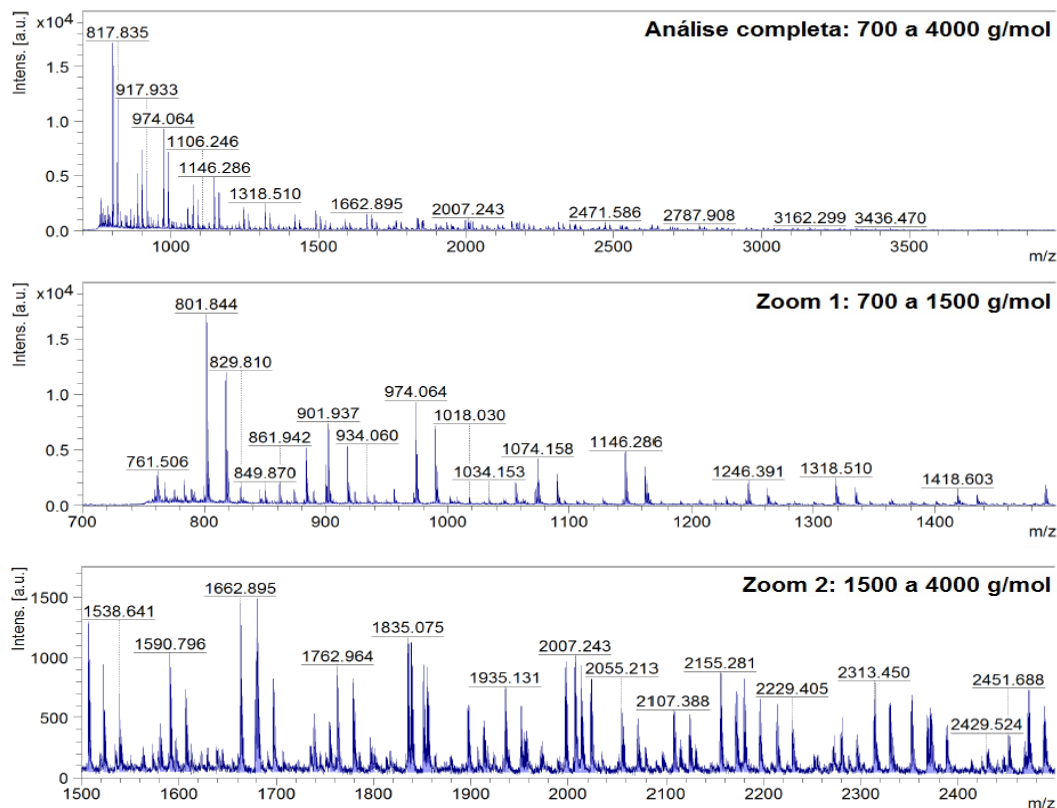
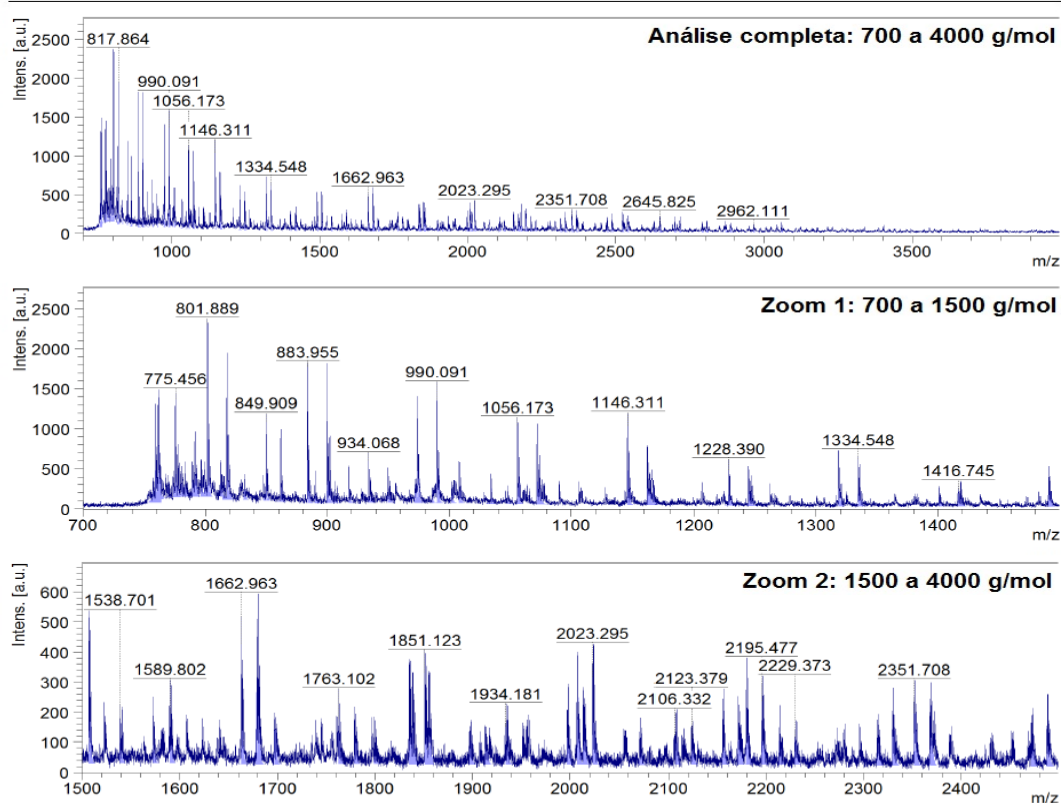


Figura F47 – Análises de MALDI TOF das amostras de 12PBS - Esterificação e Transesterificação na proporção 4-3

12PBS - Esterificação e Transesterificação 1-1: Teste 1



12PBS - Esterificação e Transesterificação 1-1: Teste 2

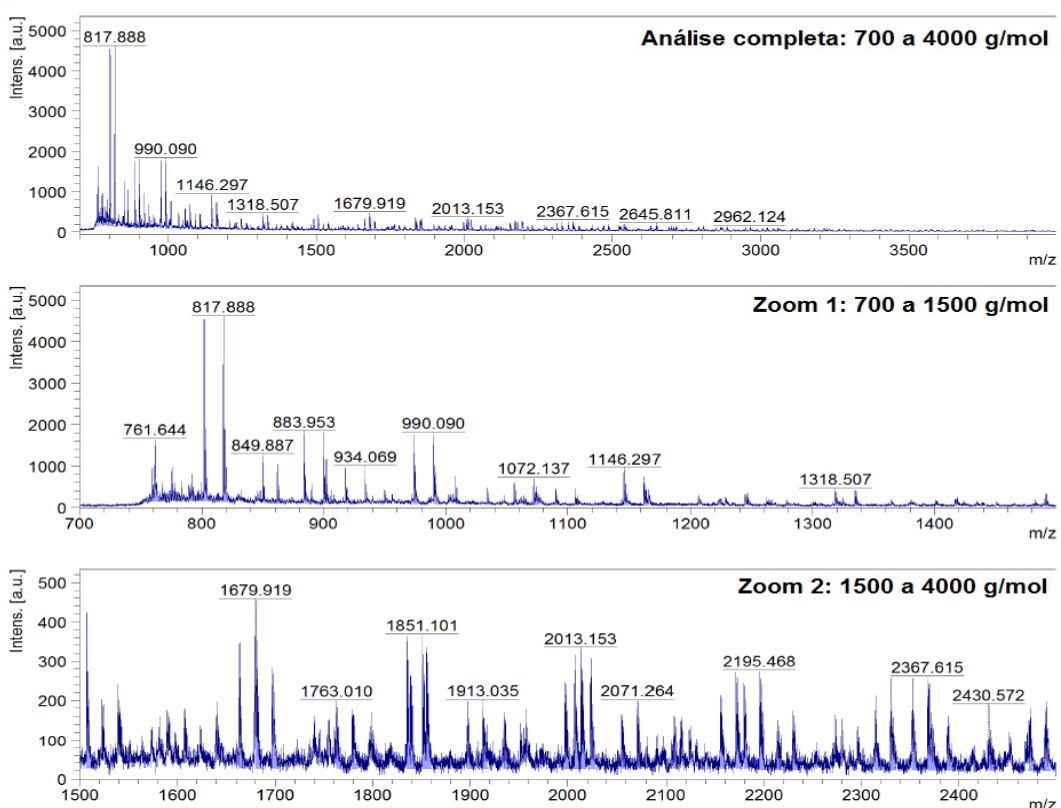
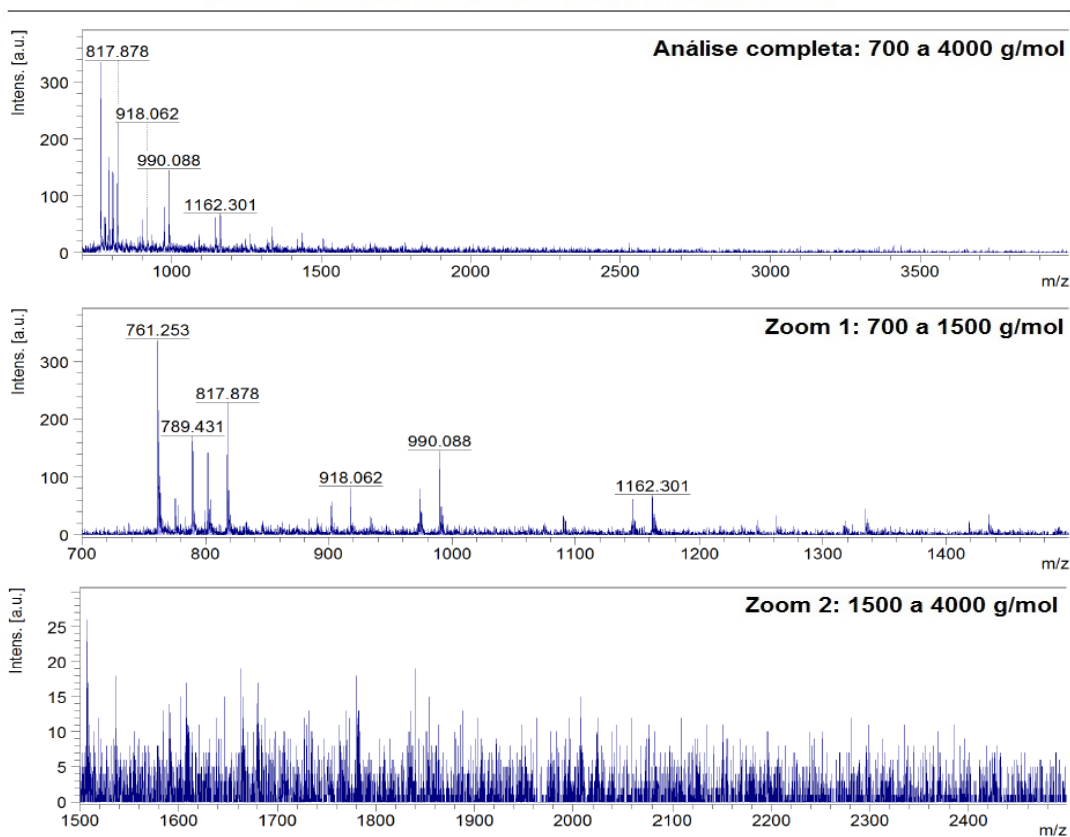


Figura F48 – Análises de MALDI TOF das amostras de 12PBS - Esterificação e Transesterificação na proporção 1-1

13PBS - Somente Esterificação 2-1: Teste 1



13PBS - Somente Esterificação 2-1: Teste 2

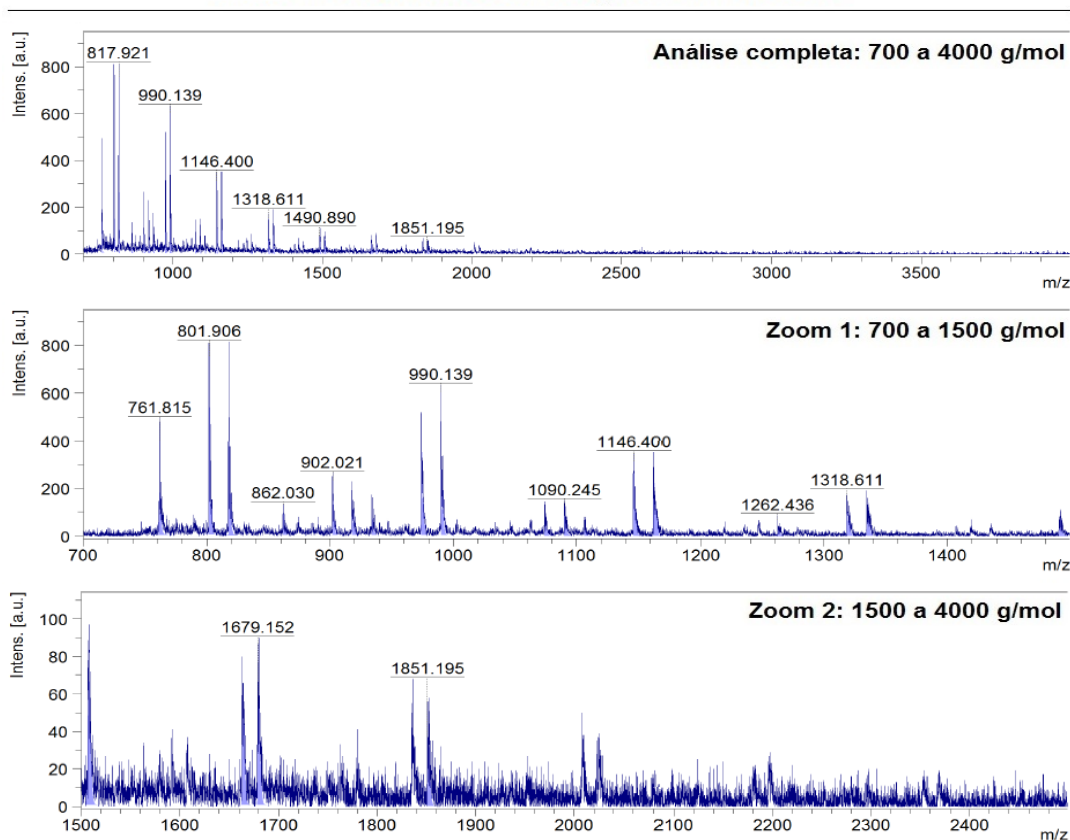
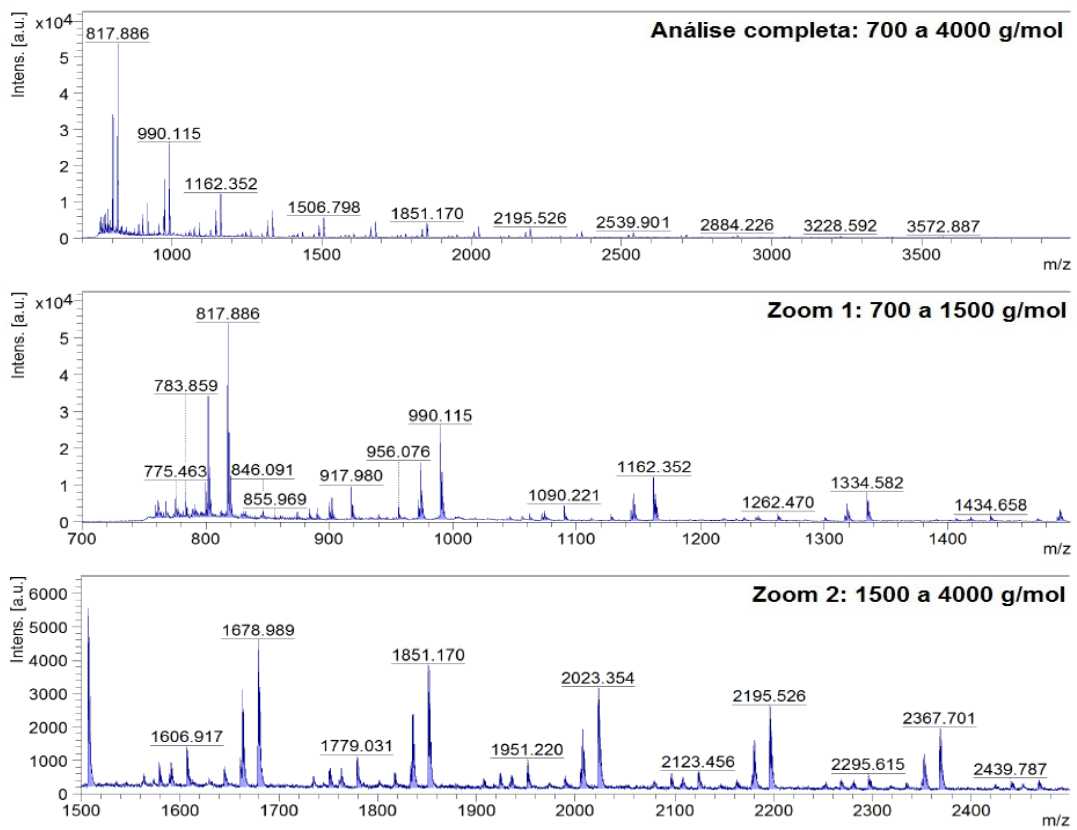


Figura F49 – Análises de MALDI TOF das amostras de 13PBS – Somente Esterificação na proporção 2-1

13PBS - Somente Esterificação 3-2: Teste 1



13PBS - Somente Esterificação 3-2: Teste 2

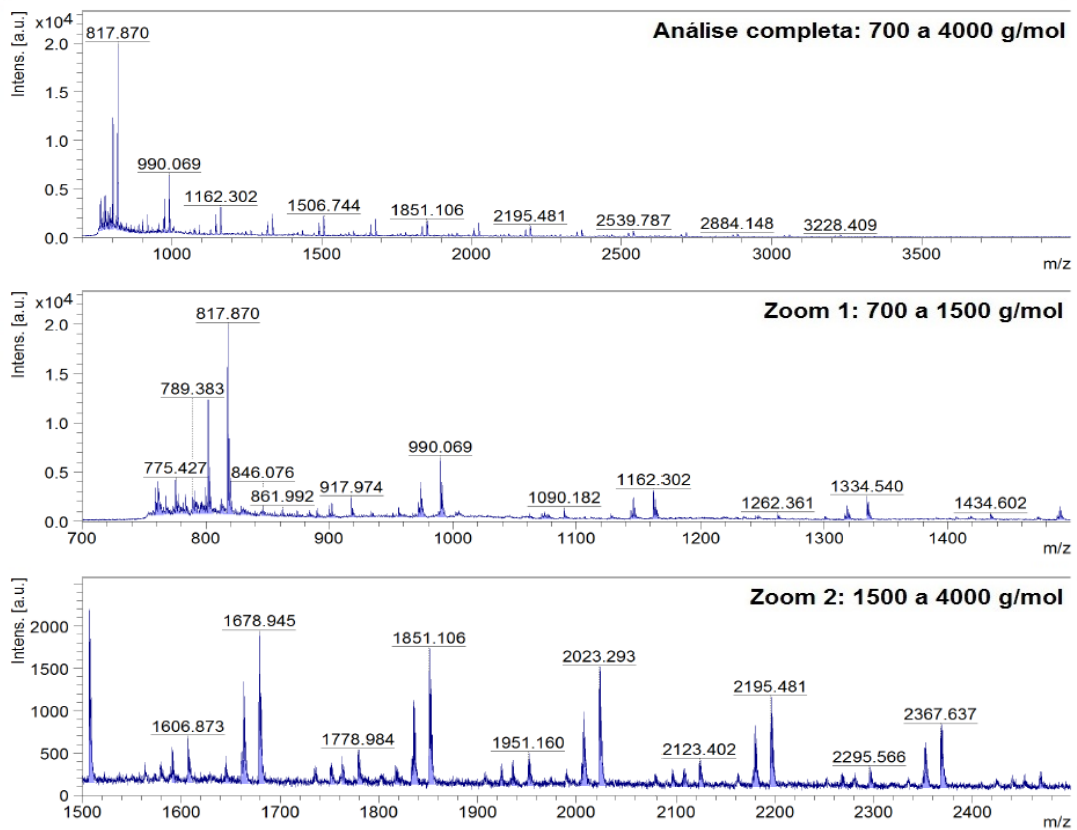
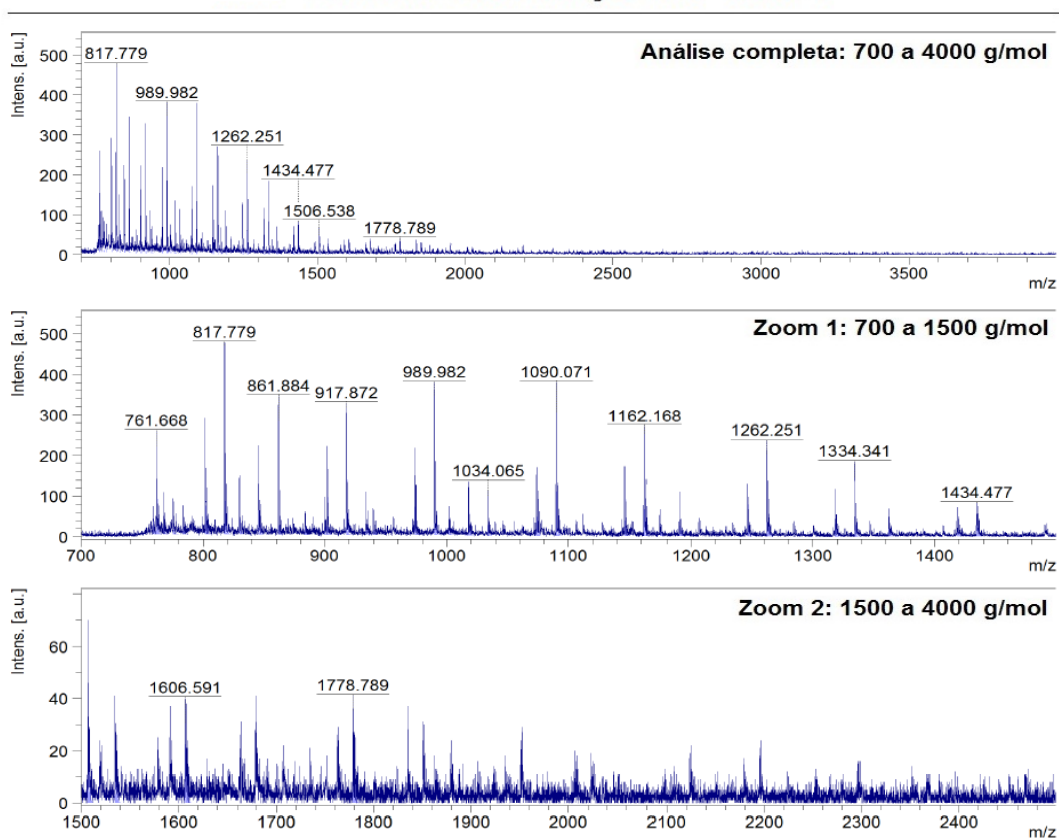


Figura F50 – Análises de MALDI TOF das amostras de 13PBS – Somente Esterificação na proporção 3-2

13PBS - Somente Esterificação 4-3: Teste 1



13PBS - Somente Esterificação 4-3: Teste 2

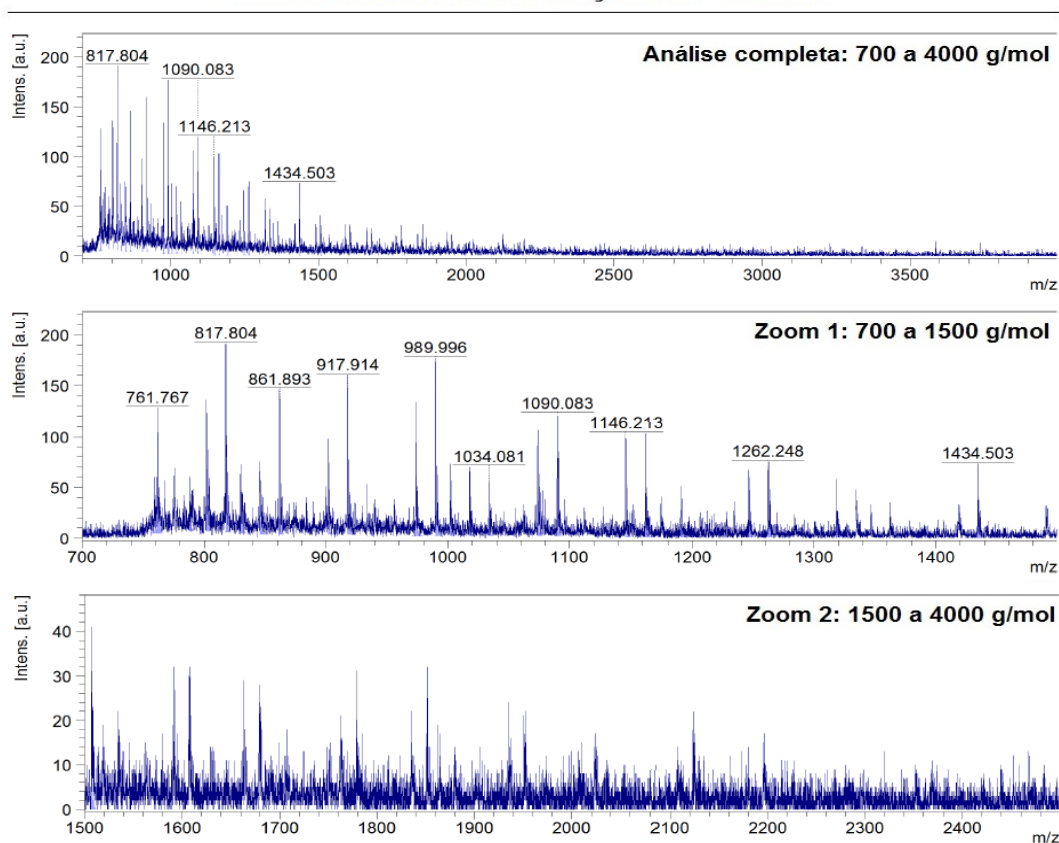
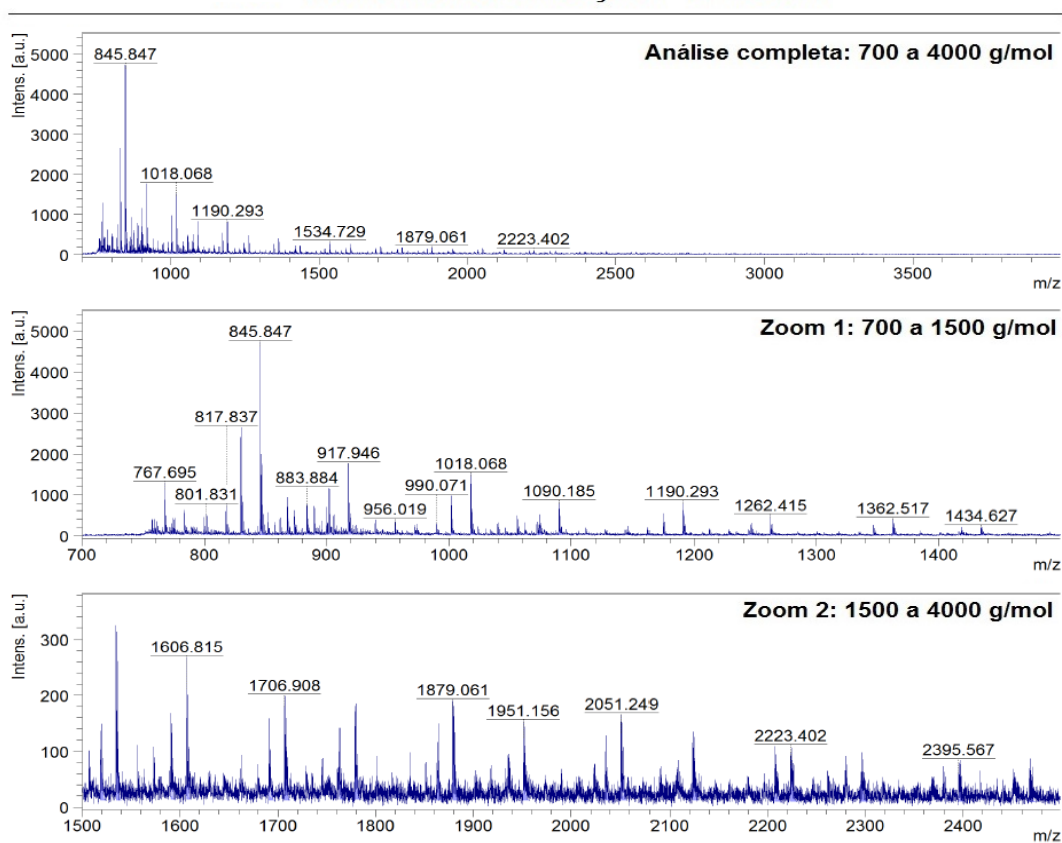


Figura F51 – Análises de MALDI TOF das amostras de 13PBS – Somente Esterificação na proporção 4-3

13PBS - Somente Esterificação 1-1: Teste 1



13PBS - Somente Esterificação 1-1: Teste 2

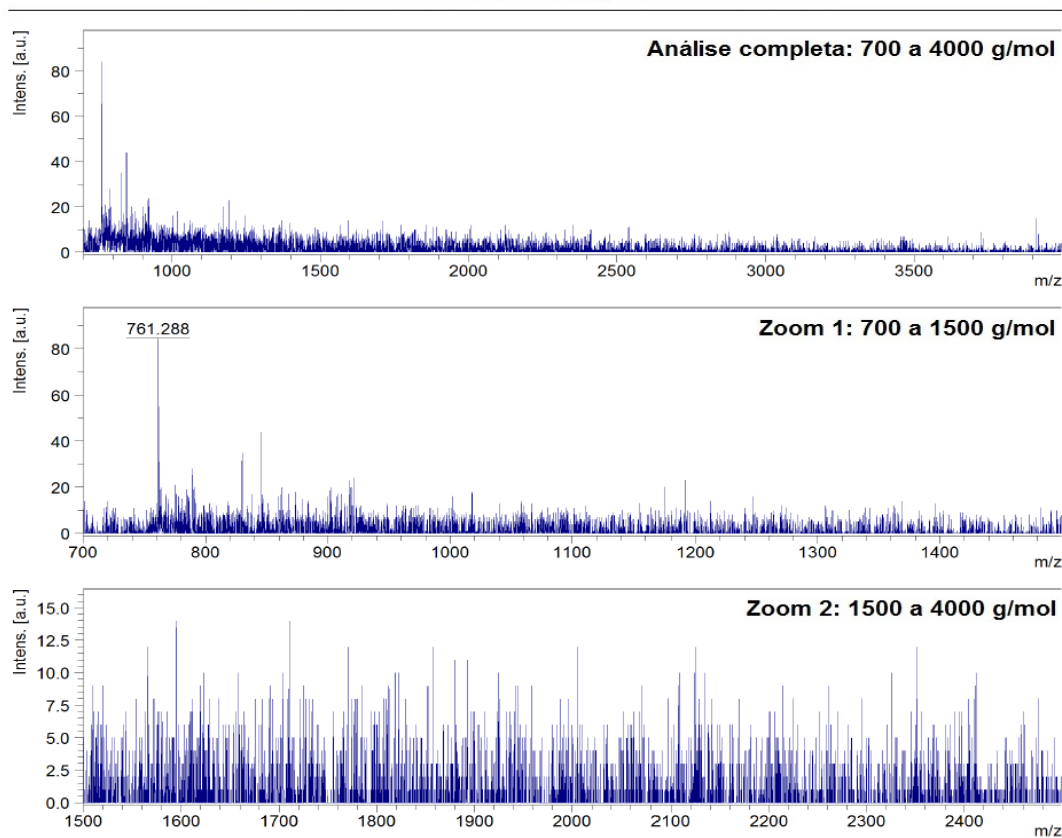
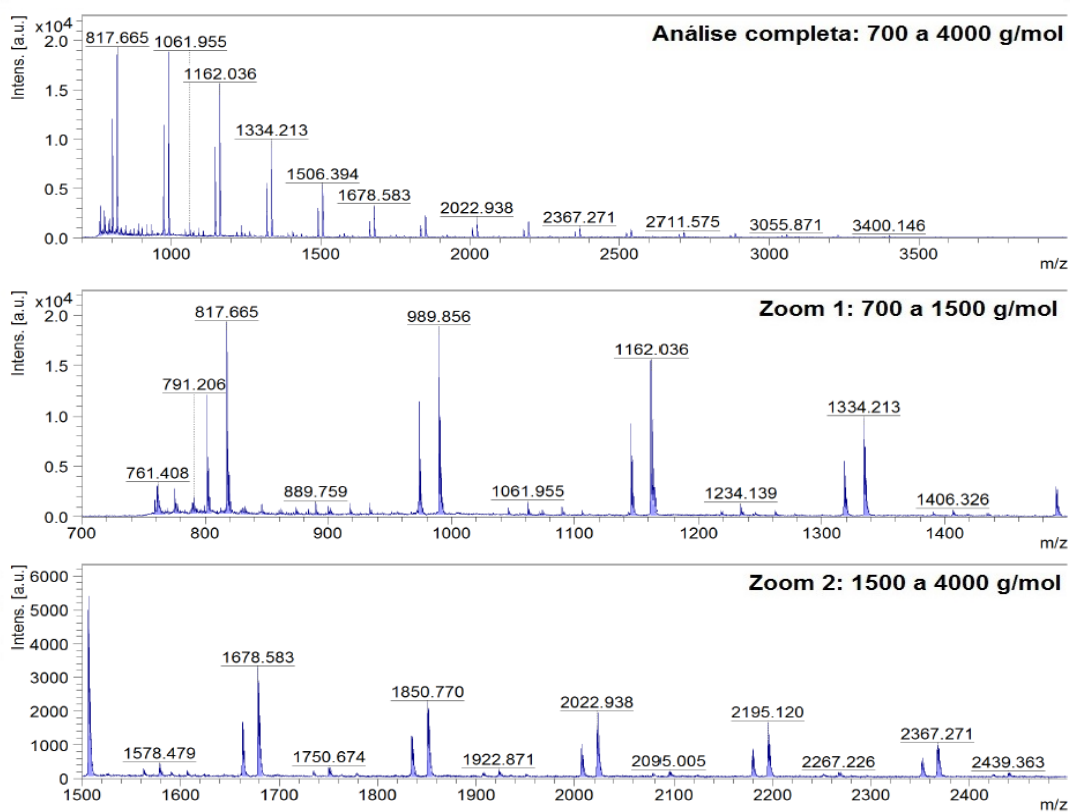


Figura F52 – Análises de MALDI TOF das amostras de 13PBS – Somente Esterificação na proporção 1-1

13PBS - Esterificação e Transesterificação 2-1: Teste 1



13PBS - Esterificação e Transesterificação 2-1: Teste 2

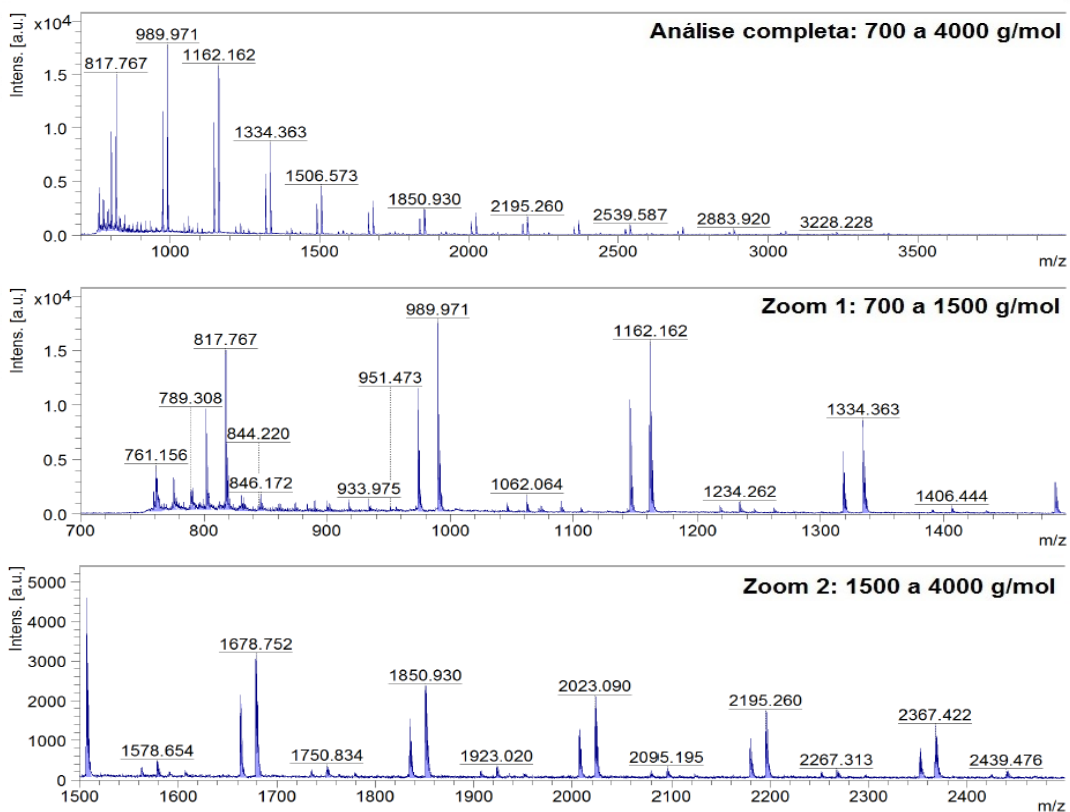
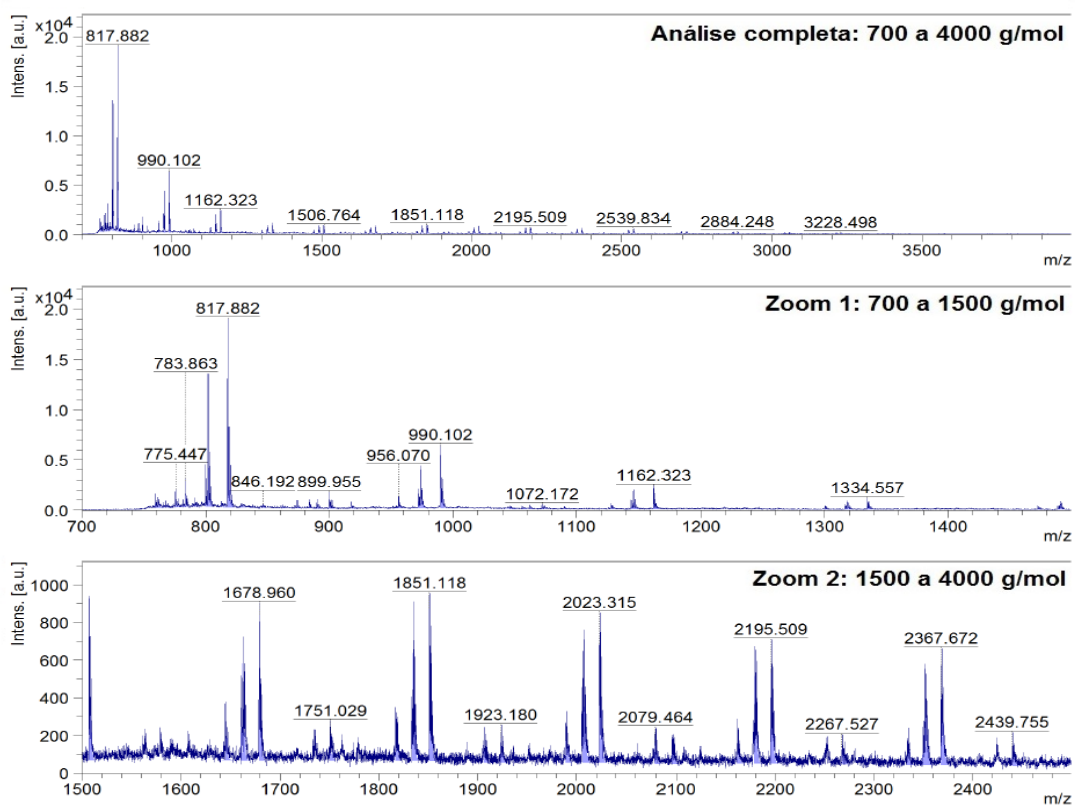


Figura F53 – Análises de MALDI TOF das amostras de 13PBS - Esterificação e Transesterificação na proporção 2-1

13PBS - Esterificação e Transesterificação 3-2: Teste 1



13PBS - Esterificação e Transesterificação 3-2: Teste 2

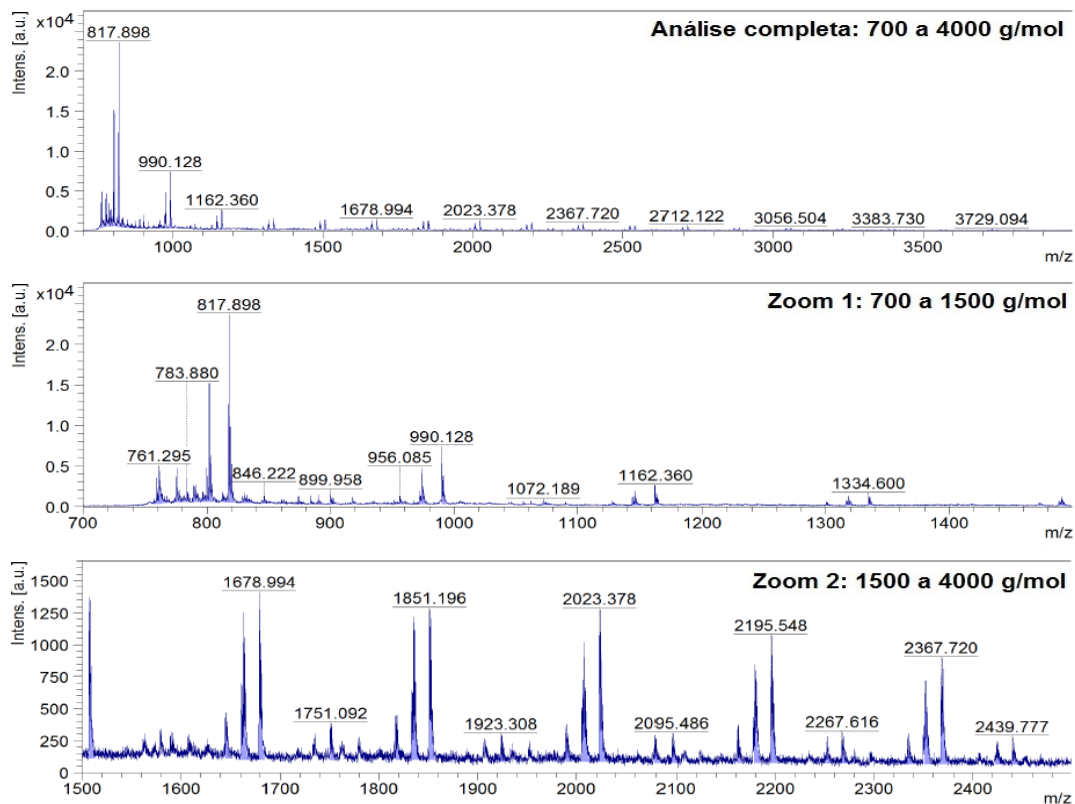
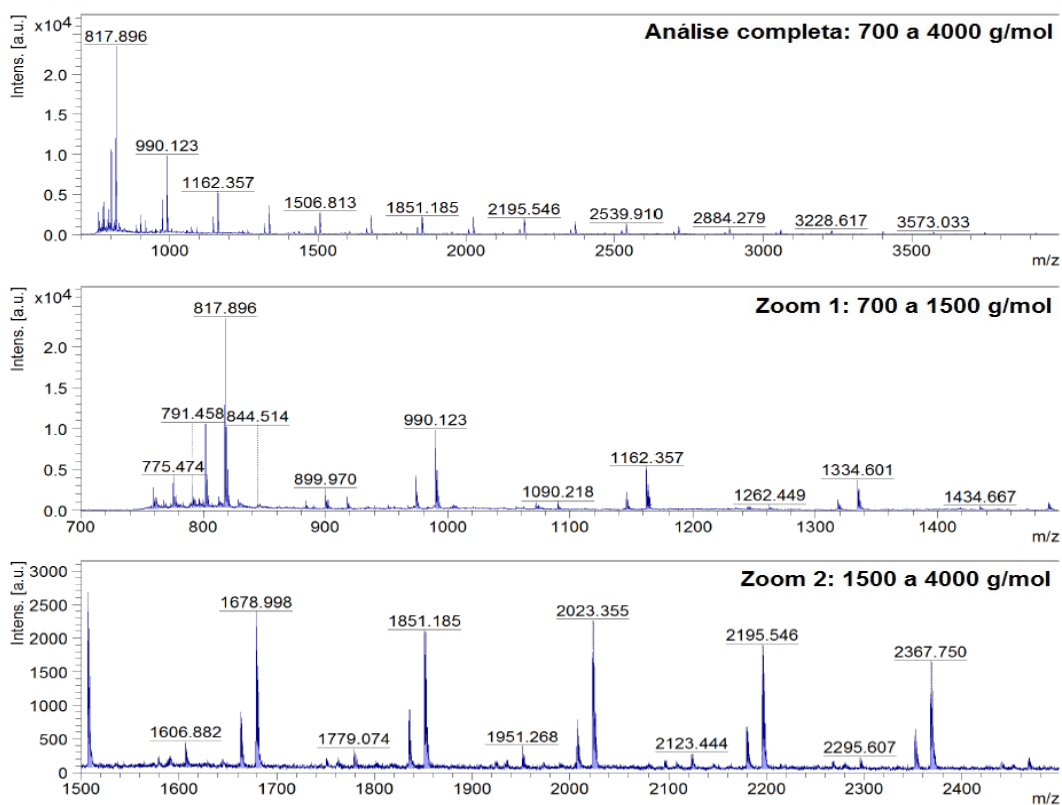


Figura F54 – Análises de MALDI TOF das amostras de 13PBS - Esterificação e Transesterificação na proporção 3-2

13PBS - Esterificação e Transesterificação 4-3: Teste 1



13PBS - Esterificação e Transesterificação 4-3: Teste 2

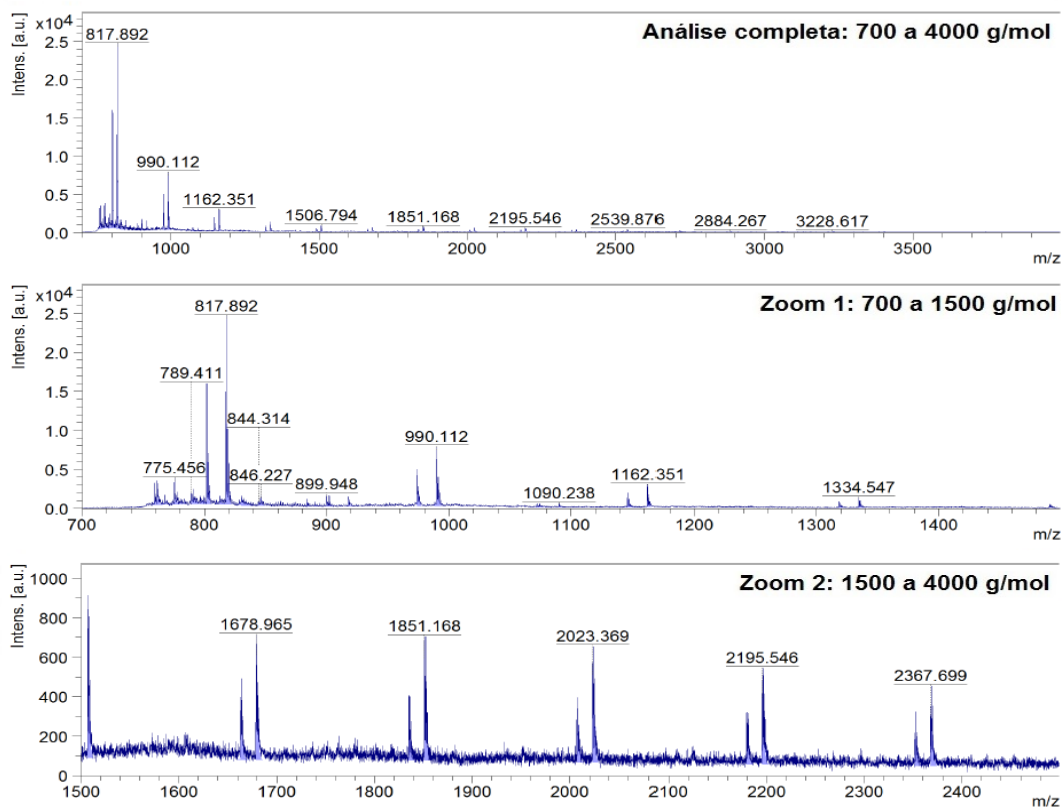
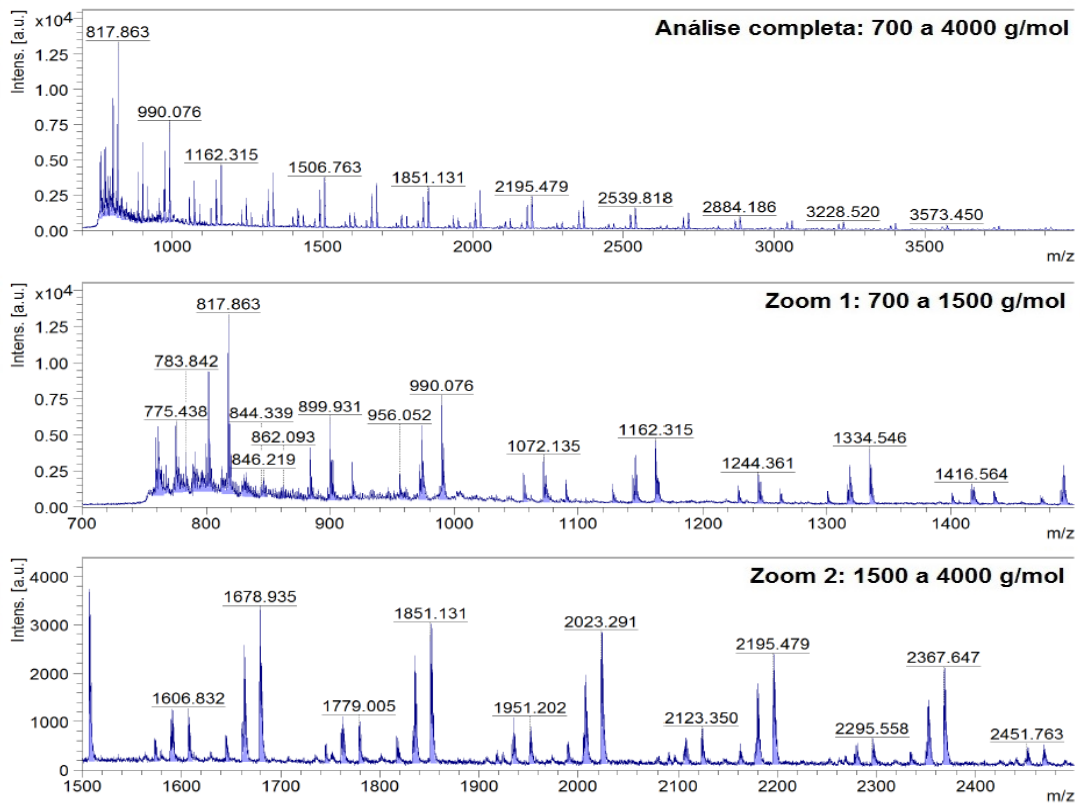


Figura F55 – Análises de MALDI TOF das amostras de 13PBS - Esterificação e Transesterificação na proporção 4-3

13PBS - Esterificação e Transesterificação 1-1: Teste 1



13PBS - Esterificação e Transesterificação 1-1: Teste 2

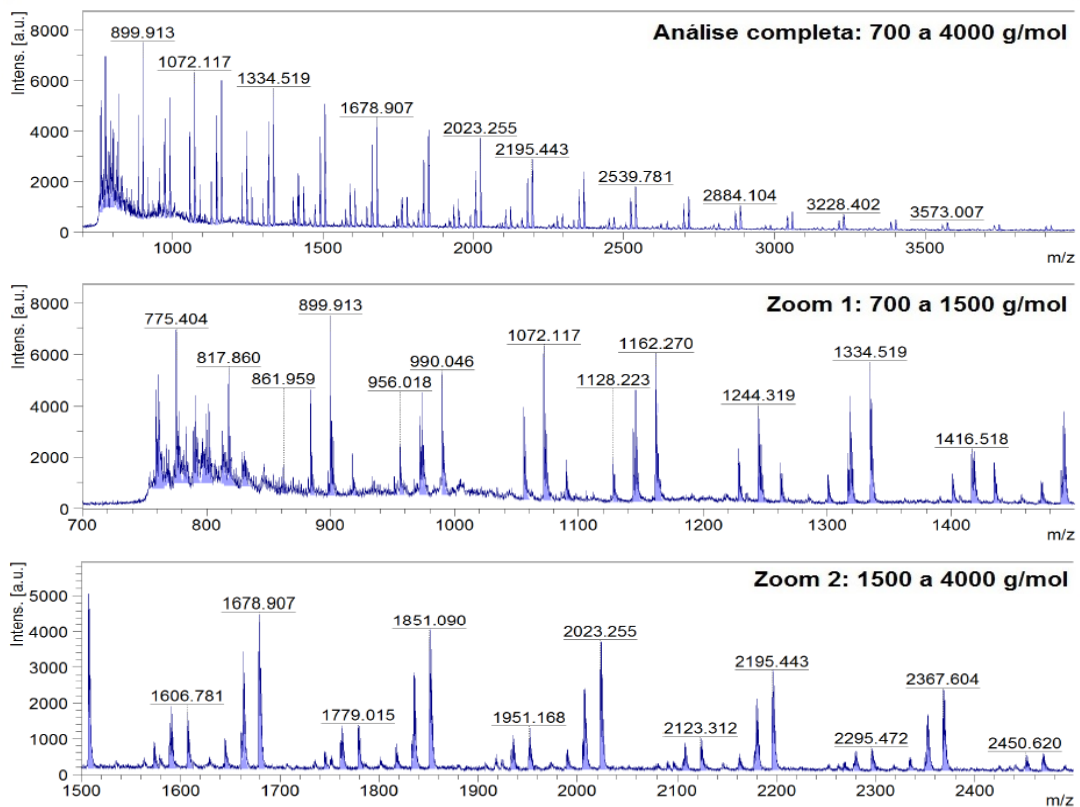
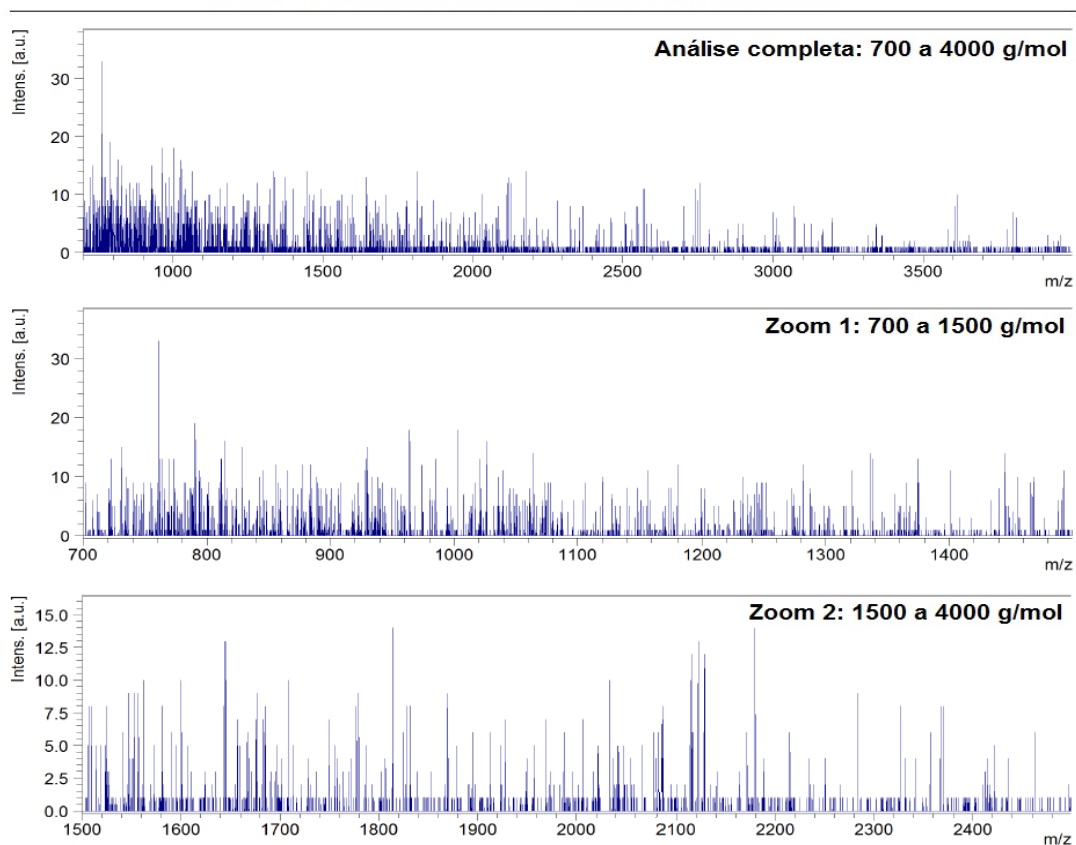


Figura F56 – Análises de MALDI TOF das amostras de 13PBS - Esterificação e Transesterificação na proporção 1-1

PDES - Somente Esterificação 2-1: Teste 1



PDES - Somente Esterificação 2-1: Teste 2

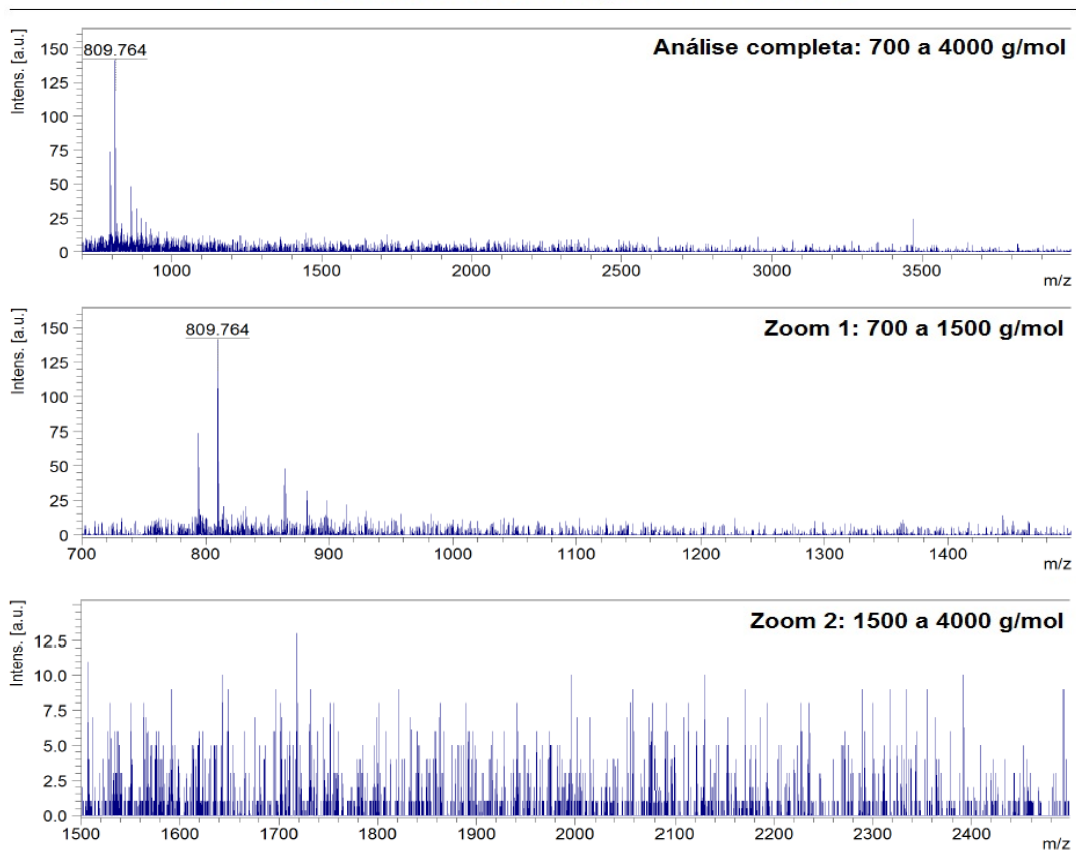
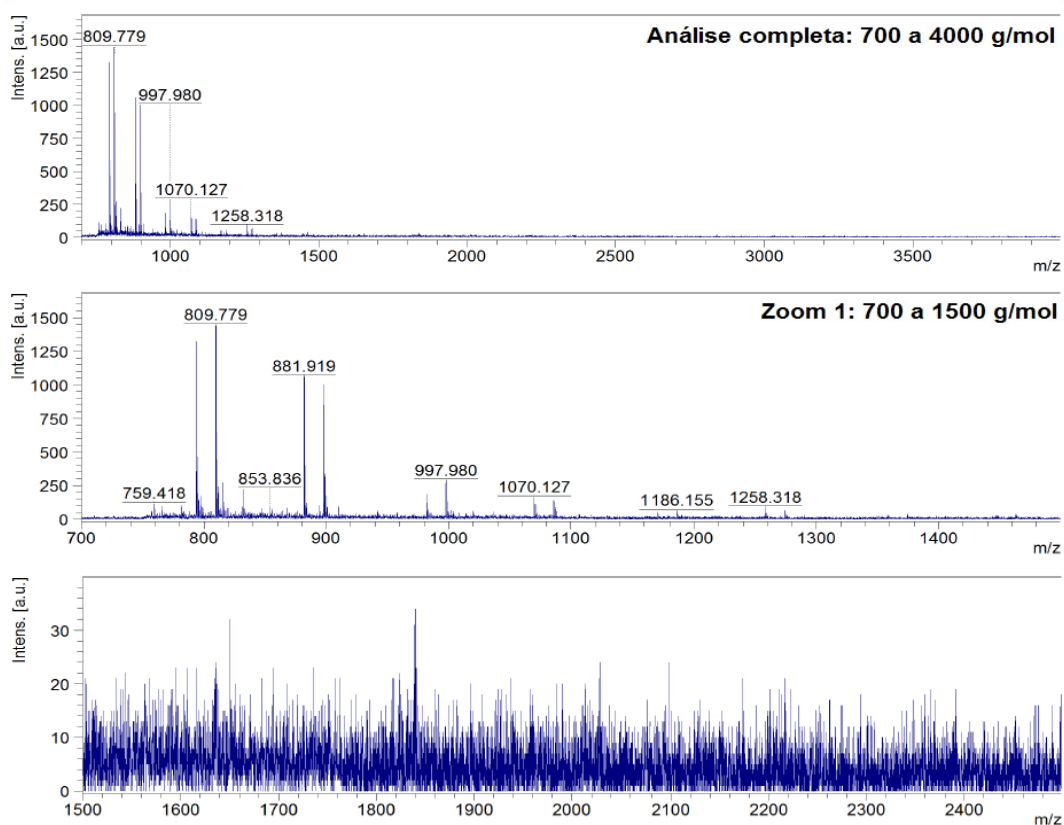


Figura F57 – Análises de MALDI TOF das amostras de PDES – Somente Esterificação na proporção 2-1

PDES - Somente Esterificação 3-2: Teste 1



PDES - Somente Esterificação 3-2: Teste 2

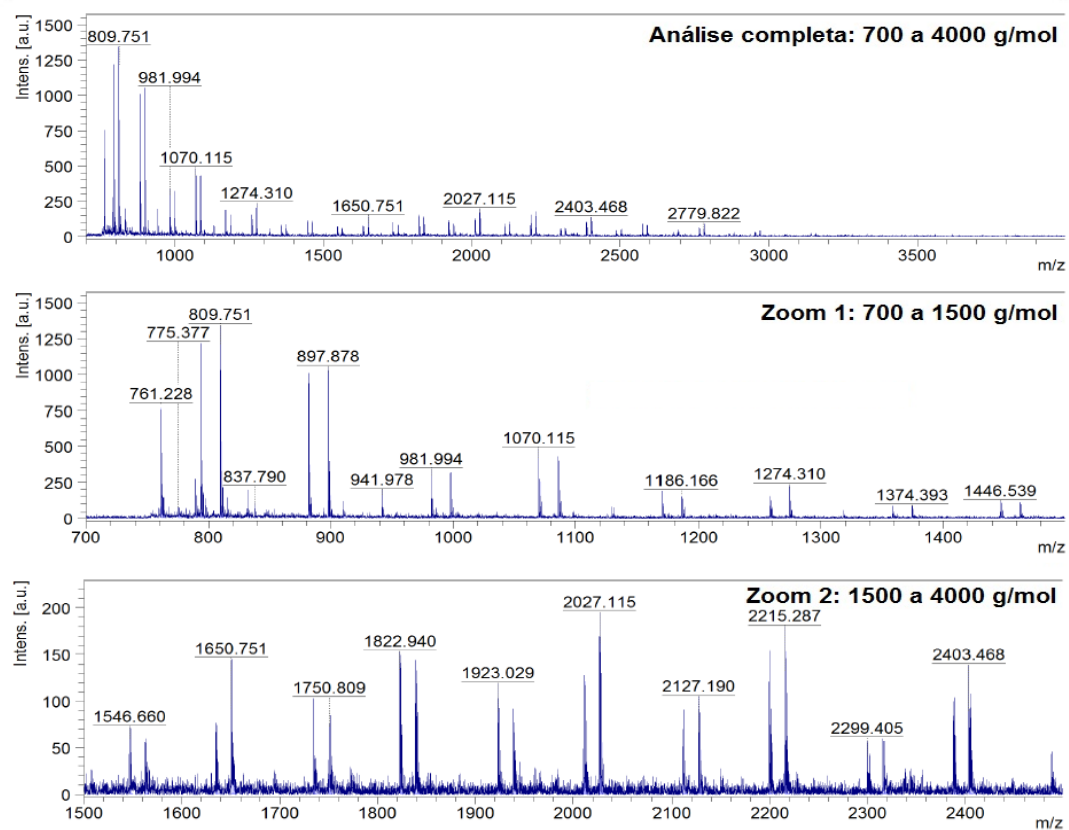
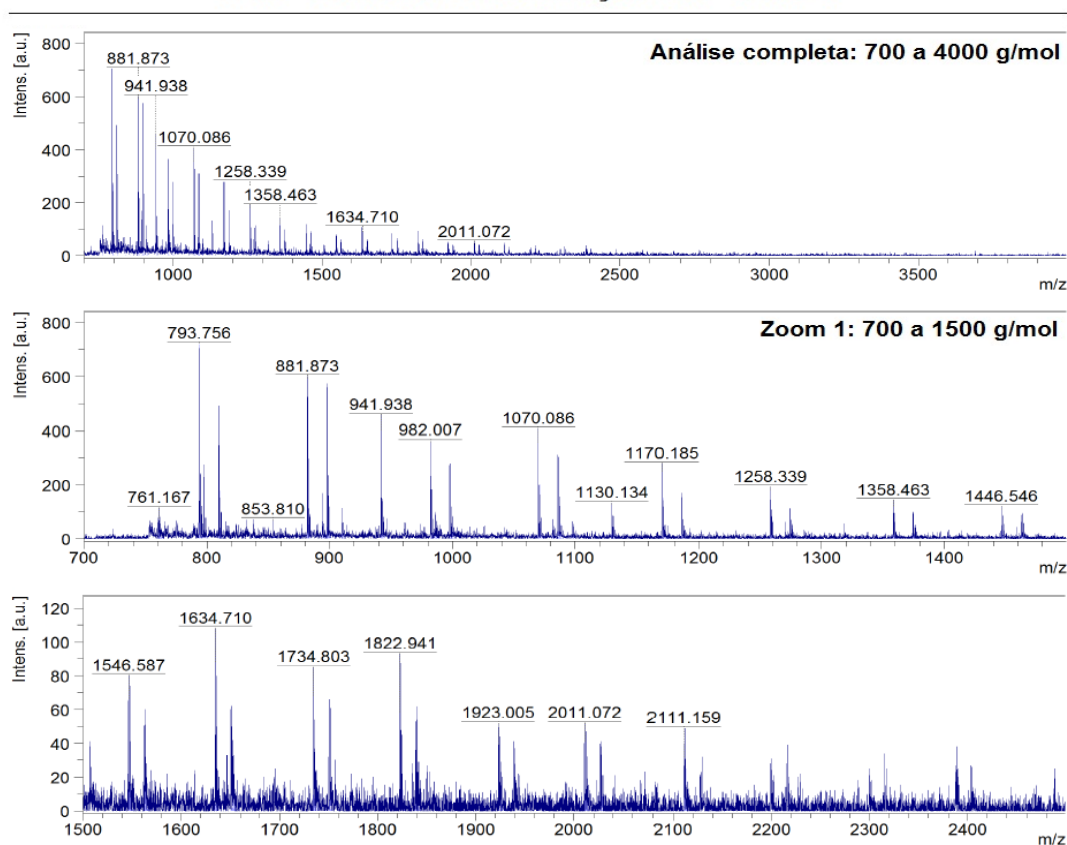


Figura F58 – Análises de MALDI TOF das amostras de PDES – Somente Esterificação na proporção 3-2

PDES - Somente Esterificação 4-3: Teste 1



PDES - Somente Esterificação 4-3: Teste 2

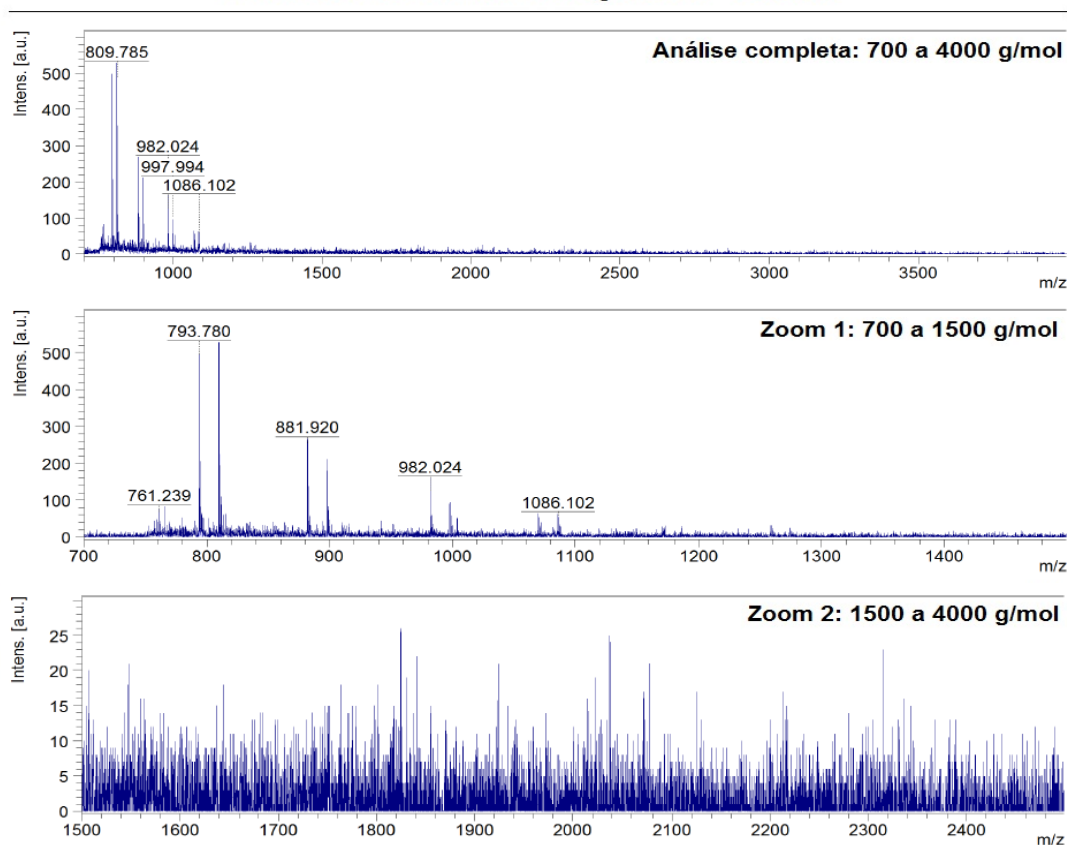
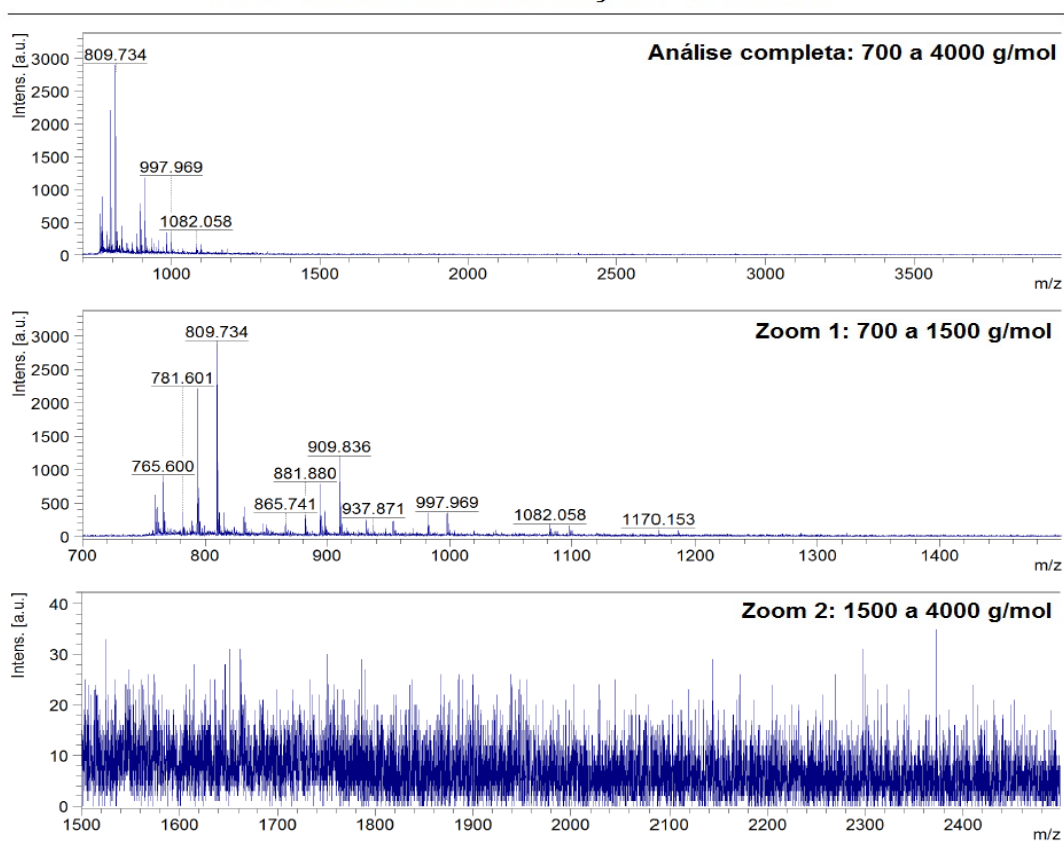


Figura F59 – Análises de MALDI TOF das amostras de PDES – Somente Esterificação na proporção 4-3

PDES - Somente Esterificação 1-1: Teste 1



PDES - Somente Esterificação 1-1: Teste 2

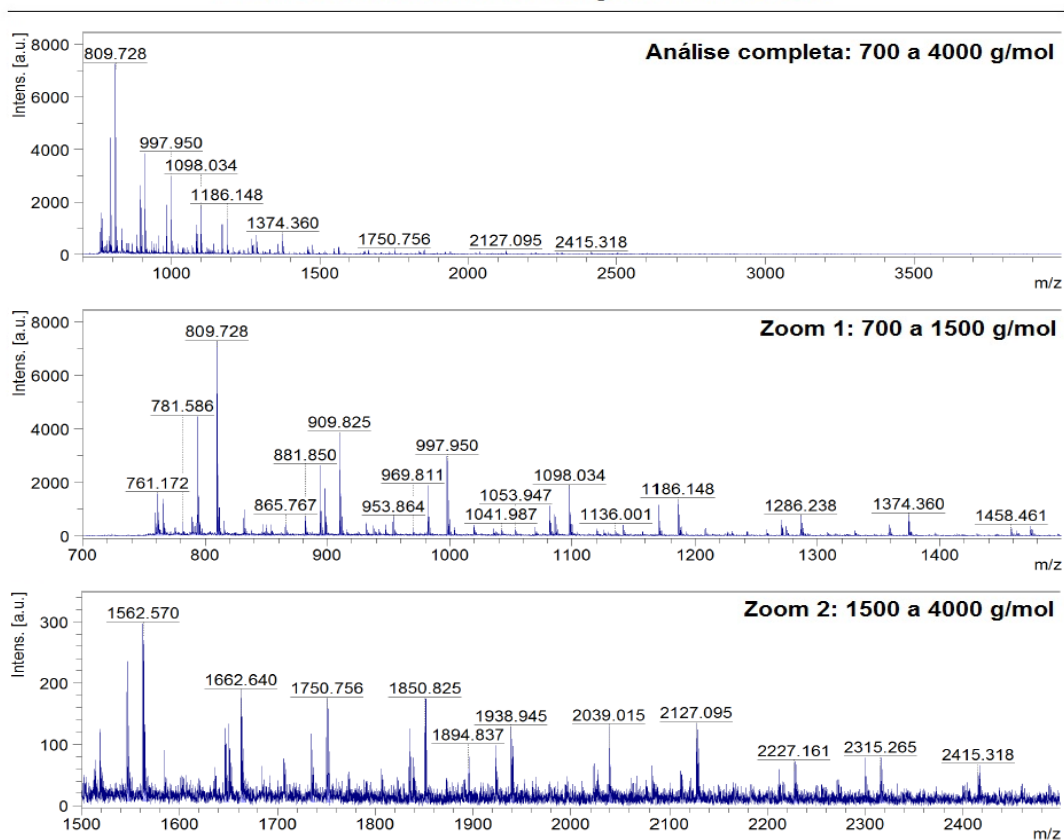
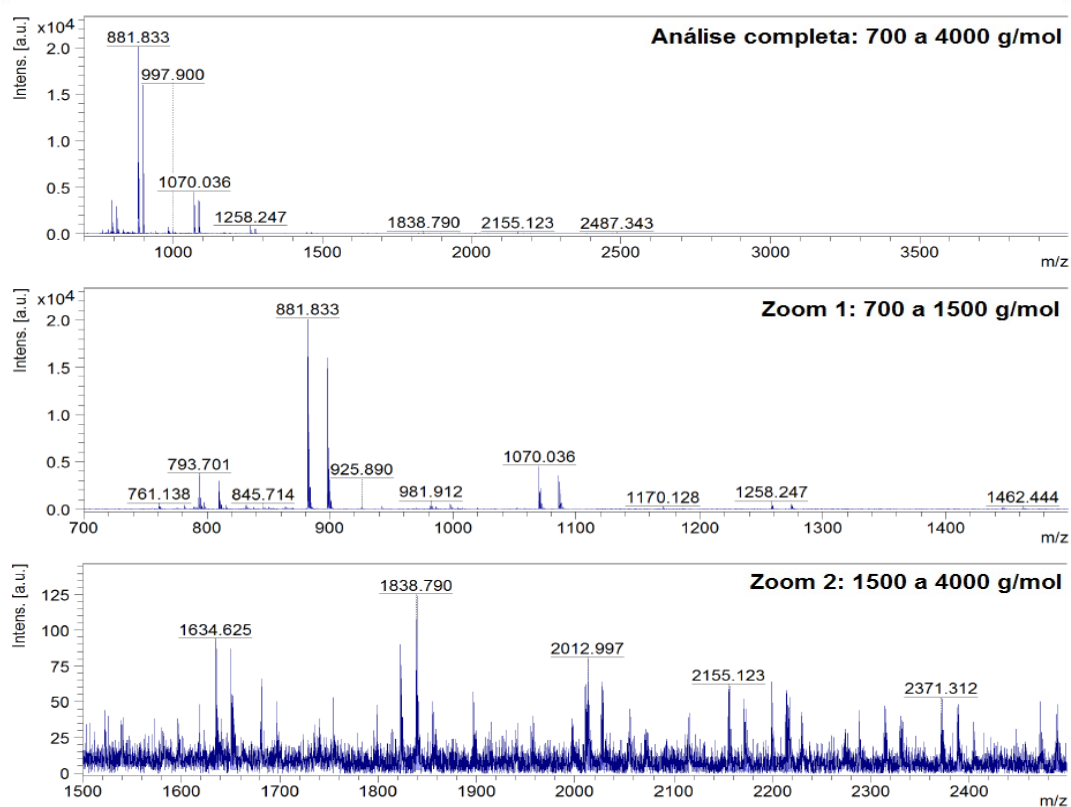


Figura F60 – Análises de MALDI TOF das amostras de PDES – Somente Esterificação na proporção 1-1

PDES - Esterificação e Transesterificação 2-1: Teste 1



PDES - Esterificação e Transesterificação 2-1: Teste 2

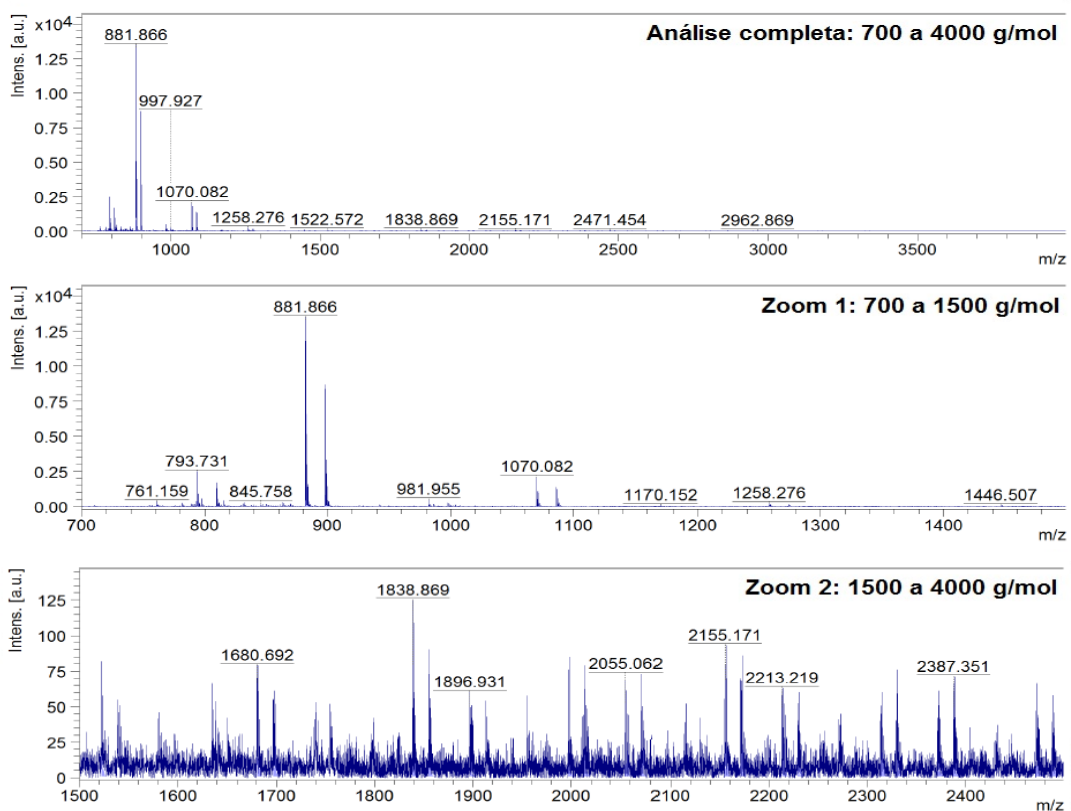
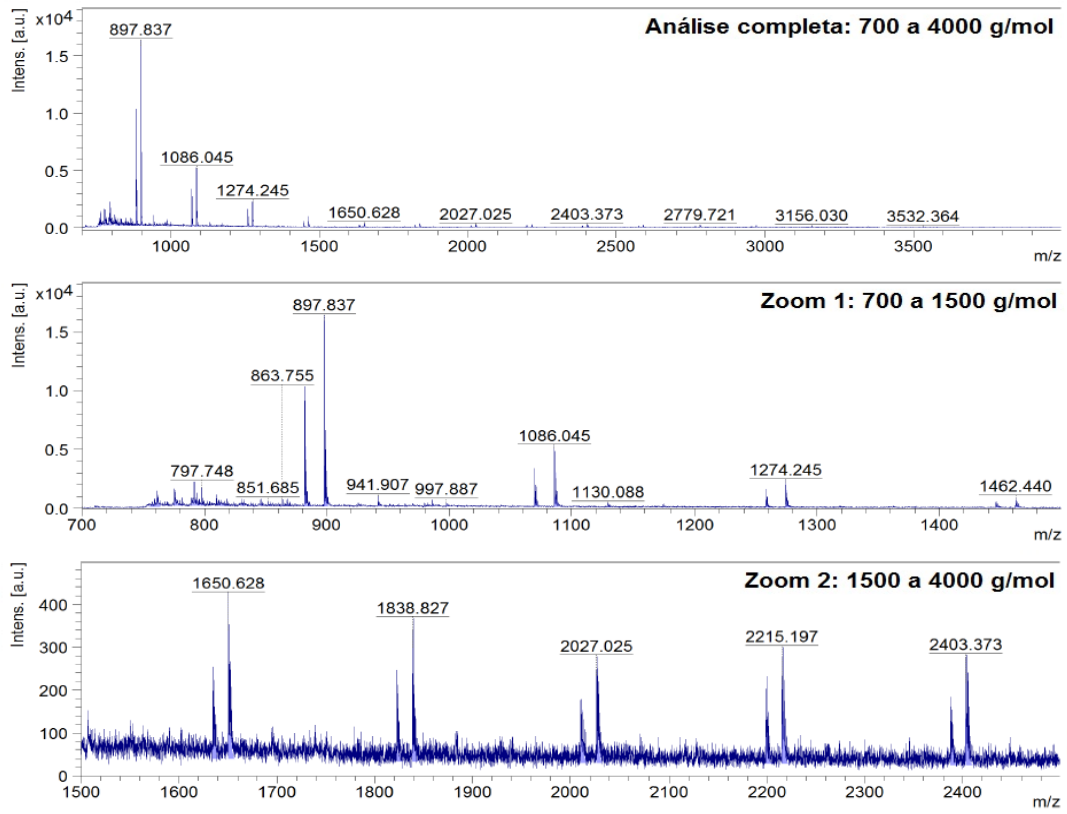


Figura F61 – Análises de MALDI TOF das amostras de PDES - Esterificação e Transesterificação na proporção 2-1

PDES - Esterificação e Transesterificação 3-2: Teste 1



PDES - Esterificação e Transesterificação 3-2: Teste 2

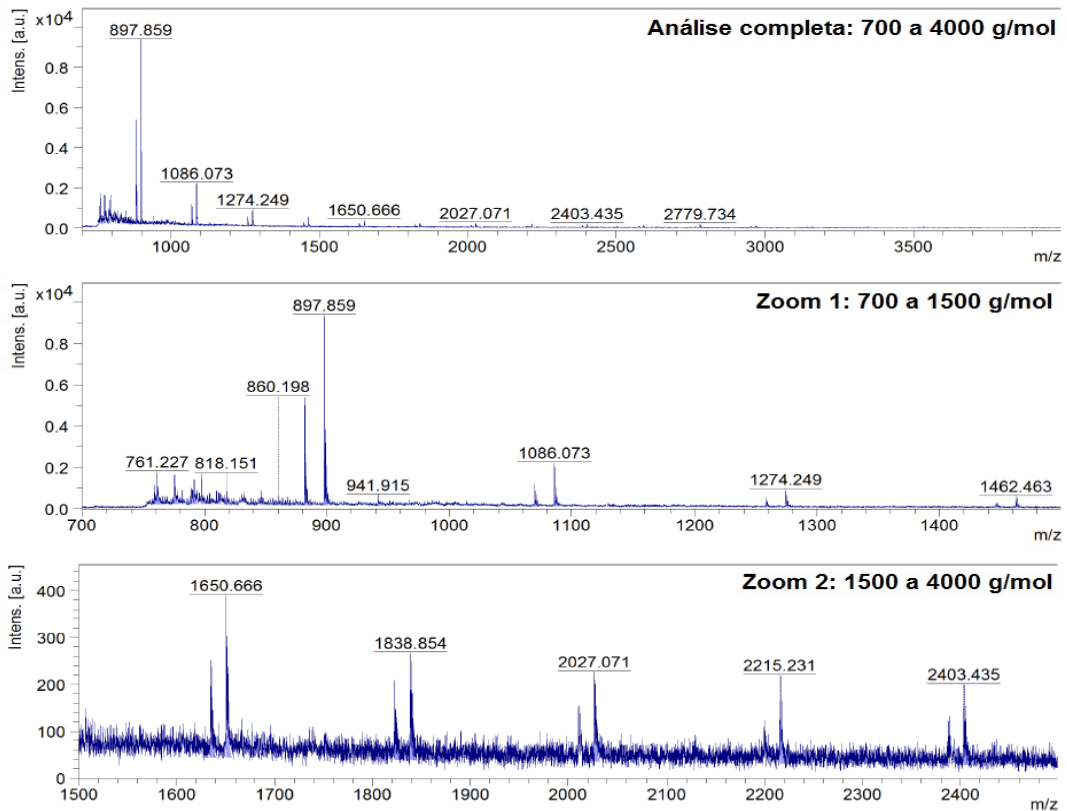
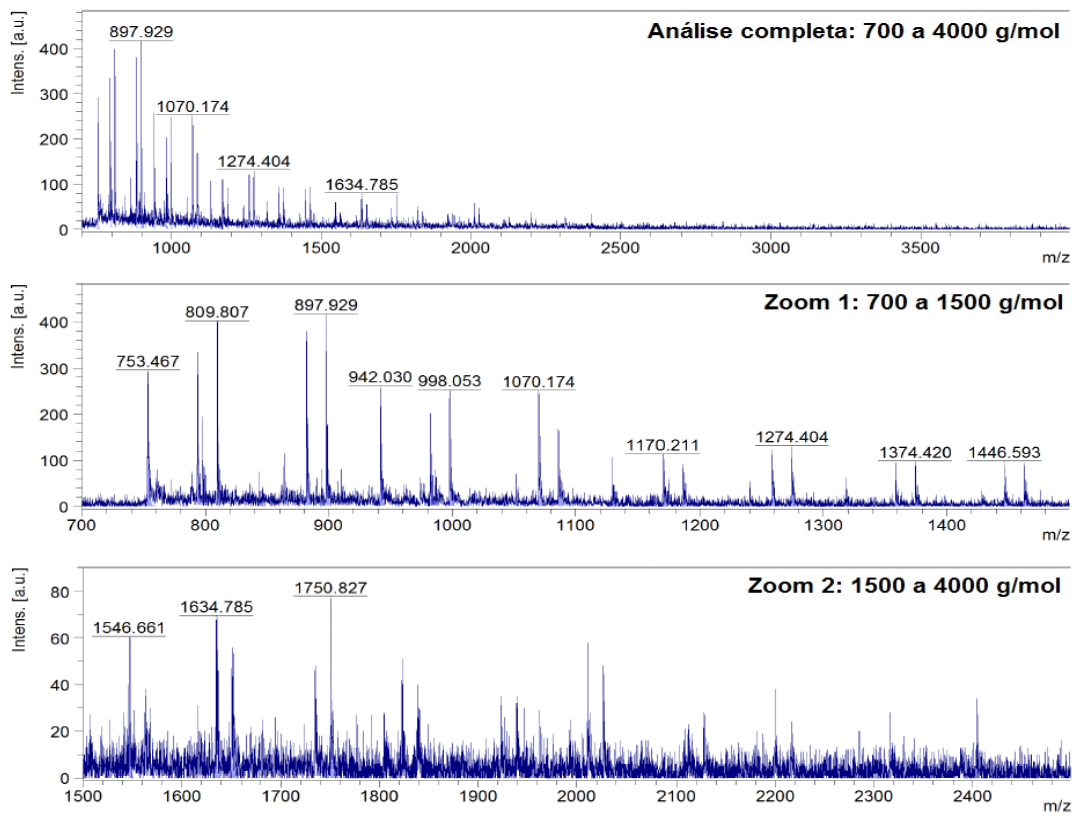


Figura F62 – Análises de MALDI TOF das amostras de PDES - Esterificação e Transesterificação na proporção 3-2

PDES - Esterificação e Transesterificação 4-3: Teste 1



PDES - Esterificação e Transesterificação 4-3: Teste 2

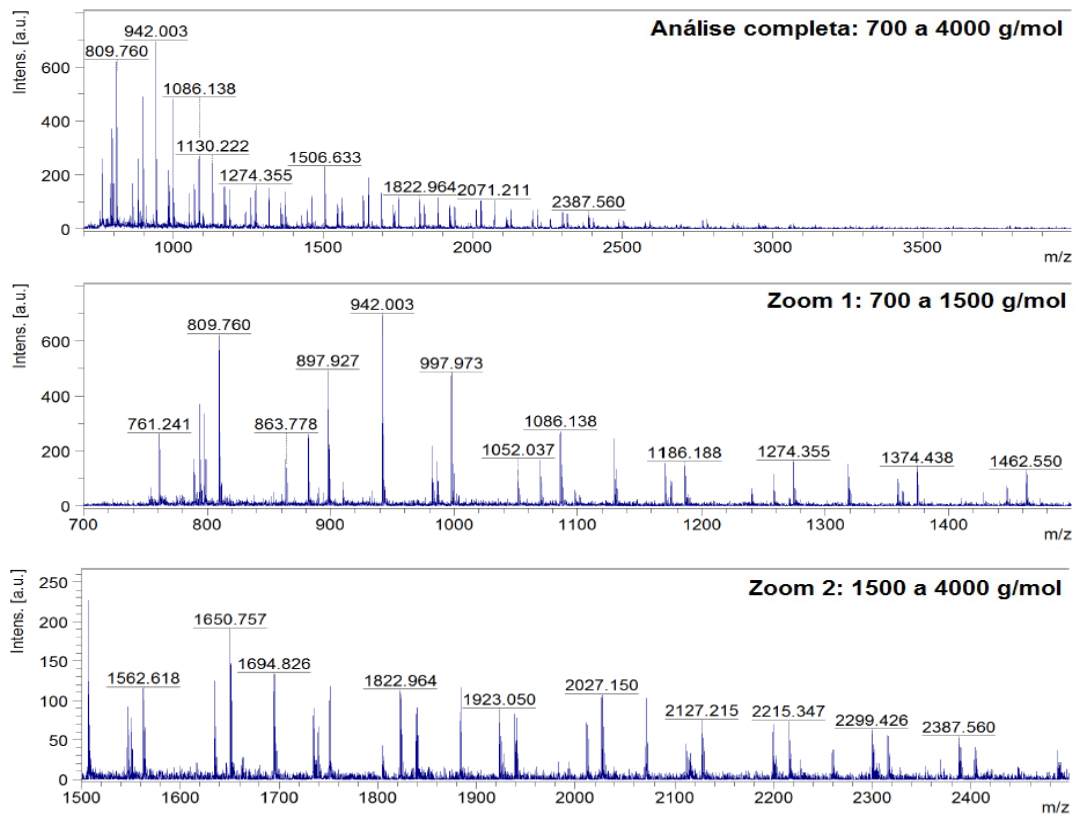
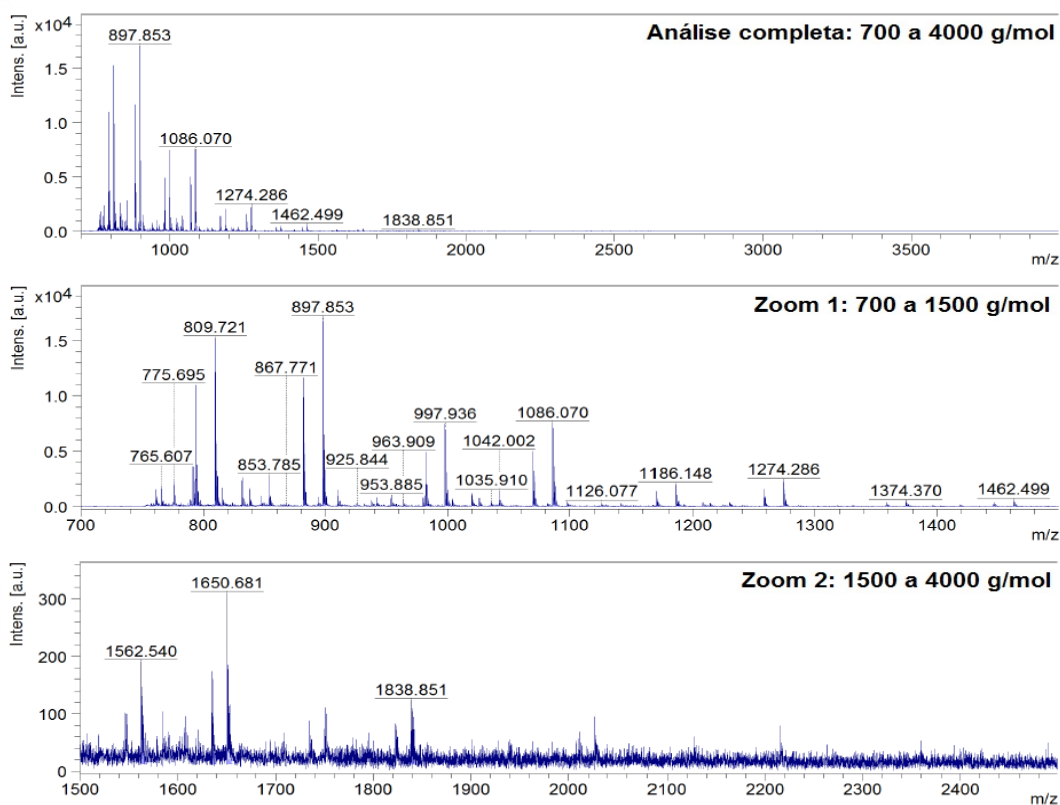


Figura F63 – Análises de MALDI TOF das amostras de PDES - Esterificação e Transesterificação na proporção 4-3

PDES - Esterificação e Transesterificação 1-1: Teste 1



PDES - Esterificação e Transesterificação 1-1: Teste 2

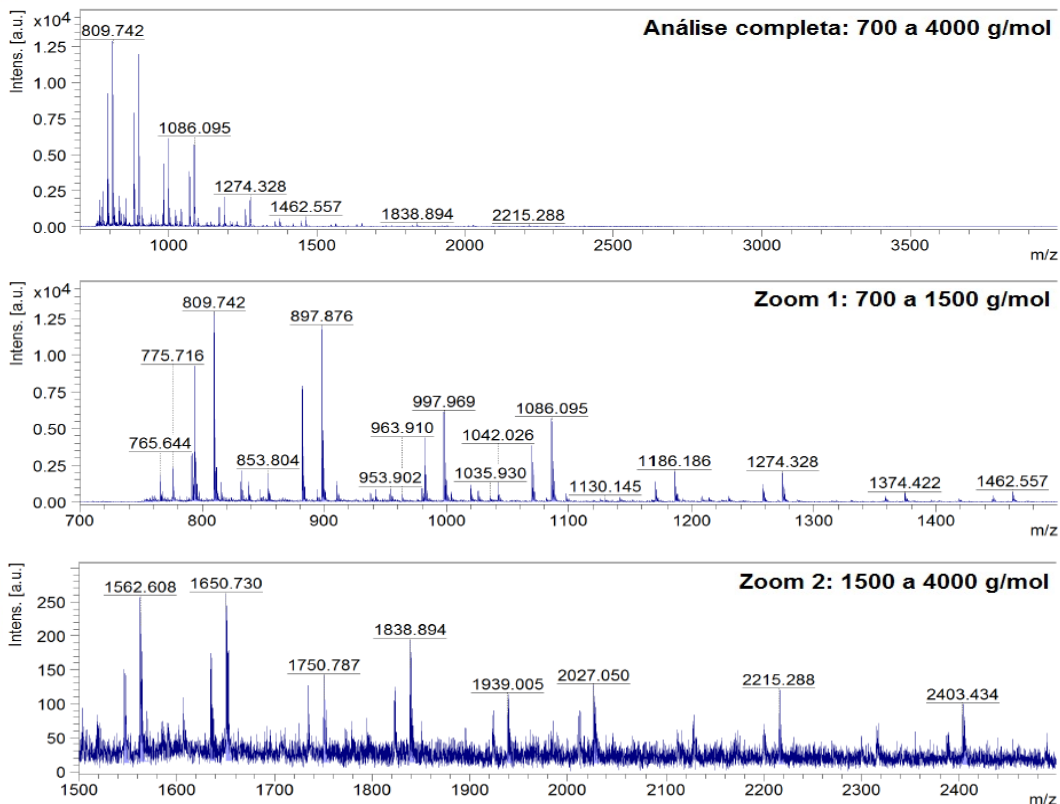


Figura F64 – Análises de MALDI TOF das amostras de PDES - Esterificação e Transesterificação na proporção 1-1

APÊNDICE G

PES

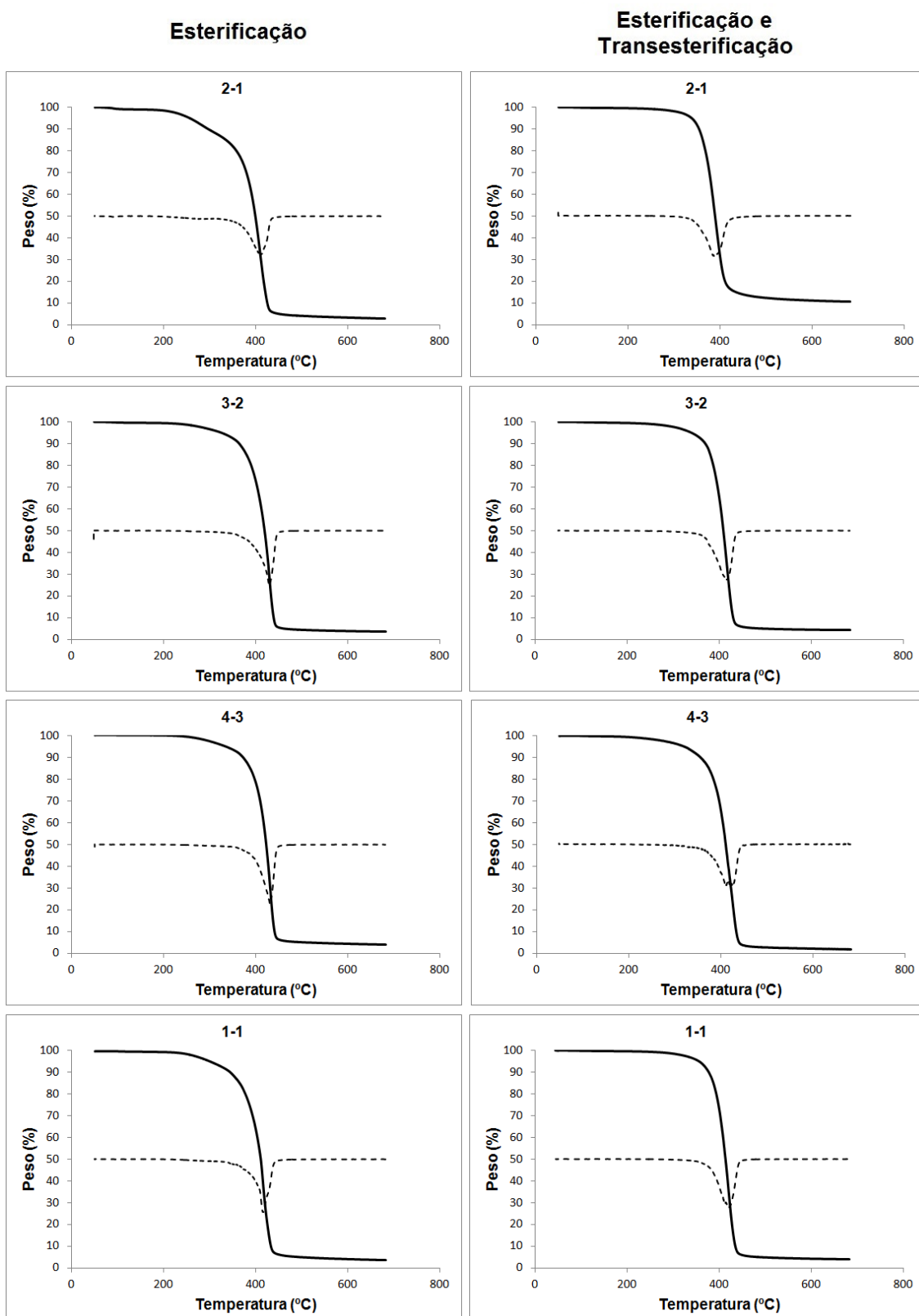


Figura G1 – Análises de TGA das amostras de PES produzidas em diferentes condições

PPS

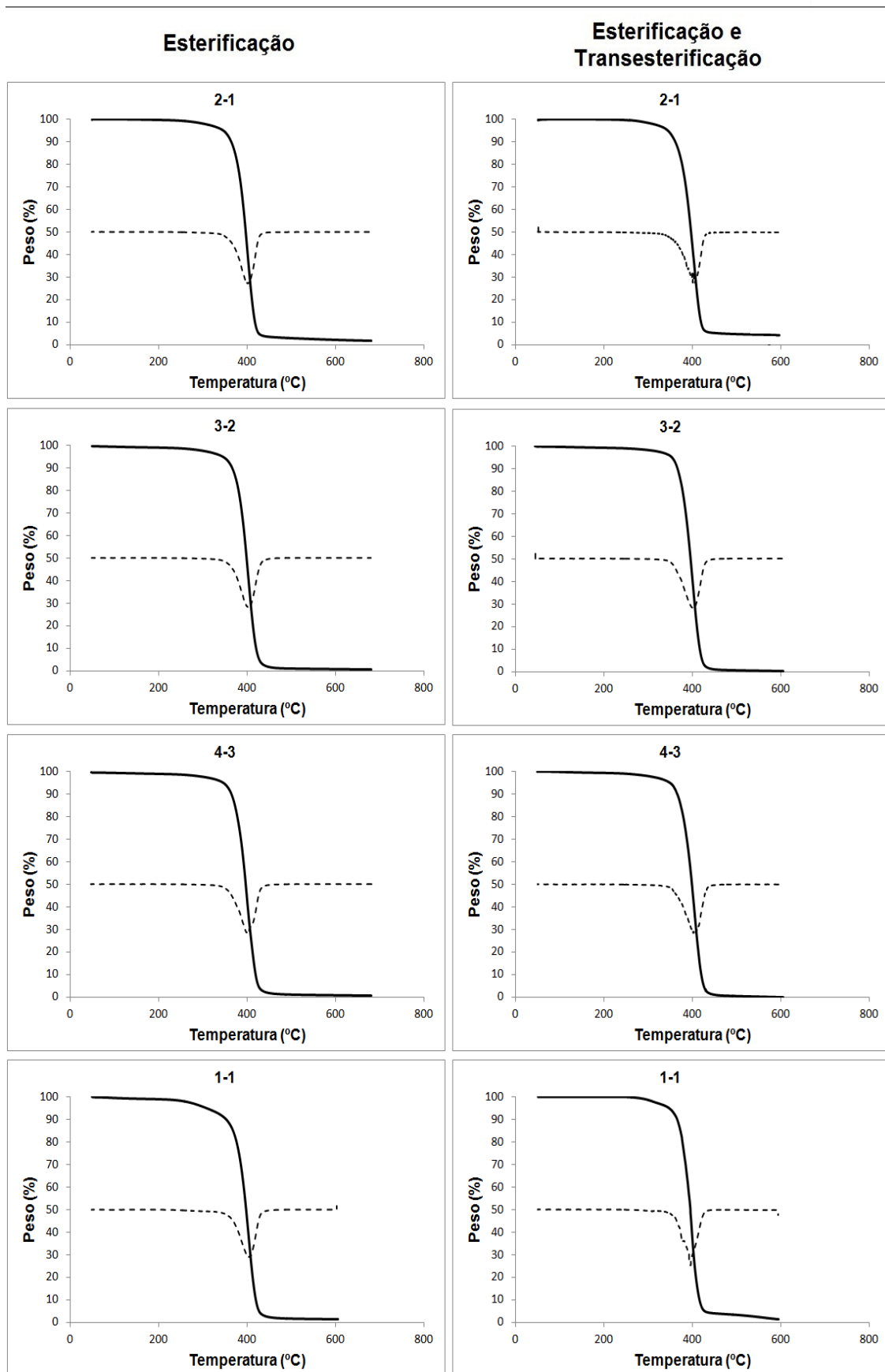


Figura G2 – Análises de TGA das amostras de PPS produzidas em diferentes condições

PBS

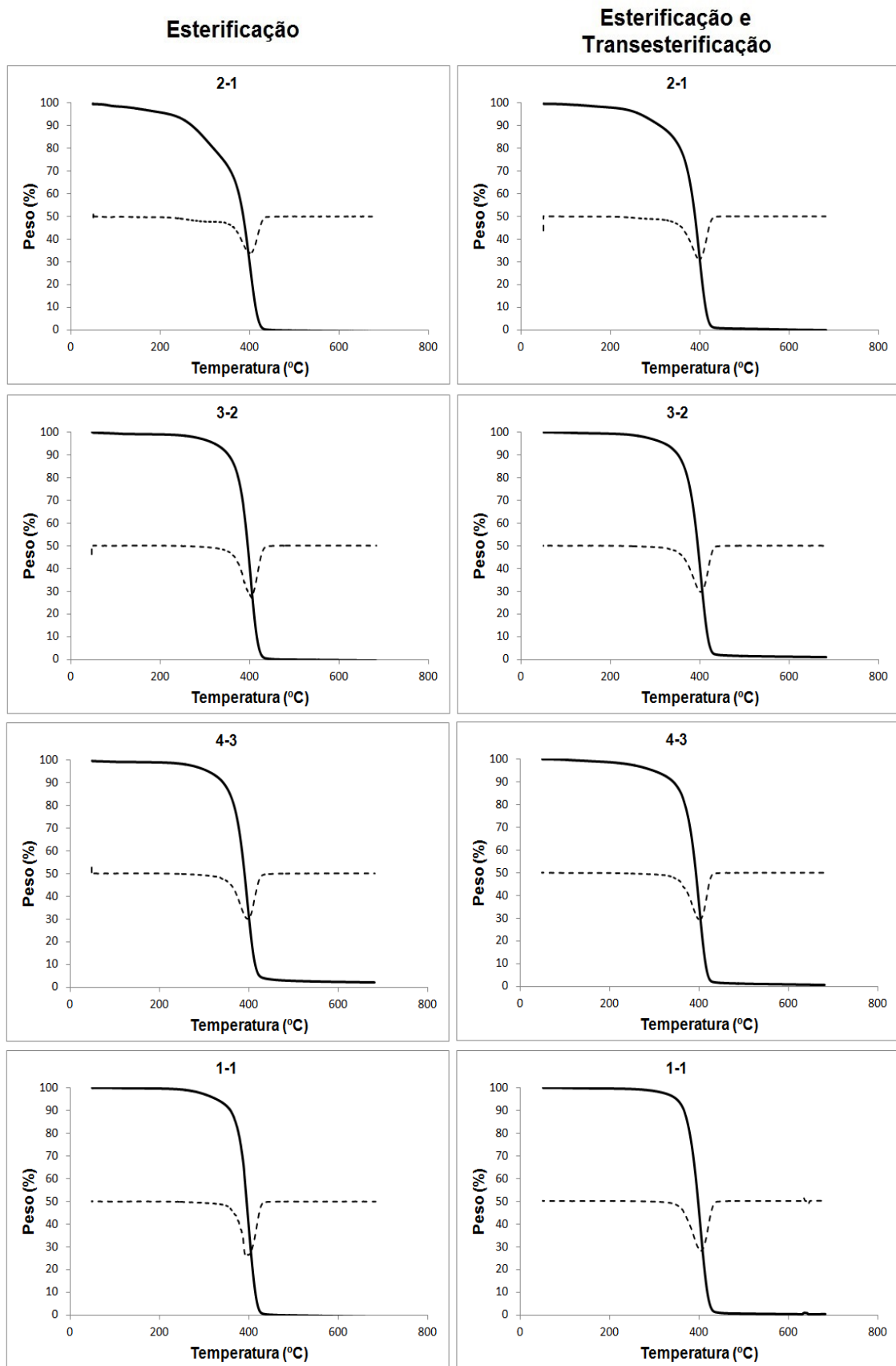


Figura G3 – Análises de TGA das amostras de PBS produzidas em diferentes condições

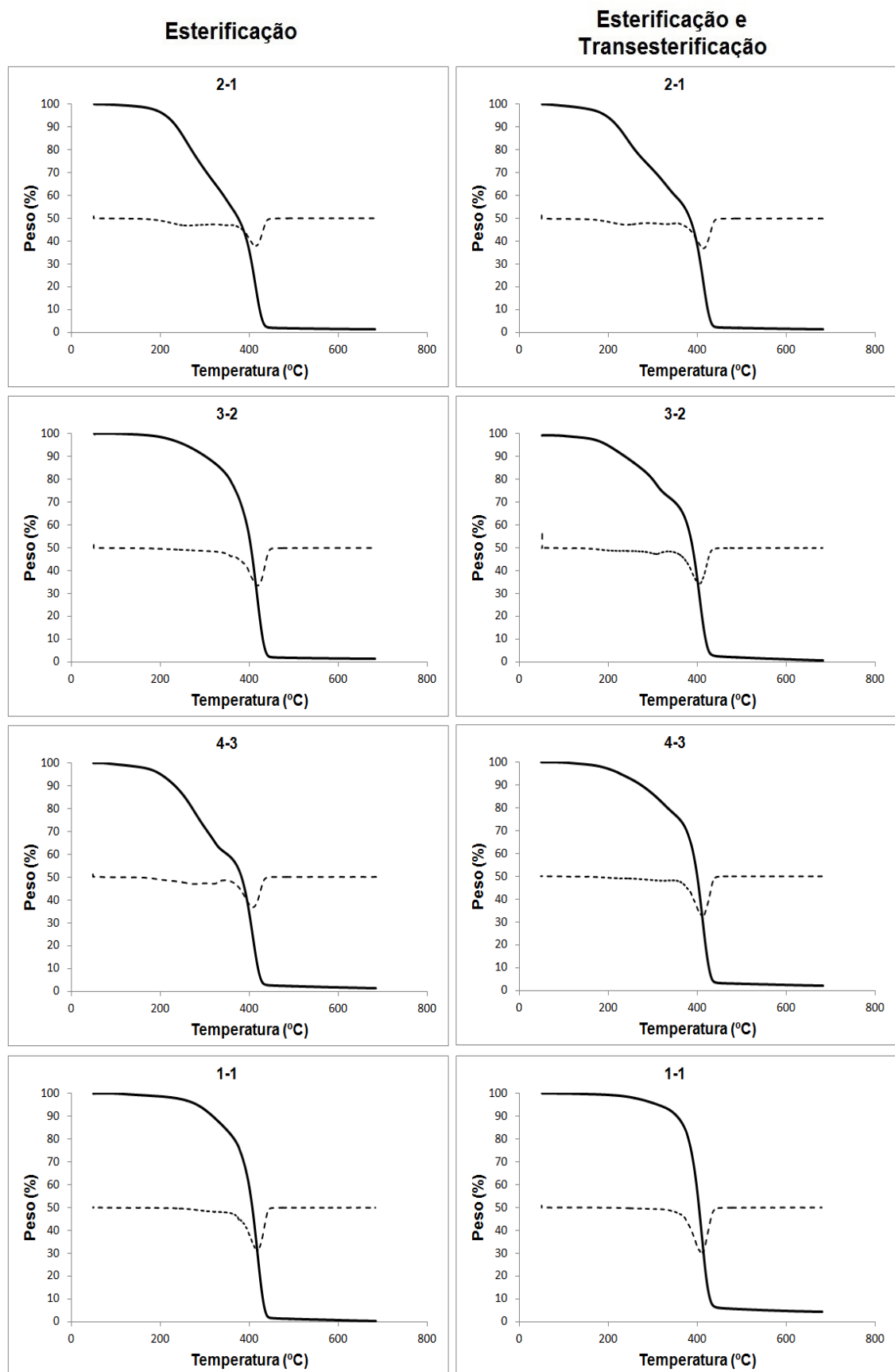


Figura G4 – Análises de TGA das amostras de PIS produzidas em diferentes condições

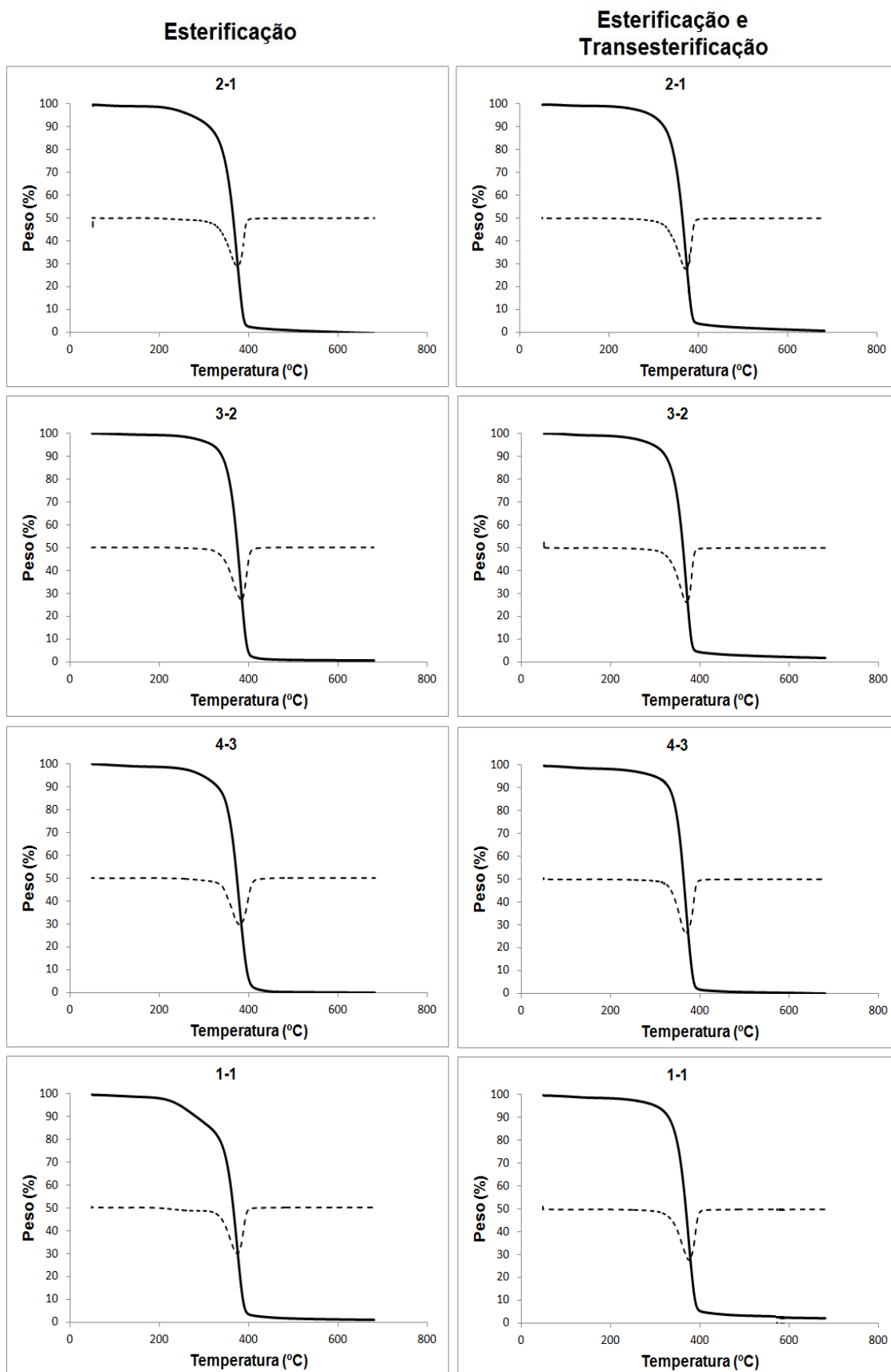


Figura G5 – Análises de TGA das amostras de 12PPS produzidas em diferentes condições

12PBS

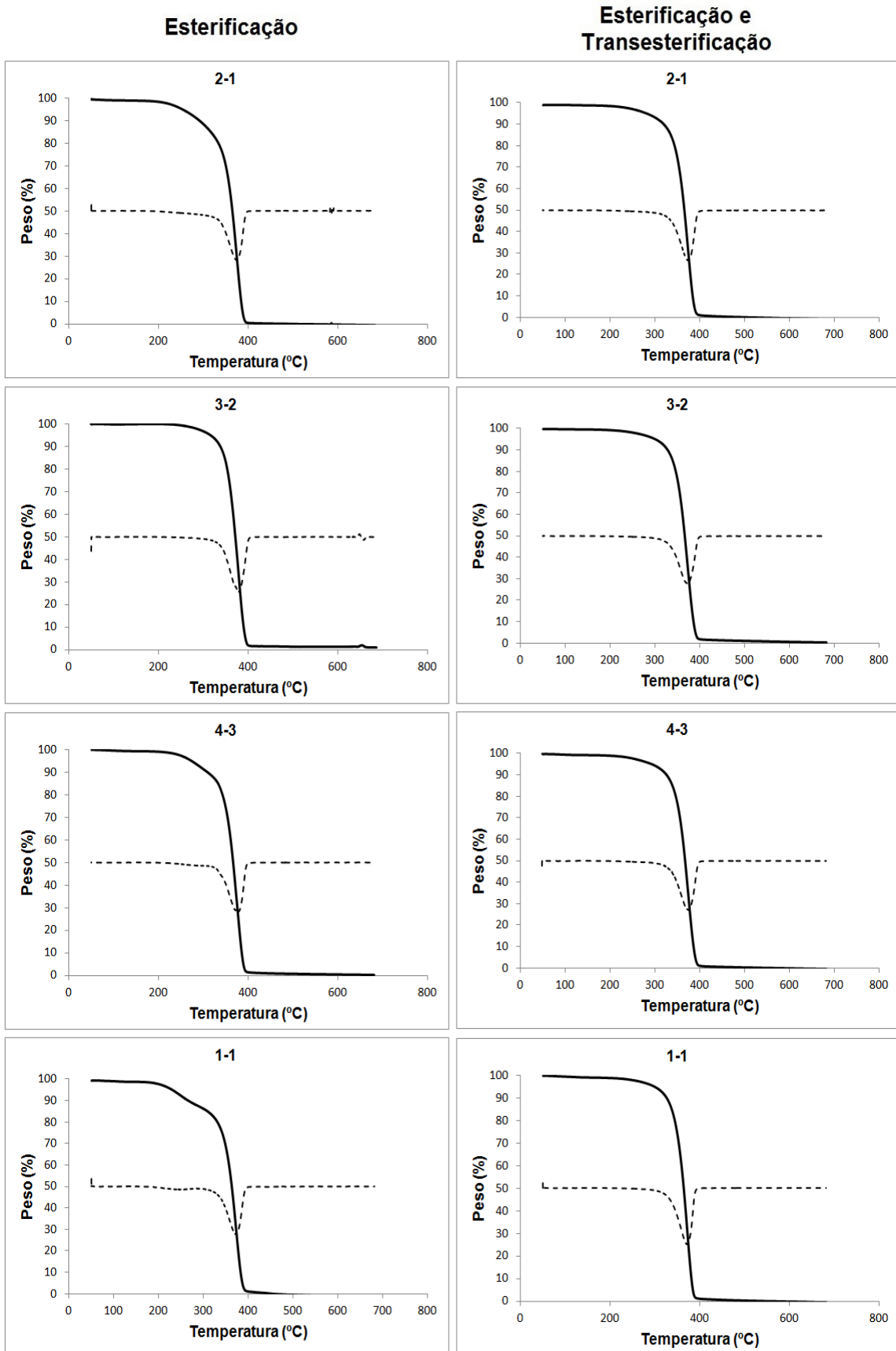


Figura G6 – Análises de TGA das amostras de 12PBS produzidas em diferentes condições

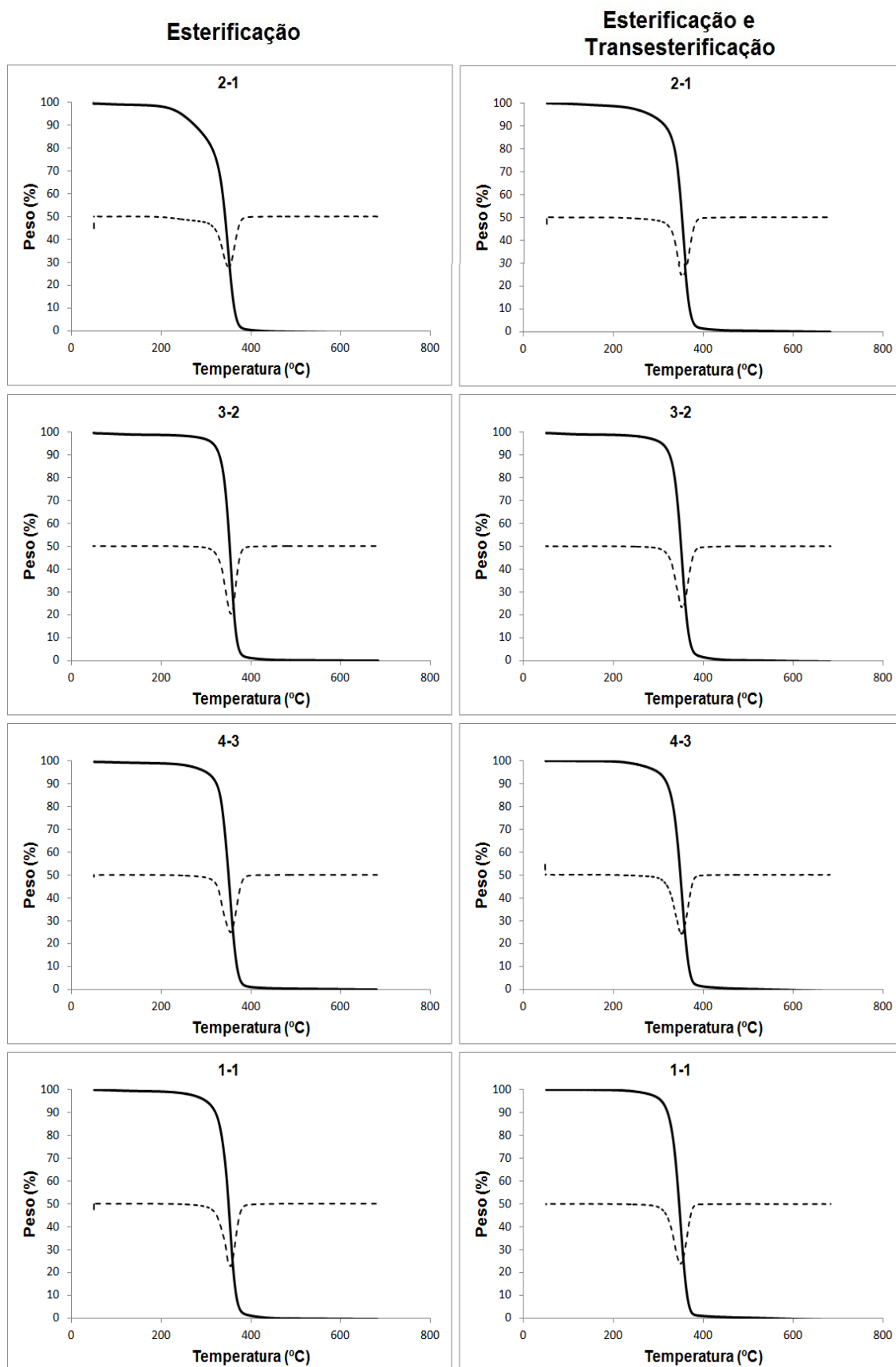


Figura G7 – Análises de TGA das amostras de 13PBS produzidas em diferentes condições

PDES

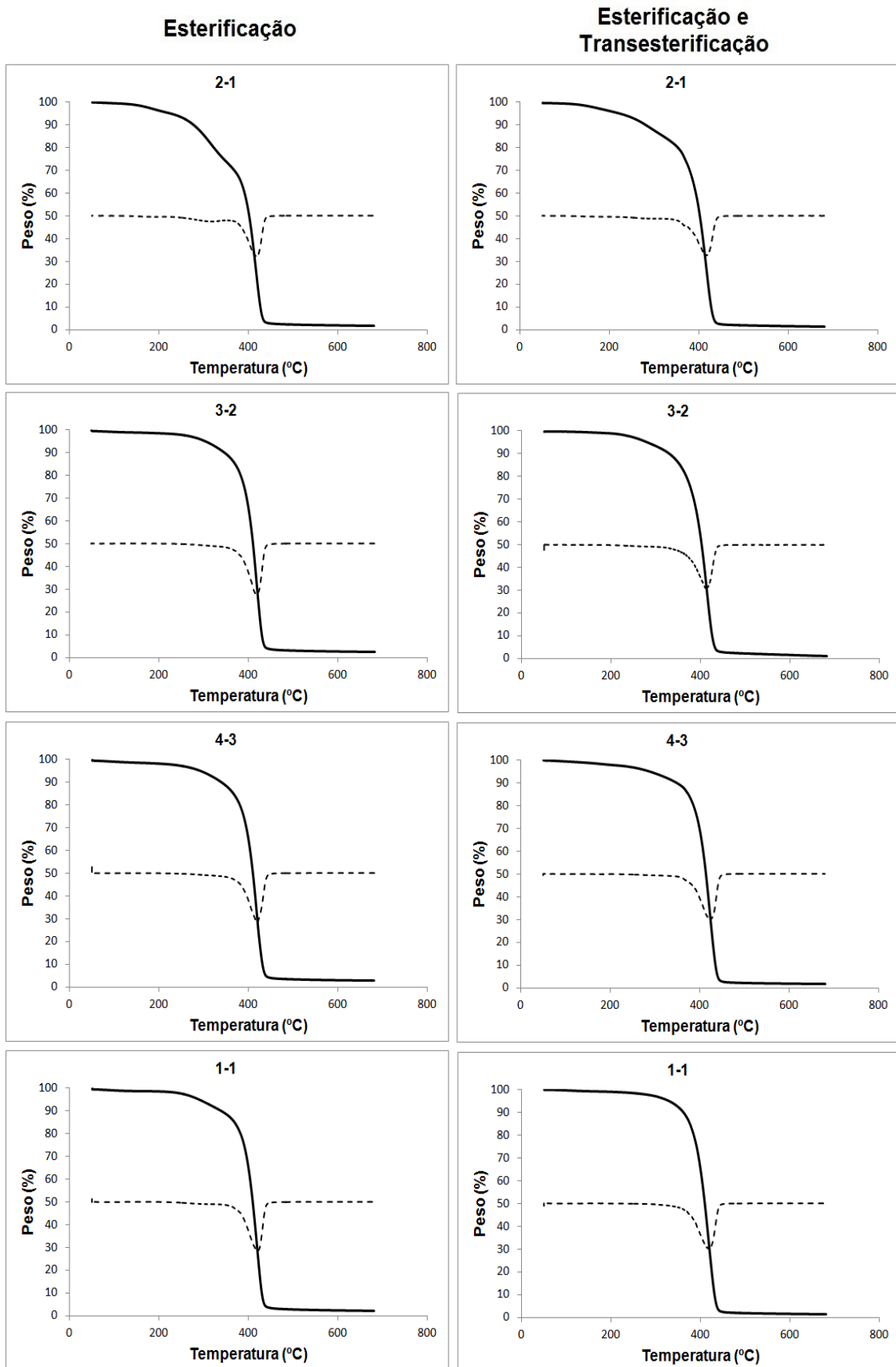


Figura G8 – Análises de TGA das amostras de PDES produzidas em diferentes condições

Referências Bibliográficas

- ACTON, Q. A., 2013, *Succinic acids: advances in research and application*, ed. 2013 Georgia, USA, Scholarly Editions.
- ADAMOPOULOU, E., 2012, *Poly(butylene succinate): a promising biopolymer*. MSc. dissertation, School of Chemical Engineering and Department of Industrial Management and Technology, Athens, Greece.
- AKCELRUD, L., 2007, *Fundamentos da ciência dos polímeros*, 1ª ed. São Paulo, Brasil, Editora Manole.
- ALBERS, A. P. F. *et al.*, 2005, “Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X (A simple method for the characterization of clay minerals by X-ray diffraction)”, *Cerâmica*, v. 48, n. 305, pp 34-37.
- ANADA T. *et al.*, 2007, *Environmental biodegradation research focus*, New York, USA, Nova Science Publishers.
- BABU R., P., O’CONNOR K., SEERAM R., 2013, “Current progress on bio-based polymers and their future trends”, *Progress in Biomaterials*, doi: 10.1186/2194-0517-2-8.
- BAIN e COMPANY, *Potencial da diversificação da indústria química brasileira: Químicos com base em fontes renováveis*. Relatório, 1ª ed., 110 p., Rio de Janeiro, Brasil, 2014.
- BATISTA, M. A. J., 2004, *Síntese de poliésteres e caracterização de revestimentos poliéster/melamina após degradação em intemperismo acelerado*. Dissertação de M. Sc., Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, São Paulo, Brasil.
- BIKIARIS, D., PAPAGEORGIOU, G. Z. & ACHILIAS D. S., 2005, “Synthesis and comparative biodegradability studies of three poly(alkylene succinate)s”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 91, pp. 31-43.

- BILLIET, L., FOURNIER, D. e PREZ, F. D., 2009, “Step-growth polymerization and ‘click’ chemistry: The oldest polymers rejuvenated”, *Polymer*, v. 50, pp. 3877-3886.
- BILLMEYER, F. W. Jr., 2009, *Textbook of polymer science*, 3^a ed. New York, USA, John Wiley e Sons.
- BIOCONSEPT, *Determination of market potential for selected platform chemicals*. 7th Framework Programme of the European (FP7), 2011. Disponível em: <http://www.bioconsept.eu/wp-content/uploads/BioConSepT_Market-potential-for-selected-platform-chemicals_report1.pdf>. Acesso em: 11 nov. 2014, 17:20.
- CALLISTER, D. C. Jr, 1991, *Materials science and engineering: an introduction*, 4^a ed. New York, USA, John Wiley & Sons Inc..
- CANEVAROLO, S. V. Jr., 2002, *Ciência dos Polímeros*, 2^a ed. São Paulo, Brasil, Artliber.
- CAO, A. *et al*, 2002, “Studies on syntheses and physical properties of biodegradable aliphatic poly(butylene succinate-co-ethylene succinate)s and poly(butylene succinate-co-diethylene glycol succinate)s”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 78, pp. 107-117.
- CHEREMISINOFF, N. P., 1998, *Advanced polymer processing operations*, New Jersey, USA, Noyes Publications (NP).
- CHRISAFIS, K., PARASKEVOPOULOS, K. M., BIKIARIS, D. N., 2005, “Thermal degradation mechanism of poly(ethylene succinate) and poly(butylene succinate): Comparative study”, *Thermochimica Acta*, v. 435, pp. 142-150.
- COSTA, A. H. R. *et al*, 2013, “Aplicação da Cromatografia de Permeação em Gel na Avaliação da Interação entre Metais Pesados e a Matéria Orgânica - Lagoa de Patos, RS, Brasil”, *Orbital: the electronic Journal of Chemistry*, v. 5, pp. 225-232.
- COWIE, J. M. G., 1991, *Polymers: chemistry and physics of modern materials*, 2^a ed. Glasgow, London, CRC Press.

- DAWES, C. L., 1981, *Eletricidad industrial*, Volume I, Nova York, USA, Editorial Reverté S.A..
- DIAZ, A., KATSARAVA, R. e PUIGGALI, J., 2014, “Synthesis, Properties and Applications of Biodegradable Polymers Derived from Diols and Dicarboxylic Acids: From Polyesters to Poly(ester amide)s”, *International Journal of Molecular Science*, v. 15, pp. 7064-7123.
- DOMINGUINI, L. *et al.*, 2014 “Seleção da Matriz para Determinação de Massa Molar de um Polifenilfosfonato por MALDI-TOF MS”. In: *XIV Latin American Symposium on Polymers (SLAP/XII CI)*, pp1-4, Porto de Galinhas, Brasil, Oct.
- EBEWELE, R. O., 2000, *Polymer science and technology*, Danver, USA, Chapman & Hall/CRC Press LLC.
- EDLUND, U. e ALBERTSSON, A. C., 2003, “Polyester based on diacid monomers”, *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 55, pp. 585-609.
- FENOUILLOT, F. *et al.*, 2009, “Polymers from renewable 1,4:3,6-dianhydrohexitols (isosorbide, isomannide and isoidide): A review”, *Progress in Polymer Science*, v. 35, pp. 578-622.
- FERREIRA, L. *et al.*, 2014, “Synthesis of poly(butylene succinate) using metal catalysts”, *Polymer Engineering and Science*, doi: 10.1002/pen.24029.
- FERREIRA, L. P., 2013, *Estudo da influência de parâmetros reacionais na síntese do poli(succinato de butileno) (pbs) por métodos estatísticos e preparo de nanocompósitos pbs/argila organofílica via polimerização in situ*. Dissertação de M.Sc., Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.
- GOERZ, O. e RITTER H., 2012, “Polymers with shape memory effect from renewable resources: crosslinking of polyesters based on isosorbide, itaconic acid and succinic acid”, *Polymer international*, v. 62, pp. 709-712.

- GOMES, F., W., 2013, *Estudo da polimerização do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno)*. Dissertação de M.Sc., COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.
- HAACK, M. S., 2010, *Análise de materiais por espectroscopia no infravermelho dentro do sistema de gestão de qualidade conforme ABNT NBR ISO/IEC 17025*. Dissertação de M. Sc., Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil.
- HARMSSEN P., HACKMAN M. *Green building blocks for biobased plastics.:* Wageningen UR (University and Research), 2013. Disponível em: <<http://www.groenegrondstoffen.nl/downloads/Boekjes/16GreenBuildingblocks.pdf>>. Acesso em: 06 jul. 2015, 14:00.
- KONDRATOWICZ, F. L. e UKIELSKI, R., 2007, “Synthesis and hydrolytic degradation of poly(ethylene succinate) and poly(ethylene terephthalate) copolymers”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 94, pp. 375-382.
- LAMPMAN, S., 2003, *Characterization and failure analysis of plastics*, 1ª ed. USA, ASM International - The Materials Information Society.
- LI, Y. *et al*, 2010, “The identification of synthetic homopolymer end groups and verification of their transformations using MALDI-TOF mass spectrometry”, *Journal of Mass Spectrometry*, v. 45, pp. 587-611.
- LINDSTROM, A. *Poly(butylene succinate) and Poly(butylene adipate) - Quantitative Determination of Degradation Products and Application as PVC Plasticizers*. Instituto Real de Tecnologia. Estocolmo, Suécia, 2005. Disponível em: <<http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:9031/FULLTEXT01.pdf>>. Acesso em: 10 dez, 2014, 21:20.
- LIU, *et al*, 2012, “Reversible Lamellar Thickening Induced by Crystal Transition in Poly(butylene succinate)”, *Macromolecules*, v. 45, pp. 5487-5493.
- LIU, G. *et al.*, 2013, “Reversible Lamellar Thickening Induced by Crystal Transition in Poly(butylene succinate)”, *Macromolecules*, v. 45, pp. 5487-5493.

- LIU, G. *et al.*, 2013, “Stress Induced Lamellar Thickening in Poly(ethylene succinate)”, *Polymer*, v. 54, 6860, pp. 6866.
- LUCAS, E. F., SOARES, B. G. e MONTEIRO, E. E. C., 2001, *Caracterização de polímeros: Determinação de peso molecular e análise térmica*, Rio de Janeiro, Brasil, E-papers.
- MARTINI, D. S., 2005, *Polimerização do eteno em altas pressões e temperaturas utilizando catalisadores níquel- α -diimina*. Dissertação de M. Sc., Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil.
- ME GLOBAL *Diethylene glycol*,: Product guide, 2005. Disponível em: <http://www.meglobal.biz/media/product_guides/MEGlobal_DEG.pdf>. Acesso em: 2 jun. 2014, 15:30.
- MITALL, V., 2011, *Renewable polymers: synthesis, processing, and technology*, Massachusetts, USA, Scrivener Publishing LLC / John Wiley & Sons.
- MONTAUDO, G. *et al*, 1996, “Characterization of End Groups in Nylon 6 by MALDI-TOF Mass Spectrometry”, *Journal of polymer Science*, v. 34, pp. 439-447.
- NETZ P. A. e ORTEGA G. G., 2008, *Fundamentos da físico-química: uma abordagem conceitual para as ciências farmacêuticas*, Porto Alegre, Brasil, Artmed.
- NIIR (National Institute Industrial Research) Board of Consultants and Engineers, 2006, *The Complete Technology Book on Expanded Plastics, Polyurethane, Polyamide and Polyester Fibres*, Delhi, Índia, Asia Pacific Business Press Inc.
- NOORDOVER, B. A., 2006, “Co- and Terpolyesters Based on Isosorbide and Succinic Acid for Coating Applications: Synthesis and Characterization”, *Biomacromolecules*, v. 7, pp. 3406-3416.
- ODIAN, G., 2004, *Principles of Polymerization*, 4a ed. New York, USA, John Wiley & Sons.
- OLIVEIRA, S. D. *et al*, 2013, “Mapeamento tecnológico da produção do bio-ácido succínico no cenário brasileiro”, *Prospect&I (Congresso Brasileiro de Prospecção Tecnológica)*, v. 6, pp. 162-173.

- PAIVA, J. M. F. *et al*, 2006, “Avaliação da Temperatura de Transição Vítrea de Compósitos Poliméricos Reparados de Uso Aeronáutico”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 16, pp. 79-87.
- PAOLI, M. A. *Degradação e estabilização de polímeros.*: Virtual Book, 2008. Disponível em: < <http://www.chemkeys.com/blog/wp-content/uploads/2008/09/polimeros.pdf> >. Acesso em: 16 dez. 2014, 20:30.
- PAPAGEORGIU, G. Z. *et al*, 2014, “Evaluation of polyesters from renewable resources as alternatives to the current fossil-based polymers. Phase transitions of poly(butylenes 2,5-furan-dicarboxylate)”, *Polymer*, v. 55, pp. 3846-3858.
- PAPAGEORGIU, G. Z., BIKIARIS, D. N. e ACHILIAS, D. S. Z., 2007, “Effect of molecular weight on the cold-crystallization of biodegradable poly(ethylene succinate)”, *Thermochimica Acta*, v. 457, pp. 41-54.
- PARK, H. S., GONG, M. S. e KNOWLES, J. C., 2012, “Synthesis and biocompatibility properties of polyester containing various diacid based on isosor”, *Journal of Biomaterials*, v. 27, pp. 99-109.
- PASCH, H. e SCHREPP W., 2003, *MALDI TOF Mass spectrometry of synthetic polymers*, Germany, Springer Laboratory.
- PAVIA, D. L. *et al*, 2014, *Introduction to spectroscopy*, 5^a ed. Stamford, USA, MPS Limited.
- PRADO, A., G., S., 2003, “Química verde, os desafios da química do novo milênio”, *Química Nova*, v. 26, pp. 738-744.
- PU-YOU, J. *et al.*, 2014, “Synthesis and Characterization of the Dicarboxylic Acid and 1,2-Propanediol Polyesters”, *Journal of Forest products and industries*, v. 3, pp. 154-157.
- ROCHA R., R., 2007, *Estudo do comportamento reológico de suspensões argilosas da formação Corumbataí*. Dissertação de M. Sc, Instituto de Geociência e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, São Paulo, Brasil.

- RODRIGUEZ, F, 2003, *Principles of Polymer Systems*, 5ª ed. Nova York, USA, Taylor & Francis Routledge.
- RODRIGUEZ, F., 2003, *Principles of Polymer Systems*, 5ª ed. Nova York, USA, Taylor & Francis Routledge.
- ROGOSIC, M., MENCER, H. J. e GOMZI, Z., 1995, “Polidispersity index and molecular weight distributions of polymers”, *European Polymer Journal*, v. 32, pp. 1337-1344.
- RUDIN, A., 1998, *The Elements of Polymer Science and Engineering*, 2ª ed. Ontario, Canada, Elsevier Science & Technology Books.
- SANDLER, S. R. *et al*, 1998, *Polymer synthesis and characterization: a laboratory manual*, California, USA, Academic Press.
- SANTOS, S. F., 2005, *Análise de filmes poliméricos densos de AcC/PHAmcl por técnicas de DSC, DMA, XPS, Ângulo de Contato e AFM*. Dissertação de M. Sc., Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.
- SANTOS, V., E., N. 2013, *Proposta metodológica para a criação de biorefinaria de bagaço de cana produtora de bioplataformas químicas: um ensaio preliminar como parte de um sistema de simbiose industrial em Campos dos Goytacazes-RJ*. Dissertação de M. Sc., Programa de Pós-graduação em Engenharia Química - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.
- SHEFTEL, V. O., 2000, *Indirect Food Additives and polymers: migration and toxicology*, Florida, USA, CRC Press LLC.
- SHOWA DENKO K.K., *Bionolle – Biodegradable Aliphatic Polyester*. Bionolle Group, Tokyo, Japan, 2013.
- SIGMA ALDRICH, 2014, *Poly(ethylene succinate) – Propriedades*. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/182036?lang=pt®ion=BR>>. Acesso em 3 jun. 2014, 18:20.

- SIGMA ALDRICH, 2014, *Poly(propylene succinate) – Propriedades*. Disponível em: <
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/456551?lang=pt®ion=BR>>. Acesso em 28 abr. 2015, 12:20.
- SIPOS, L., 2011, “Process for preparing a polymer having a 2,5-furandicarboxylate moiety within the polymer backbone and such (co)polymers”. *Patente n° US2011/0282020*.
- SOCCIO, M. *et al*, 2007, “Aliphatic poly(propylene dicarboxylate)s: Effect of chain length on thermal properties and crystallization kinetics”, *Polymer*, v. 48, pp. 3125-3136.
- SOCCIO, M. *et al*, 2009, “Miscibility of biodegradable poly(propylene succinate)/poly(propylene adipate) blends: Effect of the transesterification reactions”, *European Polymer Journal*, v. 45, pp. 3236-3248.
- SPERLING, L., H., 2006, *Introduction to physical polymer science*, 4^a ed. New Jersey, USA, John Wiley & Sons, Inc..
- TACHIBANA, Y. *et al.*, 2010, “Chemical Synthesis of Fully Biomass-Based Poly(butylene succinate) from Inedible-Biomass-Based Furfural and Evaluation of Its Biomass Carbon Ratio”, *Biomacromolecules*, v. 11, pp. 2760-2765.
- TAN, L. *et al*, 2010, “Synthesis of Novel Biodegradable Poly(butylenes succinate) Copolyesters Composing of Isosorbide and Poly(ethylene glycol)”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 121, pp. 2291-2300.
- TRENTINI, R. S. e VIDAL, D. M., *Influência da estrutura polimérica nos parâmetros de comportamento de campo dos geossintéticos*. Instituto Tecnológico da Aeronáutica (ITA) 2003. Disponível em: <
<http://www.bibl.ita.br/ixencita/artigos/Infra06.pdf> >. Acesso em: 17 jan. 2014, 18:15.
- TSAI, *et al.*, 2008, “Synthesis and characterization of polyesters derived from succinic acid, ethylene glycol and 1,3-propanediol”, *European Polymer Journal*, v. 44, pp. 2339-2347.

- UMARE, S. S., CHANDURE, A. S. e PANDEY, R. A., 2007, “Synthesis, characterization and biodegradable studies of 1,3-propanediol based polyesters”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 92, pp. 464-479.
- WERPY, T., PETERSEN, G., (eds), 2004, “Top value added chemicals from biomass”, *US Department of Energy (USDOE)*. Disponível em: <<http://www1.eere.energy.gov/bioenergy/pdfs/35523.pdf>>. Acesso em: 17 ago. 2014, 15:20.
- WETZEL S., J., GUTTMAN C., M., FLYNN K., M., 2006, “Significant parameters in the optimization of MALDI-TOF-MS for synthetic polymers”, *American Society for Mass Spectrometry*, v. 17, pp. 246-252.
- XU, J. e GUO, B. H., 2010, “Microbial Succinic Acid, Its Polymer Poly(butylene succinate), and Applications”, *Plastics from Bacteria: Natural Functions and Applications*, doi: 10.1007/978-3-64203287_5_14.
- XU, J. e GUO, B. H., 2010, “Poly(butylene succinate) and its copolymers: Research, development and industrialization”, *Biotechnology Journal*, v. 5, pp. 1149-1163.
- YAWS, C., L., 2015, *The Yaws handbook of vapor pressure: Antoine coefficients*, 2^a ed, Gulf Professional Publishing (GPP).