

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DESENVOLVIMENTO DE POLÍMEROS À BASE DE GLICEROL

Daniel Alberto Carbo Dabove

São Carlos  
2013



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DESENVOLVIMENTO DE POLÍMEROS À BASE DE GLICEROL

Daniel Alberto Carbo Dabove

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais como requisito  
parcial à obtenção do título de MESTRE EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Co-orientador: Dr. José Manoel Marconcini

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos

2013

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar  
Processamento Técnico  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

C264d Carbo Dabove, Daniel Alberto  
Desenvolvimento de polímeros à base de glicerol /  
Daniel Alberto Carbo Dabove. -- São Carlos : UFSCar,  
2016.  
91 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de  
São Carlos, 2013.

1. Glicerol. 2. Poliésteres. 3. Análises  
térmicas. I. Título.

## **DEDICATÓRIA**

Ao PPGCEM-UFSCar,  
À Embrapa Instrumentação  
À família,  
Aos amigos,  
Obrigado por tudo.

## **VITAE DO CANDIDATO**

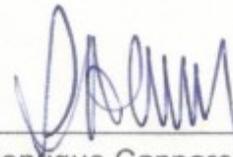
Engenheiro de Nanossistemas, especialização em Microssistemas pela  
Louisiana Tech University, EUA (2009)

O diploma foi Reconhecido e Revalidado como Engenheiro Físico pela UFSCar  
(2013)



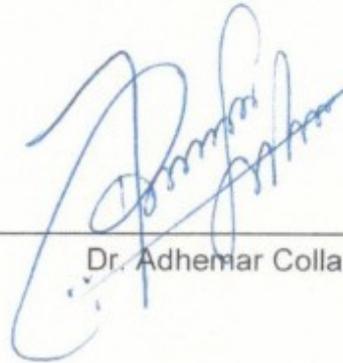
MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE  
DANIEL ALBERTO CARBO DABOVE  
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO  
CARLOS, EM 05 DE AGOSTO DE 2013.

BANCA EXAMINADORA:



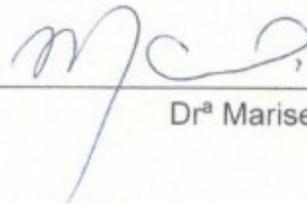
---

Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso  
ORIENTADOR  
EMBRAPA



---

Dr. Adhemar Colla Ruvolo Filho  
UFSCar



---

Drª Mariselma Ferreira  
UFABC



## AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattosso pela oportunidade e apoio durante todo o mestrado

Ao Dr. José Manoel Marconcini pelo suporte durante todo o mestrado, pela orientação, pelos ensinamentos e uma grande amizade.

Ao Dr. Eliton Medeiros pela orientação e auxílio.

Aos companheiros, técnicos e funcionários da Embrapa, Silviane, Viviane, Adriana, Marcelo, Godoy, Carol, Alfredo, Breno, Colnago, pela disponibilidade e presteza durante todo o período do mestrado.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos por uma valiosa oportunidade.

À Embrapa Instrumentação pela infra-estrutura e excelentes equipamentos.

À minha família pelo suporte.

Aos amigos pela companhia.

À CAPES pela bolsa.

Ao Brasil pela alegria.



## RESUMO

O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de polímeros à base de glicerol, variando-se como reagentes diferentes ácidos carboxílicos e anidridos de ácidos. Em sínteses distintas, o glicerol foi combinado em quantidades equimolares com: ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido cítrico, anidrido maleico e anidrido ftálico, utilizando-se 3% em massa de catalisador ácido p-tolueno sulfônico. Misturas das reações de polimerização foram analisadas por termogravimetria onde foi identificada uma mudança de fase de gel para sólido. Um modelamento de ordem de reação foi aplicado para a fase sólida em condições isotérmicas, permitindo a obtenção da energia de ativação. Polímeros foram sintetizados utilizando um reator de vidro adaptado com uma bomba de vácuo, sob fluxo de nitrogênio gasoso e agitação mecânica para reduzir a quantidade de bolhas geradas durante a reação. Um molde de politetrafluoroetileno foi construído para obter corpos de prova segundo a norma ASTM D638 tipo V. A resistência à tração dos polímeros variou de 1,66 a 10,79MPa e, dependendo do reagente utilizado na síntese, esta propriedade aumentou na seguinte seqüência: ácido succínico, ácido, glutárico, ácido adípico, ácido cítrico, anidrido ftálico, anidrido maleico. As temperaturas de transição vítrea dos polímeros variaram de 23,5 a 92,5°C. As análises de <sup>13</sup>C Ressonância Magnética Nuclear e Espectroscopia por Infravermelho confirmaram a presença da ligação tipo éster nos polímeros sintetizados.

**Palavras-Chave:** Glicerol. Poliésteres. Análises Térmicas.



## **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF GLYCEROL BASED POLYMERS**

### **ABSTRACT**

The objective of this work was to develop novel polymers based on the mixture of glycerol with carboxylic acids and acid anhydrides. Glycerol was combined in individual synthesis with using equimolar of succinic acid, glutaric acid, adipic acid, citric acid, maleic anhydride and phthalic anhydride using 3%wt of catalyst p-toluenesulfonic acid. Reaction mixtures were analyzed by thermogravimetric analysis and the phase transition from gel to solid was identified. A reaction order model was applied to the solid phase under isothermal conditions so the activation energy of the mixture could be calculated. Polymers were synthesized using a fabricated glass reactor with vacuum capability, nitrogen reflux and mechanical stirring in order to reduce the amount of bubbles generated during the synthesis. A polytetrafluoroethylene mold was constructed and used to produce slab specimens for mechanical testing in accordance with the standard ASTM D638 type V. Tensile Strength of the polymers ranged from 1.66 to 10.79MPa and increased depending on the reagent used in the following order: succinic acid, glutaric acid, adipic acid, citric acid, phthalic anhydride and maleic anhydride. Glass Transition Temperature were measured for all polymers and ranged from 23.5 to 92.5°C. <sup>13</sup>C Nuclear Magnetic Resonance and Fourier Transform Infrared Spectroscopy confirm the presence of ester type linkage for all polymers that were analyzed.

**Keywords:** Glycerol. Polyesters. Thermal Analysis.



## **PARTICIPAÇÕES EM CONGRESSOS**

DABOVE, D. A. C. et al. Síntese e caracterização de polímeros à base de glicerol, ácido cítrico e ácido succínico. In: JORNADA CIENTÍFICA - EMBRAPA SÃO CARLOS, 3., 2011, São Carlos – SP. **Anais...** São Carlos: Embrapa, 2011.

DABOVE, D.A.C. et al. Síntese e caracterização de polímeros à base de glicerol, ácido adípico e anidrido ftálico. In: JORNADA CIENTÍFICA – EMBRAPA SÃO CARLOS, 4., 2012, São Carlos – SP. **Anais...** São Carlos: Embrapa, 2012.



## ÍNDICE DE ASUNTOS

BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO .....	v
ABSTRACT.....	vii
PARTICIPAÇÕES EM CONGRESSOS .....	ix
ÍNDICE DE ASUNTOS .....	xi
ÍNDICE DE TABELAS .....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIACIONES.....	xxi
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA .....	3
2.1 Biodiesel .....	3
2.2 Glicerina Bruta .....	5
2.3 Glicerol.....	6
2.4 Poliésteres .....	7
2.4.1 História.....	7
2.4.2 Síntes.....	8
2.5 Características Químicas do Glicerol .....	9
2.6 Ácidos Carboxílicos .....	13
2.6.1 Ácido Succínico .....	13
2.6.2 Ácido Glutárico .....	14
2.6.3 Ácido Adípico.....	15
2.6.4 Ácido Cítrico .....	17
2.7 Anidridos de Ácidos Carboxílicos .....	19
2.7.1 Anidrido Maleico .....	19

2.7.2 Anidrido Ftálico .....	21
2.8 P-Tolueno Sulfônico.....	23
2.9 Polímeros a base de Glicerol.....	25
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	29
3.1 Materiais.....	29
3.2 Caracterizações dos Reagentes .....	29
3.2.1 Termogravimetria dos Reagentes (TG).....	29
3.2.2 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).31	
3.3 Caracterizações das Misturas Poliméricas .....	32
3.3.1 Ensaio de Solubilidade.....	32
3.3.2 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).33	
3.3.3 Termogravimetrias das Misturas (TG).....	37
3.4 Sínteses dos Polímeros .....	40
3.5 Caracterização dos corpos de prova .....	44
3.5.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	44
3.5.2 Termogravimetria (TG).....	45
3.5.3 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).45	
3.5.4 Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13 ( <sup>13</sup> C RMN).....	45
3.5.5 Ensaio Mecânicos Sob Tração.....	46
3.5.6 Dureza Shore .....	47
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	49
4.1 Termogravimetria dos Reagentes.....	49
4.2 Ensaio de Solubilidade.....	50
4.3 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)....	51
4.4 Termogravimetria das Misturas.....	58
4.5 Termogravimetria das Redes Poliméricas Finais.....	64
4.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	66
4.7 Ensaio de tração .....	68

4.8 Ensaio de Dureza .....	70
4.9 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) Redes Poliméricas Finais .....	71
4.10 Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13 das Redes Poliméricas Finais .....	73
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	77
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS .....	79
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	81
APÊNDICE A.....	89



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Propriedades do Glicerol.....	9
Tabela 2.2 - Propriedades do Ácido Succínico .....	12
Tabela 2.3 - Propriedades do Ácido Glutárico.....	13
Tabela 2.4 - Propriedades do Ácido Adípico.....	14
Tabela 2.5 - Propriedades do Ácido Cítrico.....	16
Tabela 2.6 - Propriedades de Anidrido Maleico.....	17
Tabela 2.7 - Propriedades de Anidrido Ftálico.....	19
Tabela 3.1 - Parâmetro de Solubilidade de Hansen para os diferentes solventes utilizados.....	26
Tabela 3.2 - Picos de Vibração característicos dos ácidos carboxílicos e alcoóis.....	27
Tabela 3.3 - Picos de Vibração característicos dos ésteres.....	28
Tabela 4.1 - Dados extraídos das curvas TG dos reagentes puros.....	40
Tabela 4.2 - Dados extraídos da análise de FT-IR da amostra de glicerol com ácido adípico.....	45
Tabela 4.3 - Dados extraídos da análise de FTIR da amostra de Glicerol com anidrido ftálico.....	47
Tabela 4.4 - Dados extraídos das curvas TG das misturas.....	51
Tabela 4.5 - Constante aparente de reação e Energia de Ativação para todas as misturas.....	54
Tabela 4.6 - Resultados dos ensaios de TG para os polímeros sintetizados	56
Tabela 4.7 - Resultados dos ensaios de DSC para os polímeros sintetizados.....	58
Tabela 4.8 - Resultados dos ensaios de Tração para os polímeros sintetizados.....	60
Tabela 4.9 - Resultados dos ensaios de Dureza para os polímeros sintetizados.....	62



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Transesterificação do Biodiesel.....	3
Figura 2.2 Esquema global de um processo contínuo de produção de Biodiesel.....	4
Figura 2.3 Mercado de Glicerol (volumes e usos industriais) .....	6
Figura 2.4 Esterificação por meio de catalise ácida.....	8
Figura 2.5 Etapas da reação de esterificação entre um álcool e um ácido carboxílico na presença de um catalisador ácido forte.....	10
Figura 2.6 Aparelho para a preparação de glicerol e anydrido ftálico.....	20
Figura 3.1 - Panela Hermética utilizada nas termogravimetrias das misturas.....	29
Figura 3.2 - Reator de vidro personalizado para a produção de poliésteres.....	32
Figura 3.3 - Molde de Teflon construído para obtenção de corpos de prova em acordo com a medida ASTM D638 tipo V.....	34
Figura 3.4 - Metodologia de extração da Temperatura de Transição Vítrea.....	35
Figura 4.1 - Curvas TG dos reagentes utilizados na polimerização do glicerol. Condições experimentais: razão de aquecimento de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , atmosfera de nitrogênio, $40\text{mL min}^{-1}$ no forno e $20\text{mL min}^{-1}$ na balança...	39
Figura 4.2 - FT-IR dos reagentes utilizados nas misturas avaliadas. Os espectros foram obtidos utilizando 32 varreduras por minuto e uma resolução de $1\text{cm}^{-1}$ entre $4000$ e $400\text{cm}^{-1}$ .....	42
Figura 4.3 - FT-IR da mistura de glicerol e ácido adípico utilizando o método <i>Drop Cast</i> sobre uma pastilha de KBr. Os valores a esquerda dos gráficos representam o tempo em minutos que a amostra foi submetida ao tratamento térmico.....	43
Figura 4.4 - Deconvolução de espectro de FT-IR da mistura de glicerol e ácido adípico na região de estiramento da carbonila.....	45

Figura 4.5 - FT-IR da mistura de glicerol e anidrido ftálico utilizando o método <i>Drop Cast</i> sobre uma pastilha de KBr. Os valores a esquerda dos gráficos representam o tempo em minutos que a amostra foi submetida ao tratamento térmico.....	46
Figura 4.6 - Deconvolução de espectro de FT-IR da mistura de glicerol e anidrido ftálico na região de estiramento da carbonila.....	47
Figura 4.7 - Curva TG/DTG da mistura de Glicerol com Ácido Cítrico em comparação com a curva teórica de TG dos reagentes. Condições experimentais: razão de aquecimento de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , atmosfera de nitrogênio, $40\text{mL min}^{-1}$ no forno e $20\text{mL min}^{-1}$ na balança.....	49
Figura 4.8 - Fotografias das placas utilizadas após análise TG da mistura de ácido cítrico com glicerol.....	50
Figura 4.9 - Curvas isotérmicas da mistura entre glicerol com ácido cítrico. Condições experimentais: As misturas foram aquecidas a $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até atingir a isoterma correspondente, atmosfera de nitrogênio, $40\text{mL min}^{-1}$ no forno e $20\text{mL min}^{-1}$ na balança.....	52
Figura 4.10 - $\ln(k_{ap})$ em função do inverso da temperatura absoluta para todas as reações estudadas.....	53
Figura 4.11 - Curvas TG/DTG da mistura das redes poliméricas finais. Condições experimentais: razão de aquecimento de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , atmosfera de nitrogênio, $40\text{mL min}^{-1}$ no forno e $20\text{mL min}^{-1}$ na balança.....	55
Figura 4.13 - Diagrama esquemático das Curvas de Tensão-Deformação para todos os polímeros sintetizados.....	57
Figura 4.14 - Corpos de prova dos polímeros de glicerol com ácido cítrico (transparente) e anidrido ftálico (amarelo) respectivamente, mostrando a presença de bolhas e irregularidades nos corpos de prova obtidos.....	59
Figura 4.15 - FT-IR dos reagentes utilizados nas reações de polimerização. Os espectros foram obtidos utilizando 32 varreduras por minuto e uma resolução de $1\text{cm}^{-1}$ entre $4000$ e $400\text{cm}^{-1}$ .....	63
Figura 4.16 - FT-IR dos polímeros finais após moagem criogênica. Os espectros foram obtidos utilizando 32 varreduras por minuto e uma resolução de $1\text{cm}^{-1}$ entre $4000$ e $400\text{cm}^{-1}$ .....	64

Figura 4.17 - Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ mostrando o deslocamento de picos dos reagentes na reação de polimerização entre glicerol e ácido cítrico	65
Figura 4.18 - Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ mostrando o deslocamento de picos dos reagentes na reação de polimerização entre glicerol e anidrido maleico.....	66



## SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

ASTM - American Society for Testing and Materials

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

DFT - Density functional theory

DSC - Calorimetria Exploratoria Diferencial

GPC - Gel permeation chromatography

PBA - Poli(butileno adipato)

PBAD - Poli(butileno adipato)

PBSA - Poli(butileno-succinato-adipato)

PBSU - Poli(butileno-succinato)

PET - Politereftalato de etileno

SSP - Solid State Polimerization

TG - Termogravimetria



## 1 INTRODUÇÃO

Em 2010, a Europa foi o principal produtor de biodiesel em todo o mundo. A última diretiva da União Européia exigiu que todos os combustíveis fósseis diesel devem ter, pelo menos, 5,75% de biodiesel em sua mistura [1]. À classificação ASTM para a mistura entre o diesel fóssil e biodiesel é atribuída a letra B, enquanto o número que segue é a quantidade em porcentagem da mistura. No Brasil, o biodiesel é adicionado ao óleo diesel fóssil, em conformidade com a legislação B5, que contém 5% de biodiesel e combustíveis fósseis de 95% diesel. Em 2010, o Brasil produziu aproximadamente 250 mil toneladas de biodiesel e, em 2015, o consumo deverá atingir mais de um milhão de toneladas por ano [2]. Para cada 90 m<sup>3</sup> de biodiesel produzido por transesterificação, cerca de 10 m<sup>3</sup> de glicerina é gerada como subproduto. Glicerina bruta, como ela é produzida durante a produção de biodiesel, infelizmente contém contaminantes demais para encontrar uma aplicação útil em química ou farmácia, sem purificação. Este cenário indica que para uma comercialização viável de biodiesel, aplicações em grande escala de glicerina são essenciais.

Este projeto tem como objetivo a síntese e caracterização de polímeros à base de glicerol, variando-se como reagentes diferentes ácidos carboxílicos e anidridos de ácidos. Em sínteses distintas, o glicerol foi combinado em quantidades equimolares com: ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido cítrico, anidrido maleico e anidrido ftálico, utilizando-se 3% em massa de catalisador p-tolueno sulfônico. Para o estudo da reação química utilizou-se a Termogravimetria (TG) e Espectroscopia de Infravermelho. Para o estudo das propriedades térmicas dos polímeros sintetizados utilizou-se, Termogravimetria, Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e, para as propriedades mecânicas utilizou-se Ensaio Mecânico sob Tração e Ensaio de Dureza. Na caracterização estrutural Espectroscopia de Infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear <sup>13</sup>C foi utilizada.



## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Biodiesel

Devido ao aumento do preço do petróleo e as preocupações ambientais com a poluição proveniente de emissões de combustíveis fósseis, o biodiesel está se tornando uma área de desenvolvimento de grande importância. Existem diferentes definições para o conceito de biodiesel. Algumas definições consideram biodiesel como qualquer mistura de óleo vegetal e diesel fóssil, enquanto outros levam em conta apenas misturas de ésteres alquílicos de óleos vegetais ou gorduras animais e óleo diesel. A definição adotada pela Agência Reguladora de Biodiesel no Brasil, Associação Nacional de Petróleo, Gás Natural e Bicomcombustível (ANP) [2], é: "um combustível obtido a partir de misturas, em diferentes proporções, de diesel fóssil e ésteres alquílicos de óleos vegetais ou gorduras animais".

Do ponto de vista químico, o biodiesel é o éster de alquila de ácidos graxos, feita pela transesterificação de diferentes tipos de óleos (triglicérides), quando eles reagem com um álcool de cadeia curta, geralmente metanol ou etanol, para produzir ésteres e glicerina [3]. Um catalisador, como KOH é geralmente usado para acelerar a reação (Figura 2.1).

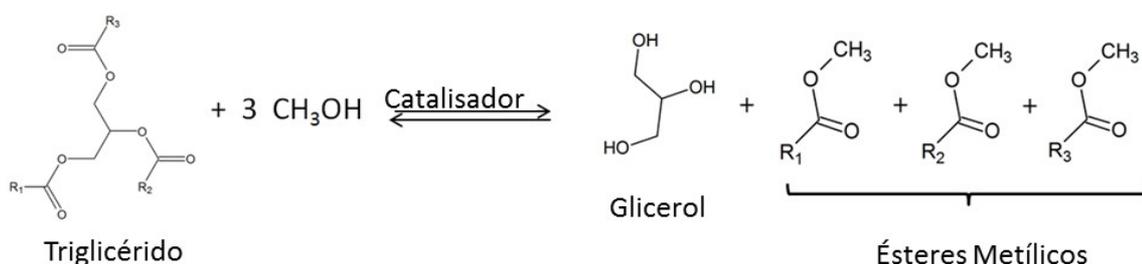


Figura 2.1 - Transesterificação do Biodiesel [4].

No Brasil, o óleo de soja é uma fonte que já tem escala para a produção de biodiesel. No entanto, outras fontes, como girassol, dendê, canola, amendoim, algodão, óleo de palma, coco, e principalmente, óleo de mamona, pode ser usado em um futuro próximo, uma vez que seu cultivo atinge uma economia favorável para sua produção [4].

Um dos processos convencionais de produção do biodiesel na indústria é a produção por bateladas, usado para pequenas plantas (produzem menos de 30.000 toneladas por ano), ou a produção contínua, usada em plantas maiores (Figura 2.2). Hidróxido de sódio ou metilato de sódio são frequentemente usados como catalisadores. O Sódio é recuperado após a reação de transesterificação como glicerato de sódio, metilato de sódio, ou sob a forma de sabões de sódio na fase da glicerina. Uma etapa de neutralização ácida com ácido clorídrico aquoso é necessária para neutralizar esses sais. Nesse caso, a glicerina é obtida como uma solução aquosa contendo cloreto de sódio. Dependendo do processo, a pureza da glicerina final é cerca de 80-95% [5].

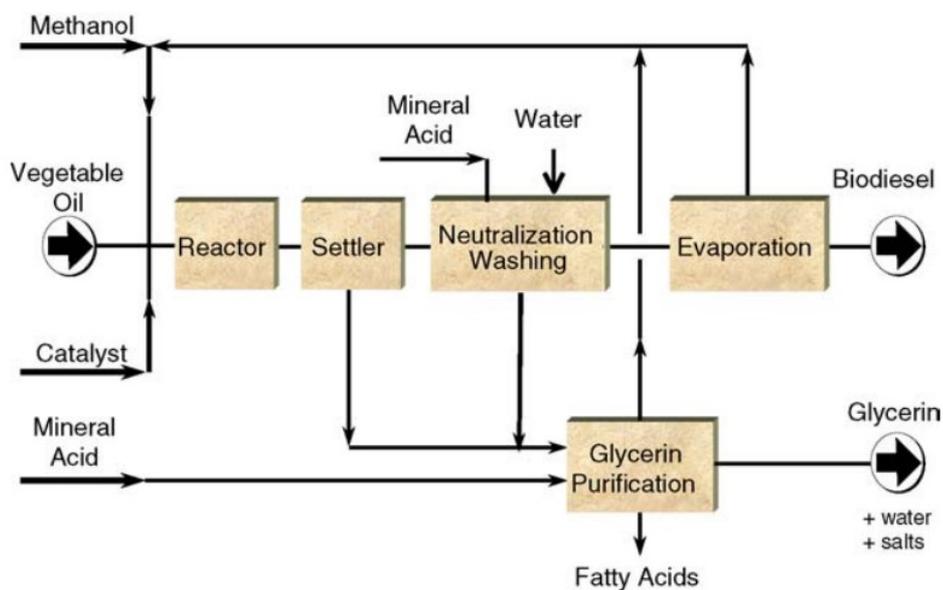


Figura 2.2 - Esquema global de um processo contínuo de produção de Biodiesel.

A fonte de álcool para a produção de Biodiesel, em geral, é o metanol. No Brasil, o etanol da cana de açúcar tem um grande potencial como fonte de álcool, mesmo que tenha menos reatividade do que o metanol, que é disponível em grandes quantidades e é não-tóxico [4].

## 2.2 Glicerina Bruta

A glicerina bruta é o subproduto da transesterificação de triglicerídeos na produção do biodiesel. A glicerina bruta que sai da síntese de biodiesel geralmente contém glicerol com pureza entre 55% e 90%, misturado a triglicerídeos não convertidos, metanol não convertido, biodiesel, sabões e outras contaminação presentes [7]. Glicerina bruta infelizmente contém contaminantes demais para encontrar uma aplicação útil em química ou farmácia sem tratamento de purificação. Destilação convencional é o método mais comumente praticado para a purificação da glicerina em alto rendimento, sendo um processo intensivo de energia e, portanto, muito caro. Embora novas estratégias de baixo custo de purificação foram desenvolvidas, como por exemplo, técnicas de troca iônica específicas para tratar o elevado teor de sal, os custos ainda continuam altos [6].

Como resultado do alto custo de purificação da glicerina, as aplicações de glicerina de alta qualidade em farmacêutica e química ainda não foram desenvolvidas. O mercado de glicerina refinada é descrito como sendo forte (com a alimentação de novas aplicações e novos produtos químicos), enquanto o mercado de glicerina bruta é descrito como fraco. Em um cenário futuro, a combinação de altos preços do petróleo e os baixos preços da glicerina bruta apontam para o desenvolvimento do glicerol como plataforma para a indústria química e farmacêutica [7].

### 2.3 Glicerol

O glicerol é essencialmente glicerina de pureza acima de 99%, apresentado características a temperatura ambiente de um líquido, inodoro, incolor e viscoso com sabor adocicado, que pode ser derivado da petroquímica ou de matérias-primas naturais. Glicerol é uma das substâncias químicas mais versáteis e valiosas conhecidas pelo homem.

A quantidade total de glicerol consumido em 2007 pelo mundo ascende a nove milhões de toneladas por ano. A figura 2.3 mostra o distribuição do mercado de glicerol no qual é observado que este não é dominado por nenhuma aplicação específica. A quantidade de glicerol que vai anualmente para aplicações técnicas é de cerca de 160.000 toneladas e deve crescer a uma taxa anual de 2,8% [8]. A indústria de polímeros representa 24% do uso de glicerol [8]. Glicerol é usado na fabricação de polióis para espumas flexíveis e, também em espumas rígidas de poliuretano. É utilizado em revestimentos de superfície, em tintas, como amaciante e plastificante [7].

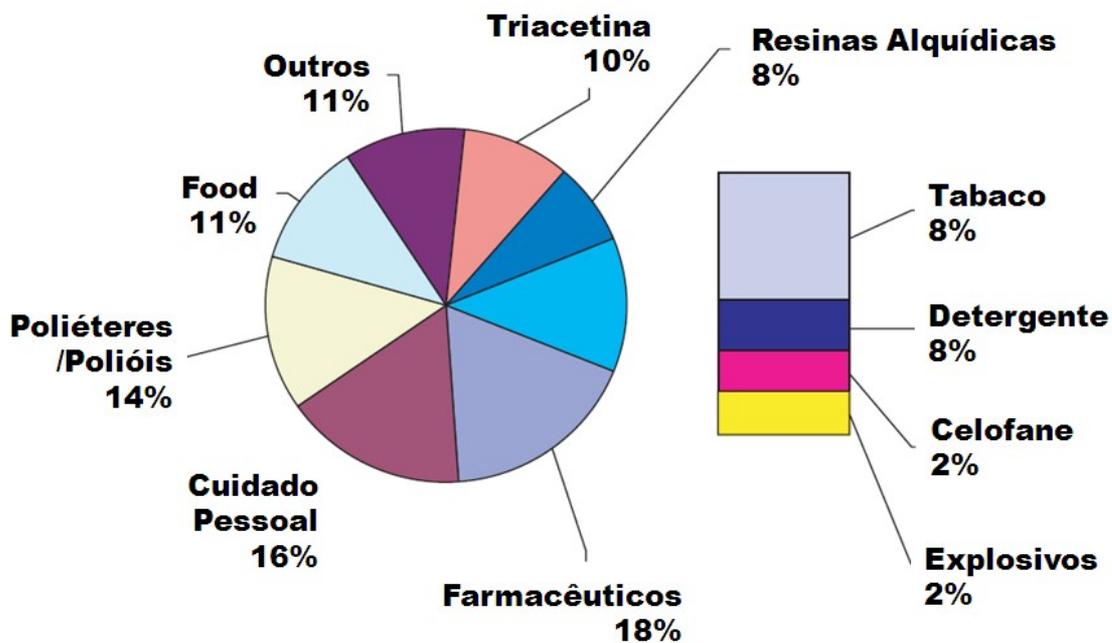


Figura 2.3 - Mercado de Glicerol (volumes e usos industriais) [8].

## 2.4 Poliésteres

### 2.4.1 História

O termo poliéster se refere a materiais poliméricos contendo grupos éster como principais componentes estruturais das principais cadeias das macromoléculas dos quais o polímero é composto [9]. O início comercial de poliésteres foi uma resina sintética alquídica chamada *glyptal*, que foi introduzida pela General Electric Company nos EUA e foi sintetizada usando glicerol e ácido abiético.

Uma resina alquídica é essencialmente derivada de um poliéster ou polióis reagindo com um ácido dicarboxílico ou anidrido de ácido carboxílico. O nome *alquid* é derivado do nome original "alcid", refletindo o fato de que são derivados do álcool e ácidos orgânicos. Já em 1857, o glicerol foi utilizado como um agente de polimerização quando Berzelius e colaboradores escreveram sobre uma resina de ácido tartárico e glicerol. Em 1853, Berthelot obteve uma resina de glicerol e ácido cianídrico. Em 1856, Van Bemmelen desenvolveu glicerídeos a partir de misturas entre glicerol e ácido succínico e ácido cítrico [10].

No início do século 20, uma série de artigos e patentes foram publicadas em experimentos com diferentes proporções molares de anidrido ftálico e glicerol [11]. Callahan em 1912 registrou uma patente mostrando que a reação entre o glicerol e anidrido ftálico para a produção de poliésteres deve ser realizada em duas etapas: a primeira onde a temperatura é gradualmente aumentada para cerca de 210°C e mantida por um período de poucas horas, e uma segunda etapa onde se abaixa a temperatura para cerca de 100°C durante um período de muitas horas, dependendo das dimensões da amostra [10]. A segunda etapa, que leva ao endurecimento, pode ser realizada após o revestimento ou impregnação do material a ser tratado.

### 2.4.2 Síntese

A reação de polimerização entre o grupo álcool do glicerol e um grupo carboxila do ácido carboxílico, pode ser classificada como uma reação de policondensação (figura 2.4). O mecanismo de esterificação na presença de um catalisador ácido envolve o ácido carboxílico recebendo um próton do catalisador e o grupo álcool atacando a carbonila protonada para dar um intermediário tetraédrico. Um próton é perdido para o átomo de oxigênio [12].

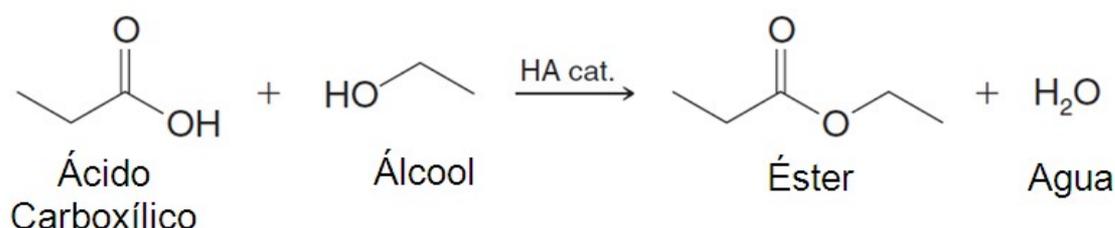


Figura 2.4 - Esterificação por meio de catalise ácida [9].

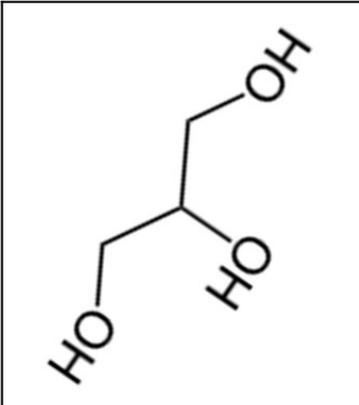
As sínteses de poliésteres comuns, tais como o poli-tereftalato de etileno (PET), são feitas em dois passos. O primeiro deles é a esterificação do álcool e ácido carboxílico para formar um pré-polímero. A água é subproduto da reação de esterificação, sendo esta removida através de um sistema de coluna que ajuda a monitorar o progresso da reação. O segundo passo da reação é de policondensação no estado sólido, na qual uma reação de transesterificação ocorre na fase sólida.

A massa molecular de poliésteres pode ser aumentada por meio de policondesação na fase sólida. Este processo é conhecido como *solid-state policondensation* ou polimerização em estado sólido. A síntese de poliésteres, como PET de alta viscosidade para garrafas, geralmente envolve um processo de SSP, a fim de aumentar a viscosidade de fusão e evitar a reversibilidade da reação de polimerização. Polimerização em estado sólido induz uma maior taxa de polimerização, uma vez que o tamanho das partículas é muito menor e tem um caminho mais curto de difusão. O estágio SSP geralmente é realizado sob vácuo ou em atmosfera de gás inerte [10].

## 2.5 Características Químicas do Glicerol

O Glicerol ou 1,2,3-propanetriol (Tabela 2.1) é um composto orgânico o qual pode ser obtido de matérias primas naturais e petroquímicas. É completamente solúvel em água e álcoois, insolúvel em hidrocarbonetos e pouco solúvel em outros solventes comumente utilizados. Em sua condição anidrido pura, o glicerol tem um ponto de fusão de 18,2°C e um ponto de ebulição de 290°C (nas CNTP). Ainda, possui uma combinação única de propriedades físicas que permitem seu emprego em muitos milhares de produtos comerciais. [13]. O nome “glicerol” origina-se da palavra grega *glykys*, que significa doce, e foi descoberto em 1779 pelo químico Carl W. Scheele que observou a formação de um líquido viscoso e transparente durante o aquecimento do azeite na presença de óxido de Chumbo. Em 1999, Chelli e seus colaboradores utilizaram a Teoria do Funcional de Densidade (*density functional theory*) (DFT) para analisar as interações moleculares do tipo ligação de Hidrogênio presentes na molécula (intramoleculares) e entre elas (intermoleculares) [14], [15].

Tabela 2.1 - Propriedades do Glicerol.

	<b>Fórmula Química</b>	$C_3H_5(OH)_3$
	<b>Massa Molecular</b>	92,09382g mol <sup>-1</sup>
	<b>Densidade</b>	1,261g cm <sup>-3</sup>
	<b>Solubilidade em água</b>	0,73g l <sup>-1</sup> a 20 °C
	<b>Ponto de Fusão</b>	18,2°C
	<b>Ponto de Ebulição</b>	290°C
	<b>Flash Point</b>	160°C

Fonte: [16].

A molécula de glicerol não contém átomos de carbono assimétricos, no entanto, possui um isomerismo conformacional que o torna pró-quiral. Existem seis estruturas diferentes de glicerol formadas a partir de uma mesma cadeia principal, como apresentado na Figura 2.5. Dentro das seis estruturas principais,

existem ainda variações resultantes de rotações em cinco possíveis ângulos diedros, originando 486 isômeros conformacionais.

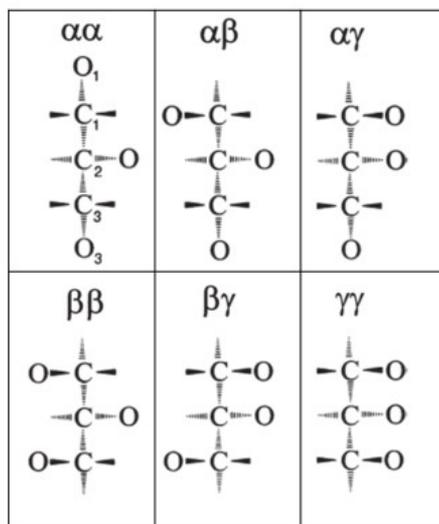


Figura 2.5 – Arranjos atômicos da molécula de glicerol [15].

As técnicas de DFT indicam diferentes contribuições das diferentes conformações do glicerol para a entalpia e entropia, através da associação com a energia livre de Gibbs. A partir destas técnicas, as diferentes conformações da molécula de glicerol foram estudadas em diferentes fases sobre várias temperaturas. Foi então, possível constatar que na faixa de 300 a 400°K em estado gasoso, o glicerol apresenta, em geral, três tipos de estrutura:  $\sigma\sigma$ ,  $\sigma\gamma$  e  $\gamma\gamma$ . Com a diminuição da temperatura e a presença da fase líquida, as conformações  $\sigma\sigma$  se estabilizam, apresentando menor energia, enquanto as  $\gamma\gamma$  se desestabilizam.

Percebeu-se ainda, que na fase condensada, em média 95% das moléculas do líquido unem-se por ligações de hidrogênio e que independente da temperatura ou fase, uma rede altamente ramificada de moléculas ligadas por ligações de hidrogênio é apresentada. Devido à existência desta densa rede ligada por pontes de hidrogênio, a viscosidade e o ponto de ebulição do glicerol são elevados, sendo que o número médio de ligações de hidrogênio por molécula varia aproximadamente de 2,1 no estado vítreo para 1,2 no estado líquido.

Descartando as conformações assimétricas, restam apenas 126 conformações possíveis da molécula do glicerol. Estas foram, então, analisadas utilizando métodos de DFT por Callahan e colaboradores [17]. Os resultados de DFT mostraram que a molécula com menor energia conformacional forma uma estrutura cíclica com três ligações de hidrogênio intramoleculares (Figura 2.6 – A). Esta configuração, chamada  $gG'g$ ,  $g'Gg$ , apresenta uma estrutura  $\gamma\gamma$ , e apresenta-se em estado gasoso, sem interação com solvente.

Já a Figura 2.6 –B, também demonstra uma conformação de menor energia, porém, esta se encontra em fase líquida e há interação com solvente. Nesta conformação, o glicerol é estabilizado por uma combinação de ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares, considerando a solvatação da hidroxila. Considerando as duas conformações em diferentes fases, a segunda é mais energeticamente estável devido a sua menor energia relativa e ao fato de que a primeira possui suas três hidroxilas envolvidas em ligações de hidrogênio intramoleculares que impedem a interação com o solvente.

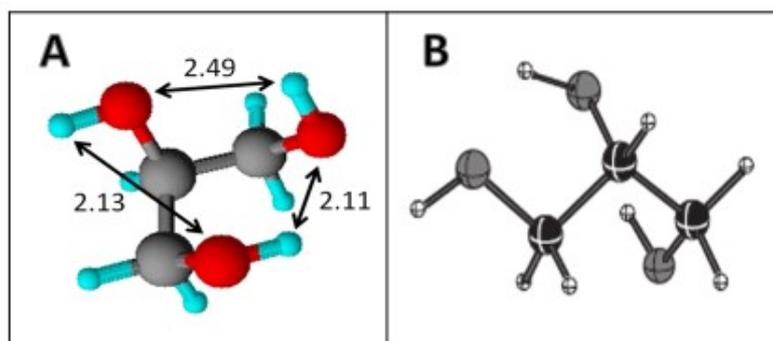


Figura 2.6 – Conformação da molécula de glicerol de menor energia na fase gasosa (com destaque para a distância entre as ligações de hidrogênio) (A) e na fase líquida (B), determinadas por DFT [17].

O glicerol pode formar ésteres com ácidos carboxílicos sofrendo uma reação de substituição-eliminação (Figura 2.7). A reação se inicia com o ácido carboxílico recebendo um próton do catalisador ácido, em seguida, o álcool ataca

o grupo carbonila protonado, resultando em um intermediário tetraédrico (etapa 2 da figura 2.7). A terceira etapa mostra a transferência de um próton entre um átomo de oxigênio e outro que seguida da perda de uma molécula de água e formação de um éster protonado (etapa 4 da figura 2.7). Então, ocorre a transferência de um próton a uma base de fraca (etapa 5 da figura 2.7) e, finalmente, o éster é formado (etapa 6 da figura 2.7) [12].

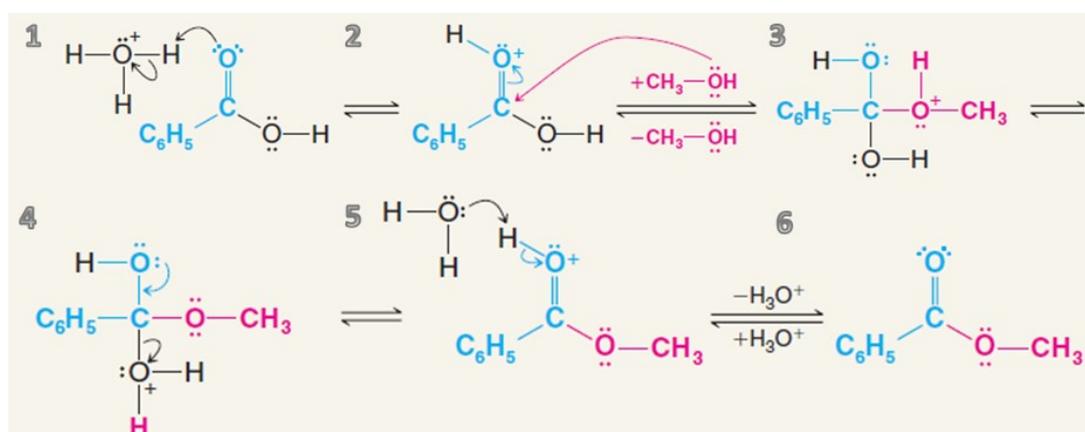


Figura 2.7 Etapas da reação de esterificação entre um álcool e um ácido carboxílico na presença de um catalisador ácido forte [12].

Grupos volumosos perto do sítio da reação, seja na componente de álcool ou em um componente ácido, causam o impedimento estérico e diminuem, assim, a velocidade da reação, afetando fortemente a taxa de conversão numa hidrólise de ésteres. Álcoois terciários presentes no glicerol, reagem tão lentamente durante uma esterificação ativada por catálise ácida que normalmente sofrem eliminação. No entanto, eles podem ser convertidos em ésteres de forma segura através do uso de cloretos de acila e anidridos. Além disso, ligações de éster podem ser feitas entre duas moléculas de álcool porque os álcoois atuam como nucleófilos e também podem reagir com álcoois protonados [12].

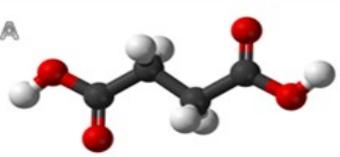
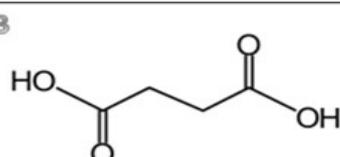
## 2.6 Ácidos Carboxílicos

A seguir são apresentadas as propriedades de diferentes ácidos carboxílicos candidatos para formar redes de poliésteres com o glicerol, que foram selecionados considerando fatores como funcionalidade, massa molecular, origem e produção. Além disso, um breve resumo de artigos científicos utilizando os ácidos em questão em reações de polimerização. Os ácidos selecionados para o trabalho foram o ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico e ácido cítrico.

### 2.6.1 Ácido Succínico

O ácido succínico, também conhecido como ácido butanodióico, ácido 1,2-etanodicarboxílico, ou ácido âmbar possui fórmula molecular  $C_4H_6O_4$  e é obtido geralmente pelo processo de hidrogenação do ácido ou anidrido maleico [18]. A tabela 2.2 resume as principais propriedades do ácido consideradas no projeto, sendo elas: massa molecular, densidade, solubilidade, ponto de fusão e ponto de ebulição. Do ponto de vista químico, o ácido succínico é caracterizado pela reatividade dos dois grupos carboxílicos e dos dois grupos metileno. Em temperatura ambiente é um sólido incolor, inodoro e em forma de cristais, capaz de ser combustível e corrosivo.

Tabela 2.2 - Propriedades do Ácido Succínico

	<b>Fórmula Química</b>	$C_4H_6O_4$
	<b>Massa Molecular</b>	$118,09g\ mol^{-1}$
	<b>Densidade</b>	$1,619g\ cm^{-3}$
	<b>Solubilidade em água</b>	Solúvel
	<b>Ponto de Fusão</b>	$135^{\circ}C$
	<b>Ponto de Ebulição</b>	Se decompõe
	<b>Flash Point</b>	

Fonte: [16].

Ahn e colaboradores [19] sintetizaram poliésteres biodegradáveis tais como o poli(butileno-succinato) (PBSU), poli(butileno adipato) (PBAD) e diferentes copolímeros de poli(butileno-succinato-adipato) (PBSA) variando-se as concentrações dos ácidos. Esta pesquisa investigou o efeito da variação na concentração dos ácidos em relação a possíveis mudanças no peso molecular, temperatura de transição e processo de biodegradação dos poliésteres sintetizados.

Os resultados mostram poliésteres com massa molar numérica média ( $\overline{M}_n$ ) de aproximadamente de 60.000 assim como massa molar ponderal média ( $\overline{M}_w$ ) de 100.000g mol<sup>-1</sup>, apresentando uma polidispersão ( $\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$ ) estreita entre 1,8 e 1,9. A Temperatura de Transição Vítrea ( $T_g$ ) e a Temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ) do PBSU foram de -33 e 114°C, respectivamente, e os valores para o PBAD foram de -60 e 60°C, respectivamente.

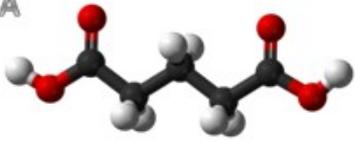
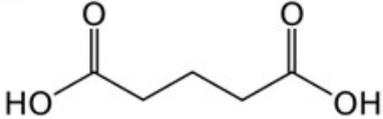
Com isso, observou-se que a  $T_g$  dos copolímeros PBSA diminuiu linearmente com o aumento da unidade do ácido Adípico enquanto a  $T_m$  dos polímeros atingiu um mínimo quando a concentração da unidade de ácido adípico e ácido succínico tornou-se igual. Além disso, percebeu-se que um aumento na concentração do ácido adípico leva a um comportamento da  $T_m$  característico do PBAD, assim como um incremento na concentração de ácido succínico leva a um comportamento da  $T_m$  característico do PBSU. Ainda, foi possível constatar que a biodegradabilidade por microrganismos aumenta e a degradação hidrolítica diminui com a elevação da concentração de ácido adípico.

### 2.6.2 Ácido Glutárico

Ácido glutárico, também conhecido como ácido pentanodióico, é um ácido dicarboxílico, com cinco átomos de carbono, e a sua formulação molecular é C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>(COOH)<sub>2</sub>. É um sólido cristalino branco, tem ponto de fusão de aproximadamente 100°C (Tabela 2.3). O ácido glutárico ocorre naturalmente em plantas e animais, e pode ser encontrado no sangue e na urina [20]. Comercialmente ele é utilizado na síntese de produtos farmacêuticos devido a

sua alta biocompatibilidade. O ácido alfa-cetoglutarico é usado em suplementos alimentares para melhorar a síntese de proteína [21].

Tabela 2.3 - Propriedades do Ácido Glutárico

<b>A</b> 	<b>Fórmula Química</b>	$C_4H_8O_4$
	<b>Massa Molecular</b>	$132,12g\ mol^{-1}$
<b>B</b> 	<b>Densidade</b>	$1,429g\ cm^{-3}$
	<b>Solubilidade em água</b>	$430g\ l^{-1}$ a $20^\circ C$
	<b>Ponto de Fusão</b>	$95-98^\circ C$
	<b>Ponto de Ebulição</b>	$200^\circ C$
	<b>Flash Point</b>	

Fonte: [16].

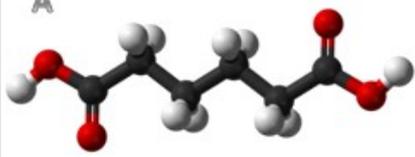
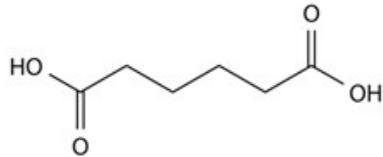
O ácido glutárico é usado na produção de polióis, poliésteres, poliamidas, e inibidores de corrosão. Ésteres de baixa massa molecular à base de ácido glutárico são usados como materiais para a fabricação de aromatizantes, plastificantes, solventes e agentes de acoplamento. Os ésteres de alta massa molecular são utilizados como componentes para fluidos de corte, lubrificantes e agentes emulsificantes. Os ésteres tem aplicações quase infinitas por poder atingir vasta gama de viscosidades, densidades, ponto de ebulição, e outras propriedades físicas e químicas para qualquer aplicação desejada [21].

### 2.6.3 Ácido Adípico

Ácido adípico, também conhecido como ácido hexanodióico ou ácido 1,4-butanodicarboxílico, é um sólido branco, cristalino, pouco solúvel em água e solúvel em álcool e acetona (tabela 2.4). Pouco deste ácido dicarboxílico ocorre naturalmente, mas é produzido industrialmente em grande escala em vários locais ao redor do mundo. A maioria deste material é usado em combinação com

1,6-hexanodiamina na fabricação de poliamida Nylon-6,6. Ácido adípico é comumente usado em reações de esterificação e, dependendo do comprimento da cadeia do poliéster, este pode ter uma ampla variedade de aplicações. Historicamente, o ácido adípico tem sido fabricado predominantemente a partir do ciclohexeno [22]. Óculos de proteção ou protetores faciais devem ser usados durante o manuseio do material.

Tabela 2.4 - Propriedades do Ácido Adípico.

<p>A</p> 	<b>Fórmula Química</b>	$C_6H_{10}O_4$
	<b>Massa Molecular</b>	146,14 g mol <sup>-1</sup>
	<b>Densidade</b>	1,36 g cm <sup>-3</sup>
<p>B</p> 	<b>Solubilidade em água</b>	Solúvel
	<b>Ponto de Fusão</b>	152°C
	<b>Ponto de Ebulição</b>	337°C
	<b>Flash Point</b>	210°C

Fonte: [16].

Han e colaboradores [23] sintetizaram poli(butileno adipato) (PBA) linear e ramificado utilizando glicerol até 2% em peso. O incremento de glicerol resulta em um aumento de  $\overline{M}_n$  e de massa molar ponderal média  $\overline{M}_w$  até atingir 0,6 % em peso, acima desta porcentagem estas decrescem rapidamente. Os autores atribuem esta diminuição de  $\overline{M}_n$  e  $\overline{M}_w$  em altas concentrações de glicerol a um numero desfavorável de terminações carboxílicas do PBA linear para moléculas de glicerol, diminuindo assim, a interação molecular entre as cadeias de baixa massa impossibilitando a obtenção de cadeias de PBA com alto peso molecular. Na pesquisa o glicerol foi comparado com Pentaeritritol como agente de ramificação, e foi achado que os PBAs sintetizados utilizando glicerol apresentaram menores  $\overline{M}_n$  e  $\overline{M}_w$  que os sintetizados usando Pentaeritritol como agente de ramificação. Ensaio de tração mostram que o módulo de elasticidade

dos polímeros ramificados foram maiores com uma diferença de até 100 MPa. A diferença é atribuída a uma menor densidade de empacotamento resultado de ramificações que tendem a se espalhar livremente preenchendo espaços vazios próximos. O PBA ramificado tem um menor módulo de tensão que o PBA linear, porém apresenta um maior peso molecular. As propriedades térmicas mostram que a temperatura de fusão do PBA ramificado é menor que do PBA linear. A menor temperatura de fusão do PBA ramificado é atribuída por menores estruturas cristalinas perfeitas as quais se encontram bem dispersas em uma matriz amorfa.

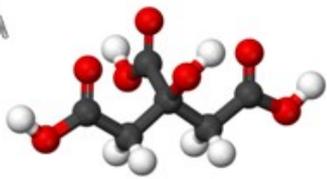
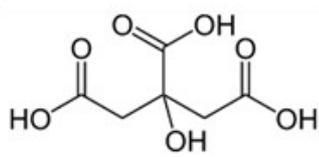
Kallinteri e colaboradores [24] sintetizaram um polímero de glicerol e ácido adípico usando uma enzima hidrolítica Novozyme 435 como catalisador. Eles afirmam que a hidroxila secundária do glicerol não reagiu e pode realizar uma acilação do poliéster na cadeia principal. A acilação da hidroxila que não reagiu foi feita usando vários ácidos alifáticos lineares, tais como: ácido caprílico ou ácido esteárico, os quais favoreceram o encapsulamento de nanopartículas. A nanopartícula empregada foi fosfato de dexametasona, a qual tem propriedades anti-cancerígenas. O polímero funcionalizado foi dividido em pequenas partículas bem definidas com alta homogeneidade e baixa toxicidade. Tudo isso é possível devido ao controle da reatividade do glicerol na criação da cadeia principal do poliéster e do tamanho dos ácidos alifáticos lineares empregados.

#### **2.6.4 Ácido Cítrico**

O ácido cítrico ou ácido 2-hidróxi-1,2,3-propano-tricarboxílico é produzido comercialmente por fermentação microbiana usando *Aspergillus niger*. Este método é ainda a principal fonte de obtenção do ácido cítrico em todo o mundo. Embora outros métodos foram bem desenvolvidas para sintetizar ácido cítrico, os melhores resultados foram alcançados utilizando fermentação microbiana, e durante o período de tempo, esta técnica tornou-se o método de escolha definitiva para sua produção comercial em síntese química [25]. Ácido cítrico também se dissolve em etanol (76 partes de ácido cítrico por 100 partes de

etanol) a 15°C. Quando aquecido acima de 175°C, ácido cítrico se decompõe através da perda de dióxido de carbono e água (Tabela 2.5). O ácido cítrico não é tóxico e foi aprovado pela FDA para utilizar em humanos, o que gera a possibilidade da sua aplicação na indústria de embalagem de alimentos.

Tabela 2.5 - Propriedades do Ácido Cítrico

<b>A</b> 	<b>Fórmula Química</b>	$C_6H_8O_7$
	<b>Massa Molecular</b>	192,124 g mol <sup>-1</sup>
	<b>Densidade</b>	1,665 g cm <sup>-3</sup>
<b>B</b> 	<b>Solubilidade em água</b>	0,73g l <sup>-1</sup> a 20 °C
	<b>Ponto de Fusão</b>	153°C
	<b>Ponto de Ebulição</b>	175°C
	<b>Flash Point</b>	100°C

Fonte: [16].

Shi e colaboradores [26] sintetizaram um novo polímero a base de Amido Termoplástico plastificado com Glicerol (GTPS) e ácido cítrico (CGTPS). Em seu estudo, altas concentrações do ácido cítrico, (de 10 até 40% baseado em massa do amido úmido utilizado) foram usados para prevenir o envelhecimento e a recristalização do GTPS. Uma significativa diminuição do peso molecular ( $\overline{M}_w$ ) ocorre com o incremento de ácido cítrico, onde o CGTPS com 20% de ácido cítrico tem um décimo do  $\overline{M}_w$  do GTPS. Os resultados de Termogravimetria mostraram uma maior temperatura de início de degradação para o CGTPS e menor perda de massa que o GTPS. Comportamento atribuído à os grupos carboxílicos do ácido cítrico formando ligações de hidrogênio mais estáveis com a hidroxila do amido ao invés do glicerol. Existe uma significativa variação da Temperatura de Transição variando de 45 °C para o GTPS a -35 °C para CGTPS com 40% de ácido cítrico. A grande variação da  $T_g$  é devido a três fatores: principalmente, a o número de hidroxilas nas moléculas de amido disponíveis

para fazer ligações entre cadeias foram diminuídas drasticamente; segundo, a o um aumento de plastificante o que torna as moléculas de amido sejam mais moveis; e terceiro, pode ser atribuído na diminuição de  $\overline{M}_w$  ajudando também a mobilidade das moléculas.

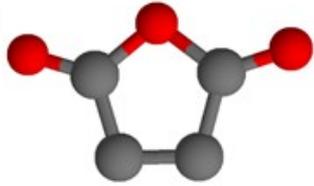
## 2.7 Anidridos de Ácidos Carboxílicos

Diferentes anidridos ácidos carboxílicos foram selecionados considerando fatores como funcionalidade, massa molecular e origem de produção. A vantagem de trabalhar com um anidrido ao invés do ácido, e eliminação estequiométrica de uma molécula de água durante a reação de esterificação. A concentração de moléculas de água afeta diretamente o processo de reversão da reação de esterificação numa rede polimérica, portanto as propriedades finais das redes com anidridos devem apresentar significativas diferenças em relação às redes com ácidos. A continuação são apresentadas as propriedades e trabalhos de pesquisa sobre anidrido maleico e anidrido ftálico.

### 2.7.1 Anidrido Maleico

Anidrido maleico, também conhecido como diidro-2,5-dioxofurano ou anidrido *cis*-butenedióico é um sólido incolor ou branco, com um odor acre. Seu nome deriva naturalmente do ácido málico. Ele foi primeiro produzido comercialmente no início dos anos 1930 pela oxidação de benzeno na fase de vapor. Atualmente, anidrido maleico é produzido a partir de n-butano como matéria-prima [27]. Na tabela 2.6 observa-se sua estrutura que apresenta, além das duas carbonilas, uma ligação insaturada na base da estrutura que permite aumentar o grau de funcionalidade da molécula. O anidrido maleico pode ser nocivo se ingerido, inalado ou absorvido através da pele. É corrosivo e pode causar queimaduras. Ao manuseá-lo, deve-se utilizar luvas de segurança e ventilação adequada.

Tabela 2.6 - Propriedades de Anidrido Maleico.

	<b>Fórmula Química</b>	$C_4H_2O_3$
	<b>Massa Molecular</b>	$98,06 \text{ g mol}^{-1}$
	<b>Densidade</b>	$1,48 \text{ g cm}^{-3}$
	<b>Solubilidade em água</b>	Reage
	<b>Ponto de Fusão</b>	$52^\circ\text{C}$
	<b>Ponto de Ebulição</b>	$202^\circ\text{C}$
	<b>Flash Point</b>	$102^\circ\text{C}$

Fonte: [17].

Lee e colaboradores [28] utilizaram anidrido maleico e glicerol como plastificantes para uma matriz de diacetato de celulose (CDA). A combinação dos plastificantes com o CDA foi por meio de polimerização no estado fundido. O objetivo era diminuir a alta temperatura de transição vítrea do material e obter propriedades mecânicas comparáveis às dos plásticos convencionais. O CDA puro para o CDA plastificado apresentou uma diminuição de  $T_g$  de  $192,1$  para  $96,3^\circ\text{C}$ . Um aumento da quantidade do plastificante diminuiu as propriedades mecânicas da rede polimérica, em comparação, as amostras com 20 e 30% de plastificante apresentaram uma resistência a tração de  $74,0$  e  $27,1\text{MPa}$ , uma deformação na ruptura de  $7,5$  e  $44,6\%$  e um módulo elástico de  $1337$  e  $735\text{MPa}$  respectivamente. Os materiais plastificados resultantes eram opticamente claros e apresentavam atraentes propriedades mecânicas.

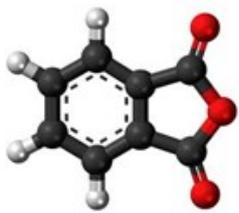
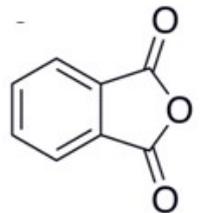
Jasinska e colaboradores [29] sintetizaram e caracterizaram poliésteres insaturados usando isosorbídeo, anidrido maleico e ácido succínico. O objetivo da pesquisa foi sintetizar polímeros lineares de origem natural com baixo peso molecular, aproximadamente  $2000 \text{ g mol}^{-1}$  e  $T_g$  acima de  $45^\circ\text{C}$  para ser utilizados na indústria de tintas. A massa molecular foi obtida por método de titulação ácido/base e cromatografia de exclusão por tamanho (SEC, GPC), as Análises térmicas foram obtidas por Calorimetria Exploratória Diferencial (CED, DSC) e Termogravimetria (TG). Observou-se uma diminuição do tamanho molecular com o aumento da razão de hidroxila para carbonila, resultado do número de

radicais livres sendo diminuídos drasticamente. Mantendo a razão de hidroxilas para carbonilas igual a 1,1 o aumento da concentração de anidrido maleico diminuiu significativamente a massa molecular dos poliésteres, o que levou a conclusão de que é necessário a presença do ácido succínico na rede polimérica. Os resultados das análises térmicas revelam que o peso molecular e a quantidade de ligações não saturadas influenciam fortemente as propriedades térmicas. O aumento do peso molecular de 880 para 1500g mol<sup>-1</sup> induziu uma mudança de T<sub>g</sub> de 57 para 64°C.

### **2.7.2 Anidrido Ftálico**

O anidrido ftálico é um composto orgânico anidrido do ácido ftálico, com fórmula C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CO)<sub>2</sub>O, conforme a tabela 2.7. Este sólido incolor representa uma parte importante da indústria química, em especial para a produção em larga escala de plastificantes para materiais plásticos. A principal utilização de anidrido ftálico (60% da produção mundial) é como um produto intermediário na produção de plásticos a partir de policloreto de vinila. O outro grande uso do anidrido ftálico é na produção de resinas de poliéster. Usos menores deste reagente podem ser encontrados na produção de resinas alquídicas usadas em tintas e vernizes. Em 2000, o volume mundial de produção de anidrido ftálico foi estimada em 3,232 milhões de toneladas por ano [30].

Tabela 2.7 - Propriedades de Anidrido Ftálico.

<b>A</b> 	<b>Fórmula Química</b>	$C_8H_4O_3$
	<b>Massa Molecular</b>	$148,1g\ mol^{-1}$
	<b>Densidade</b>	$1,53g\ cm^{-3}$
<b>B</b> 	<b>Solubilidade em água</b>	Reage
	<b>Ponto de Fusão</b>	$131^{\circ}C$
	<b>Ponto de Ebulição</b>	$295^{\circ}C$
	<b>Flash Point</b>	$152^{\circ}C$

Fonte: [16].

Existem trabalhos de pesquisa da reação de poliesterificação entre glicerol e anidrido ftálico com mais de 100 anos de antiguidade [11]. Poliésteres formados a partir de anidrido ftálico e glicerol foram os primeiros poliésteres comerciais de alta densidade de ligação cruzada. Em 1929 Kindle and Hovey investigaram esta reação mantendo o mesmo número de hidroxilas para carbonilas dos reagentes. Na pesquisa foi determinada a dependência do ponto gel da mistura em relação à temperatura de síntese, observou-se uma diminuição no tempo para atingir o ponto gel com o aumento da temperatura. Foi demonstrado que independentemente da temperatura em que a reação é conduzida, é impossível não atingir o ponto gel. Isto ocorre quando 75 a 79% das moléculas se encontram ligadas por uma ligação tipo éster. O número de ligações éster foi calculado após diferentes amostras coletadas em diferentes tempos sejam tituladas para obter o número ácido da mistura.

Um dos pioneiros em química dos polímeros foi Paul John Flory, que trabalhou extensivamente com a mistura de glicerol e anidrido ftálico, a fim de desenvolver uma teoria matemática para a polimerização de compostos com mais de dois grupos funcionais [31]. O reator desenhado por J. P Flory (Figura 2.8) apresenta várias vantagens para o monitoramento de uma reação de poliesterificação. A possibilidade de monitoramento de evaporação de água, coleta de amostras durante a reação e controle de atmosfera fazem do desenho

do reator uma escolha interessante a ser considerada no desenho de reator para o trabalho de polimerização do glicerol neste mestrado.

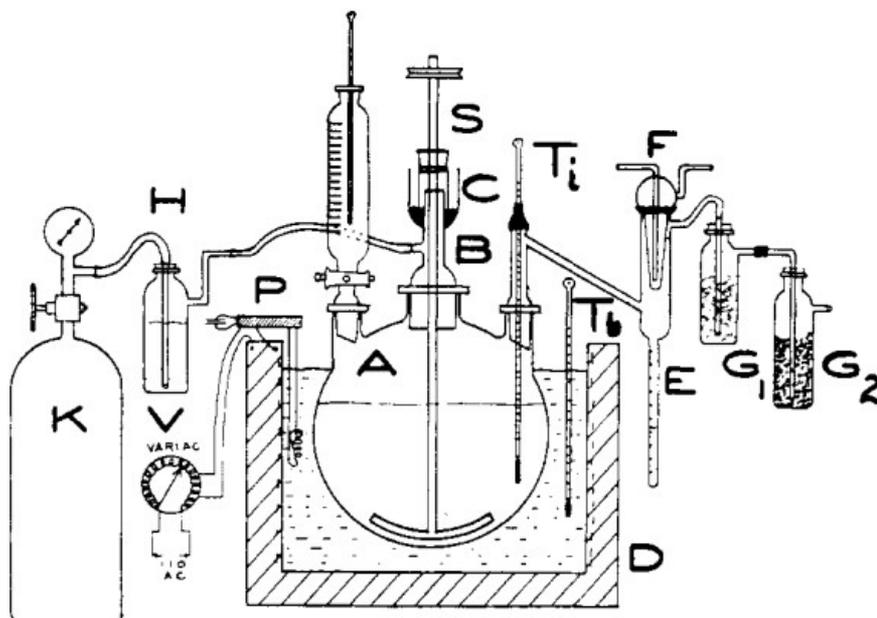


Figura 2.8 Aparelho para a preparação de polímero à base de glicerol e - anidrido ftálico. A - Balão Pyrex (500ml), B - Adaptador com braço, C - Selo agitador mercúrio (S), D - Banho de cera, E – Câmara de coleta de água (10ml), F - Condensador, G<sub>1</sub> - Garrafa a absorção (lã de vidro), G<sub>2</sub>, Garrafa de absorção (anidrona), H - Secador de gás (ácido sulfúrico), K - Cilindro de gás (nitrogênio ou dióxido de carbono), P - Termo-regulador de Khotinsky, V – Variac.

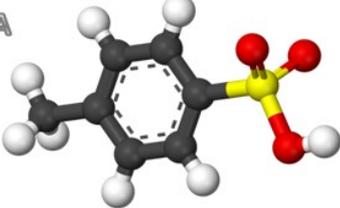
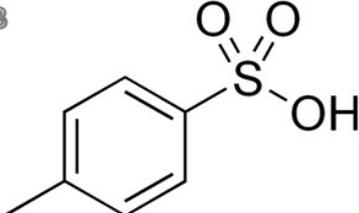
Fonte: [31].

## 2.8 P-Tolueno Sulfônico

O catalisador selecionado para as reações de polimerização foi o ácido p-tolueno Sulfônico (PTOL) um sólido branco a temperatura ambiente, solúvel em água, alcoóis e outros solventes orgânicos polares. O PTOL possui a fórmula  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$  e é produzido em escala industrial pela sulfonação do tolueno. A estrutura molecular do PTOL e apresentada na tabela 2.8 assim como as

propriedades químicas a ser consideradas nos experimentos. A seguir uma breve descrição da pesquisa utilizando o PTOL como catalisador em reações de polimerização e sua efetividade comparada com outros catalisadores homogêneos e heterogêneos.

Tabela 2.8 - Propriedades do Ácido p-tolueno Sulfônico

<b>A</b> 	<b>Fórmula Química</b>	$C_7H_8O_3S$
	<b>Massa Molecular</b>	$172,2g\ mol^{-1}$
	<b>Densidade</b>	$1,24g\ cm^{-3}$
<b>B</b> 	<b>Solubilidade em água</b>	67g / 100mL
	<b>Ponto de Fusão</b>	$38^{\circ}C$
	<b>Ponto de Ebulição</b>	$140^{\circ}C$
	<b>Flash Point</b>	$109^{\circ}C$

Fonte: [16].

Silva e colaboradores [32] estudaram a acetalização do glicerol com formaldeído aquoso e acetona utilizando catalisadores heterogêneos. Os diferentes catalisadores heterogêneos (Amberlyst-15, zeólito Beta, K-10, H-USY, zeólito ZSM-5) foram comparados com ácido p-tolueno Sulfônico para avaliar a porcentagem e taxa de acetalização do glicerol. A cinética da conversão de glicerol foi estimada retirando amostras em intervalos de tempo específicos, analisados por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CGEM, GCMS). A zeólita Beta e a K - 10 comportaram-se de forma semelhante exibindo uma conversão de glicerol de cerca de 90% após 40 min, enquanto a ZSM-5 e H-USY só atingiram 15% de conversão após 40 minutos. A alta porcentagem de conversão é justificada devido a elevada quantidade de silício na composição das zeólitas Beta e K-10 o que impede a difusão das moléculas de água para o interior dos poros. A baixa taxa de acetalização obtida com os catalisadores ZSM-5 e H-USY foi atribuída ao pequeno tamanho dos poros, o

que não permite que a reação ocorra dentro deles. O ácido p-tolueno Sulfônico mostrou um comportamento diferente com uma taxa de conversão muito maior do que catalisadores heterogêneos, atingindo o limite de 80% de conversão após 40 minutos de reação.

Medeiros e colaboradores [33] investigaram os efeitos da temperatura e da natureza do catalisador na polimerização do glicerol para produzir resinas termofixas. O glicerol foi misturado puro com soluções dos catalisadores ácidos  $H_2SO_4$ , ácido Fosfórico ( $H_3PO_4$ ) e básicos Hidróxido de Sódio ( $NaOH$ ), em concentrações variando entre 3 a 10%mol. Foi observado que baixas temperaturas não favorecem a formação de polímeros, mas sim, de oligômeros e seus produtos de desidratação, quando a reação é conduzida a  $140^\circ C$ , 100% dos produtos são oligômeros. O aumento da temperatura leva a uma produção superior de polímeros a oligômeros, quando esta foi conduzida a  $220^\circ C$  só 9% dos produtos finais foram oligômeros. O estudo da natureza do catalisador, na polimerização do glicerol, mostrou que a reação é fortemente promovida por catalisadores ácidos, principalmente  $H_2SO_4$ . O emprego de ácido ( $H_3PO_4$ ) como catalisadores da polimerização do glicerol não mostrou grande destaque para a formação de oligômeros ou polímeros, pois o rendimento não superou 21%. A inefetividade do  $H_3PO_4$  para produzir polímeros foi atribuída a uma pobre dissociação no glicerol.

## 2.9 Polímeros a base de Glicerol

Na sequência, são apresentados trabalhos de pesquisa nacionais e internacionais focados na utilização de glicerol, oriundo da produção de biodiesel, para ser utilizado em reações de polimerização. Medeiros e colaboradores [34] produziram um poliéster biodegradável por uma reação de esterificação de glicerol com ácido fumárico. Os poliésteres sintetizados à base de glicerol e ácido fumárico foram preparados em diferentes concentrações molares de 1:1, 1:1,5 e 1:2 respectivamente. As análises térmicas revelaram a presença de três eventos térmicos. O primeiro evento de  $25^\circ C$  a  $120^\circ C$  é

atribuído a evaporação da água produzida na reação de polimerização. O segundo de 170° a 270°, significativo nas concentrações elevadas de ácido fumárico é atribuído a sublimação do ácido não reagido. E o terceiro evento, de 320°C a 500°, deve-se a decomposição do polímero. Todos os poliésteres sintetizados apresentaram uma temperatura de início de degradação acima de 300°C. As análises térmicas mostram uma menor resistência à degradação com maior quantidade de Ácido fumárico devido à presença de aglomerados do Holser e colaboradores [35] sintetizaram poliésteres a base de glicerol utilizando diferentes ácidos carboxílicos bifuncionais diferenciados pela presença de um átomo de carbono na cadeia principal. As misturas dos poliésteres foram preparadas utilizando 5g de glicerol com quantidades equimolares de ácido adípico, ácido azeláico, ácido sebáico e ácido subérico. Os reagentes foram aquecidos em um Becker até formar uma mistura homogênea, esta foi colocada em uma panela de alumínio e submetida a um tratamento de estufa de 120°C por 48h. O processo térmico escolhido mostrou ser o mais eficiente produzindo amostras transparentes e não grudentas. Misturas poliméricas foram analisadas por calorimetria exploratória diferencial para identificar os picos endotérmicos não reversíveis associados a reação de esterificação. As temperaturas dos picos de endotérmicos foram todos embaixo dos 120°C e não apresentaram um relação com respeito ao tamanho da cadeia do ácido.

Brioude e colaboradores [36] sintetizaram poliésteres entre glicerol e Ácido adípico variando-se as proporções molares de 1:1, 1,5:1 e 2:1 respectivamente. O comportamento térmico dos polímeros revelou uma decomposição em, duas etapas: a primeira ocorre em temperaturas por baixo de 100°C onde 2% de perda em massa e atribuída a evaporação de água, e uma segunda que ocorre acima de 300°C onde o 98% da perda de massa ocorre. O trabalho explica o mecanismo de degradação como o proposto para poliésteres alifáticos insaturados, ilustrado na figura 2.9. A quebra da cadeia começa pela transferência do átomo de hidrogênio (na posição  $\beta$ ) para o átomo de oxigênio que se encontra na ligação de esterificação com a hidroxila do glicerol. A continuação a seção da ligação de carbono produz um alceno e um ácido carboxílico. Foi demonstrado por estudos de DSC e difração de raios X

(DRX, XRD) que os materiais sintetizados são amorfos, mas em altas concentrações de ácido adípico ocorre algum tipo de organização.

Brioude e colaboradores [37] continuaram a pesquisa de polímeros a base de glicerol analisando misturas entre glicerol, ácido cítrico e ácido adípico. Nesta pesquisa foi utilizada uma relação 1:1,5 de glicerol para ácidos carboxílicos e foi variando-se as concentrações dos ácidos a fim de investigar os efeitos finais destas mudanças. As análises Termogravimétricas revelaram dois eventos térmicos, o primeiro entre 200 e 350°C e o segundo de 350 a 490°C. Foi demonstrado, variando-se a as concentrações que o primeiro evento de degradação corresponde à quebra de ligações entre glicerol e ácido cítrico, quando o segundo representa a quebra de ligações entre glicerol e ácido adípico. Análises de DRX mostraram que os polímeros sintetizados eram amorfos, mais um aumento na concentração de ácido adípico leva a uma maior organização da rede polimérica. O incremento da concentração de ácido cítrico diminui as propriedades térmicas, mais foi observado que possuía uma melhor degradação em água.

Brioude e colaboradores [38] investigaram a miscibilidade entre o poliéster a base de glicerol, ácido adípico e ácido tereftálico (PAT) com o polímero comercial Poliamida 6 (PA6). A síntese do PAT foi realizada em um béquer com agitação mecânica de alto torque. O catalisador utilizado foi dibutilestanho dilaurato (DBTL) em 0,15% de massa. A preparação das blendas foi feita em um moinho de facas onde colocou-se PAT primeiro e logo PA6 até a obtenção de uma mistura homogênea. A mistura foi colocada em moldes de teflon e levada a uma prensa hidráulica com aquecimento para moldagem a quente. Os resultados de Termogravimetria mostram que a estabilidade térmica das blendas é intermediária a dos componentes puros, superior ao PAT e inferior ao PA6. A diminuição das propriedades térmicas das misturas é atribuída a há pouca imiscibilidade entre os componentes. Uma análise de Microscopia Eletrônica de Varredura confirmou a imiscibilidade visualmente.



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

Todas as reações da polimerização foram feitas utilizando glicerol de pureza 99,5% fornecido por Cromoline® e massa molecular (P.M.)  $92,09\text{g mol}^{-1}$ , sem nenhum tratamento de purificação ou destilação prévia.

Os ácidos empregados neste trabalho foram Ácido Succínico, P.M.  $118,09\text{g mol}^{-1}$ , e Pureza 99,0%; Ácido Adípico, P.M.  $146,14\text{g mol}^{-1}$ , Pureza 99,5%, e Anidrido Ácido Cítrico, Pureza 99,5%, P.M.  $121,3\text{g mol}^{-1}$ . Todos fornecidos pela VETE..bbC®. Ácido Glutárico 99% Puro e P.M.  $132,12\text{g mol}^{-1}$  foi fornecido pela Sigma-Aldrich®.

Os anidridos utilizados nas reações de polimerização foram; Anidrido Maleico, de P.M.  $98,06\text{g mol}^{-1}$ , e Pureza 99,5% e Anidrido Ftálico, 99% Puro e P.M.  $148,1\text{g mol}^{-1}$ , ambos fornecidos pela Vetec®. O catalisador empregado em todas as reações de polimerização foi Ácido p-Tolueno Sulfônico, de P.M.  $190,22$  e Pureza de 98,5%, fornecido por Vetec®.

#### 3.2 Caracterizações dos Reagentes

Todos os reagentes foram caracterizados antes de serem usados nas reações de polimerização. As caracterizações utilizadas foram de Termogravimetria (TG), Espectroscopia de Infravermelho acoplada com transformada de Fourier (FT-IR) e Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13 ( $^{13}\text{C}$  RMN). O motivo da caracterização térmica dos reagentes foi para comparar com a TG da mistura de reagentes e avaliar possíveis temperaturas de síntese. O motivo da caracterização espectroscópica foi para avaliar possíveis ligações químicas presentes nos polímeros finais.

##### 3.2.1 Termogravimetria dos Reagentes (TG)

Termogravimetria (TG) é um método para registrar diretamente a alteração de massa em função da temperatura ou do tempo. O equipamento

utilizado foi um Termogravimetric Analyzer Q 500 da TA Instruments. Para as análises, pequenas quantidades de amostras foram selecionadas entre 1 a 3mg. A seleção de amostras de pequena massa foi devido a uma melhor distribuição de calor ao redor da amostra.

O processo térmico utilizado para os reagentes foi de um aquecimento ate 200°C, com razão de aquecimento de 5°C min<sup>-1</sup>, sobre atmosfera de nitrogênio a vazão de 40mL min<sup>-1</sup> no forno e 20mL min<sup>-1</sup> na balança. A preferência de uma atmosfera de Nitrogênio ao invés de ar sintético e devido a que menores temperaturas de degradação são obtidas em atmosfera de ar sintético, atribuídas a possíveis reações de oxidação. A presença de um gás de purga terá um arraste dos vapores gerados, o que representa uma diminuição da pressão parcial desses na fase gasosa [39]. Esta ocorrência diminui as temperaturas de volatilização e de decomposição térmica das amostras.

A figura 3.1 apresenta a curvas de TG/DTG do glicerol utilizando as condições citadas no parágrafo anterior assim como as temperaturas selecionadas para ser discutidas nos resultados. As unidades utilizadas nos gráficos de TG/DTG encontram-se em função de porcentagem de massa de produto em função de temperatura. Três temperaturas significativas foram extraídas dos gráficos: a primeira foi à temperatura inicio da volatilização ( $T_v$ ) obtida no ponto em que a curva DTG é igual a 0,1% °C<sup>-1</sup>, a temperatura em qual o reagente perdeu 10% da massa ( $T_{10}$ ) e a temperatura onde o reagente perdeu 20% da massa ( $T_{20}$ ).

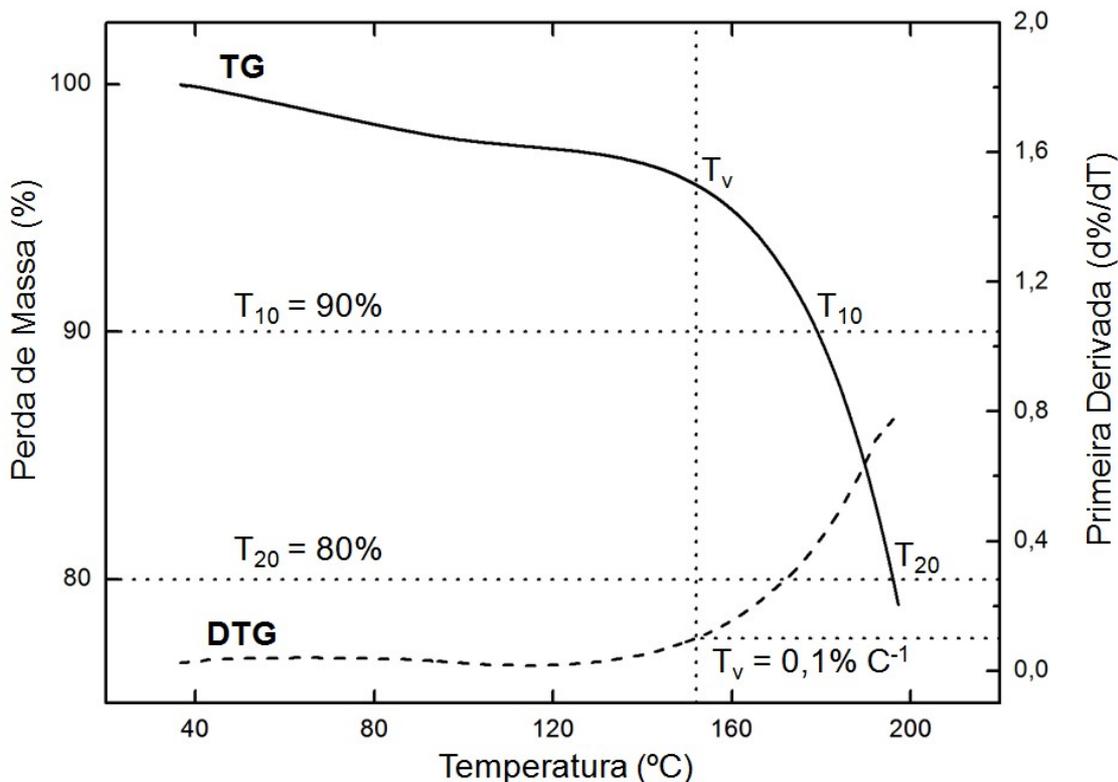


Figura 3.1 Curvas TG/DTG do glicerol termogravimétricas de glicerol e um ácido dicarboxílico como reagentes puros, em mistura e o produto da reação. Fonte: Elaborada pelo autor.

### 3.2.2 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Todos os reagentes utilizados nas reações de polimerização foram desidratados e submetidos a uma análise de FT-IR. Para os reagentes sólidos, um empastilhador foi utilizado para gerar discos (pastilhas) de brometo de potássio (KBr) e amostra. A proporção utilizada entre KBr e reagente foi de 100:1 gerando discos de aproximadamente 100mg. O aparelho utilizado foi o Perkin Elmer Fourier (FT-IR) Spectrum 1000. Os espectros foram obtidos utilizando 32 varreduras por minuto e uma resolução de  $1\text{cm}^{-1}$  entre  $4000$  e  $400\text{cm}^{-1}$ . Para os reagentes líquidos, como no caso do glicerol, uma amostra foi espalhada em

dois discos de 25mm em diâmetro de KBr sólido e analisada utilizando as mesmas condições descritas anteriormente.

### **3.2.3 Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13 ( $^{13}\text{C}$ RMN)**

A análise dos reagentes por  $^{13}\text{C}$  RMN foi realizada por espectroscopia de polarização cruzada no ângulo mágico (*Cross Polarization Magic Angle Spectroscopy*) ou CPMAS. Uma amostra sólida de reagente foi empacotada em um cilindro de Zircônia e inserida numa sonda de  $^{13}\text{C}$ . A amostra sólida atingiu um velocidade de rotação de aproximadamente 12000Hz. Para referência foi utilizado hexametilbenzeno (HMB). O equipamento utilizado foi um Bruker Avance III HD (600MHz na frequência de hidrogênio) observando os núcleos de  $^{13}\text{C}$  a 106,98MHz.

## **3.3 Caracterizações das Misturas Poliméricas**

As misturas foram preparadas utilizando-se proporções equimolares entre glicerol e o ácido ou anidrido selecionado mantendo uma razão de 1,5 de hidroxilas para carbonilas com a exceção do ácido cítrico no qual a razão diminui para 1,33. Para a síntese da mistura, o glicerol é aquecido até a temperatura de fusão do ácido ou anidrido escolhido devido a sua maior temperatura de fusão. Após a dissolução completa do ácido no glicerol, o catalisador é introduzido e, a partir de então, o tempo de reação começa a ser contado. No tempo zero de reação são extraídas amostras para análises de FTIR e termogravimétricos. Já as análises de solubilidade são executadas em distintos tempos de reação

### **3.3.1 Ensaio de Solubilidade**

Misturas poliméricas foram retiradas do reator durante uma síntese de polimerização, a fim de se titular a quantidade de ácido que reagiu com o glicerol, num dado tempo a uma temperatura constante. Para obter uma medida de

titulação, e importante primeiro conseguir solubilizar a mistura. Misturas poliméricas foram extraídas do reator de síntese em diferentes tempos, e misturadas com cinco solventes diferentes numa proporção aproximada de 10:1ml. A solubilização foi feita num béquer sobre uma placa aquecedora com agitação magnética. Os solventes utilizados foram: MEK, THF, Tolueno, Ciclohexano e Ácido Acético. A escolha dos solventes foi com a intenção de mudar o parâmetro de Solubilidade de Hansen dos reagentes até este ser compatível com o do polímero sintetizado. Os parâmetros de solubilidade dos solventes utilizados são exibidos na tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Parâmetro de Solubilidade de Hansen para os diferentes solventes utilizados

Solvente	$\delta$	$\delta_d$	$\delta_p$	$\delta_h$
Ciclohexano	8,18	8,18	0	0
Tolueno	8,91	8,82	0,7	1,0
Metil etil cetona (MEK)	9,27	7,77	4,4	2,5
Tetraidrofurano (THF)	9,52	8,22	2,8	3,9
Acido Acetico	10,50	7.10	3,9	6,6

Fonte: (41)

### 3.3.2 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Por meio de FT-IR é possível avaliar a quantidade de reagente consumido na reação analisando-se a mistura durante o período de síntese. Duas técnicas foram escolhidas para a análise da mistura polimérica. O primeiro foi baseado na técnica *Mull Sampling*. Esta técnica consiste em utilizar um sanduíche de pastilhas de KBr onde o recheio é a mistura polimérica. Uma segunda técnica selecionada requer a solubilização da mistura, e utiliza o método *Drop Cast* sobre

uma pastilha de KBr. Os espectros obtidos foram utilizando 32 varreduras por minuto e uma resolução de  $1\text{cm}^{-1}$  entre  $4000$  e  $400\text{cm}^{-1}$ .

Para avaliação dos resultados, é importante levar em consideração a diferença entre Intensidade de um sinal com relação ao ruído, também conhecido como *Signal to Noise Ratio* ou SNR. SNR é calculado através da medida da altura do pico de um espectro de infravermelhos (por exemplo, pico de absorbância), em função do nível de ruído no ponto próximo da linha de base do espectro. Um espectro de infravermelho pode ser utilizado para análise de resultado se a intensidade espectral é três vezes maior do que o ruído, ou seja o espectro tem um SNR de 3 ou mais. Se o SNR do espectro é inferior a três, o sinal deve ser ignorado.

Os picos de reação invariantes que foram selecionados para monitoramento da quantidade de reagente participando da reação são mostrados na tabela 3.2 para os ácidos carboxílicos e álcoois e na tabela 3.3 para os possíveis ésteres formados.

Tabela 3.2 - Picos de Vibração característicos dos ácidos carboxílicos e alcoóis

<b>Picos encontrados na Literatura</b>		
<i>Alcoóis</i>		
<b>Assinalamento</b>	<b>Faixa</b>	<b>Descrição</b>
Estiramento O-H	3650-3200	Intensidade Variável
	Sub-faixas	
	3650-3590	Livre OH; Agudo
	3550-3450	Ligação de OH; Largo
	3500-3200	Ligação OH em polímeros; Largo, numerosas bandas
<i>Ácidos Carboxílicos</i>		
Estiramento COO-H	3550-2500	Intensidade Variável
	Sub-faixas	
	3550-3500	Livre, agudo, só em soluções altamente diluídas
	3300-2500	Ligação -H, largo, freqüentemente mais de que uma banda
Estiramento C=O	1800-1650	Forte
	1800-1740	Livre (presente em ácidos dicarboxílicos)
	1740-1650	Ligação -H (dímero, também em ácidos dicarboxílicos)
	Subranges	
	1725-1700	Alifáticos-COOH

Fonte: [41].

Tabela 3.3 - Picos de Vibração característicos dos ésteres.

Picos encontrados na Literatura		
Ésteres		
Assinalamento	Faixa	Descrição
Estiramento C=O	1790-1650	Forte
	<b>Sub-Faixas</b>	
	1750-1735	Ésteres Alifáticos
Ésteres Conjugados	1730-1715	$\alpha,\beta$ -Ésteres Insaturados
	1730-1715	Ésteres Aromáticos
	1690-1670	Com ligações de H intramoleculares
	$\approx 1760$	Ésteres Vinílicos, C=C estiramento: 1690-1650, forte
	$\approx 1760$	Ésteres de Fenol
	$\approx 1735$	Ésteres de Fenol com anéis aromáticos
Estiramento C-O	1330-1050	2 bandas: estiramento assimétrico largo em baixas frequências e estiramento intenso em baixas frequências
C-O estiramento assimétrico	<b>Sub-Faixas</b>	
	$\approx 1165$	Ésteres metílicos em ácidos alifáticos
	$\approx 1185$	Formiatos, Propionatos, ésteres alifáticos de alto massa
	$\approx 1210$	Ésteres Vinílicos e Ésteres Fenólicos

Fonte: [41].

A análise dos sinais está baseada numa comparação entre a área e amplitude de um pico invariante e a sua variação com o tempo. A base para as análises quantitativas é a lei de Beer-Lambert, que relaciona a absorção de luz com as propriedades do material atravessado por esta.

Ela tem a seguinte forma:

$$A = \epsilon l c \quad (3.1)$$

Onde

A - Absorbância

$\epsilon$  - Absorbtividade

l - Caminho Ótico

c - Concentração

As unidades para Absorbtividade normalmente são dadas em (concentração por distancia)<sup>-1</sup>, cancelando as unidades das outras duas variáveis. Isso é necessário porque a absorbância é uma quantidade adimensional. Se a intensidade do sinal e Absorbtividade são mantidas

constantes ao longo da análise, como neste caso, é possível obter a Absorbância em função da concentração.

### 3.3.3 Termogravimetrias das Misturas (TG)

Para todas as termogravimetrias das misturas, amostras de aproximadamente 2mg foram submetidas a dois tratamentos térmicos diferentes. O primeiro ocorreu sob razão de aquecimento constante enquanto o segundo foi realizado em condições isotérmicas. As análises foram conduzidas em placas de alumínio utilizadas em análises de DSC com um furo na tampa de 1,3mm para facilitar com a evaporação dos gases. (Figura 3.1)

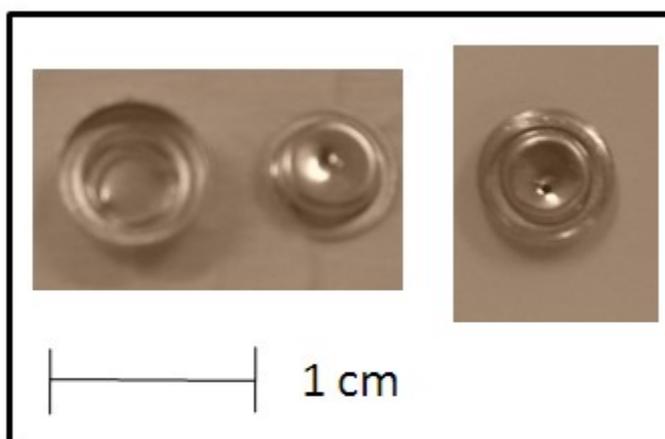


Figura 3.1 - Placa Hermética utilizada nas termogravimetrias das misturas.

O tratamento sob taxa de aceleração de aquecimento constante utilizou um tratamento térmico similar ao utilizado com os reagentes, utilizando-se a mesma taxa de aquecimento de 5C min<sup>-1</sup> e as mesmas condições de purga de gases. Utilizando o mesmo tratamento térmico nos reagentes como nas misturas permite estabelecer uma relação entre as termogravimetrias destes.

Uma curva de TG teórica é calculada para obter a perda de massa de todos os reagentes numa mistura utilizando-se a equação 3.1.

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial M_{\text{REAGENTES}}}{\partial T}\right) & \quad (3.2) \\ & = x_{\text{GLICEROL}} \left(\frac{\partial M_{\text{GLICEROL}}}{\partial T}\right) + x_{\text{ÁCIDO}} \left(\frac{\partial M_{\text{ÁCIDO}}}{\partial T}\right) \\ & + x_{\text{CATALIZADOR}} \left(\frac{\partial M_{\text{CATALIZADOR}}}{\partial T}\right) \end{aligned}$$

A variação de massa dos reagentes pode ser utilizada para calcular a variação de massa dos produtos da reação utilizando a equação 3.2. A variação de massa da reação esta associada diretamente com a evaporação majoritariamente de água como produto da reação de polimerização, bem como compostos orgânicos voláteis (VOCs), oligômeros de pequenos tamanhos.

$$\left(\frac{\partial M_{\text{MISTURA}}}{\partial T}\right) - \left(\frac{\partial M_{\text{REAGENTES}}}{\partial T}\right) = \left(\frac{\partial M_{\text{REAÇÃO}}}{\partial T}\right) \quad (3.3)$$

A figura 3.2 apresenta uma comparação entre as termogravimetrias da mistura entre glicerol e um acido dicarboxílico, assim como dos reagentes puros e dos produtos da reação.

Diferentes temperaturas foram selecionadas em relação ao ponto máximo de perda de massa de produtos isto é, onde ocorre a maior perda de massa da mistura em relação à perda de massa dos reagentes puros. Na faixa de maior perda de produto, três temperaturas identificadas como  $T_i$  foram selecionadas para ser utilizadas em análises isotérmicas e no processo de fabricação dos corpos de prova. Definiu-se como  $T_p$  uma temperatura de inicio de reação de polimerização no inicio da a variação de massa dos produtos da reação e definiu-se como  $T_d$  a uma temperatura de inicio de degradação após a temperatura de degradação dos reagentes.

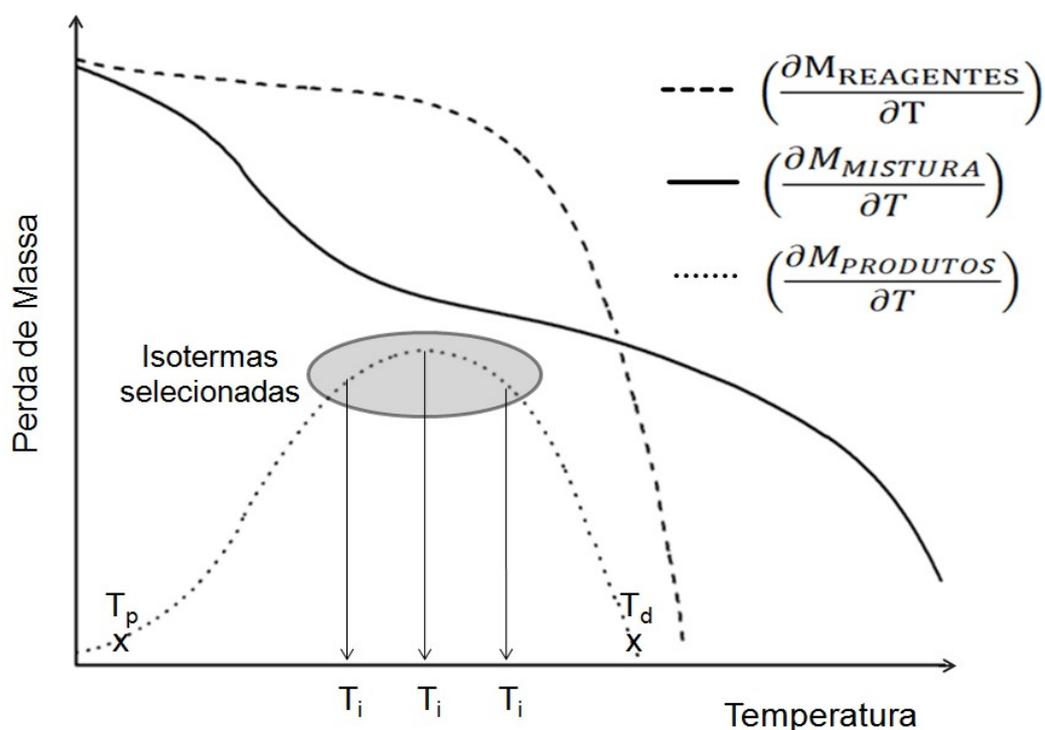


Figura 3.2 - Curvas termogravimétricas de glicerol e um ácido dicarboxílico como reagentes puros, em mistura e o produto da reação. Fonte: Elaborada pelo autor.

O processo isotérmico utilizado para os reagentes foi de um aquecimento até a temperatura de síntese selecionada, com razão de aquecimento de  $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , sobre atmosfera de nitrogênio a vazão de  $40\text{mL min}^{-1}$  no forno e  $20\text{mL min}^{-1}$  na balança.

As isothermas foram mantidas até 90 minutos devido a que análises até 3 horas não exibiam uma variação significativa no comportamento das curvas obtidas. O comportamento apresentado pelas misturas foi analisado e comparado com modelos existentes de cinética de reação.

Dependendo da variação entre os resultados experimentais e os modelos propostos na literatura um modelo de reação é escolhido. Utilizando um modelo de reação diferentes valores de velocidade de reação são obtidos para diferentes temperaturas. Existe uma relação entre a constante de velocidade de reação ( $K$ )

e o aumento da temperatura. Experimentalmente foi demonstrada que na maioria dos casos esta relação obedece a equação de Arrhenius. (Equação 3.3)

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3.4)$$

A  $E_a$  do sistema obtida pela equação de Arrhenius pode ser aplicada para um processo heterogêneo, como é o caso deste trabalho. Utilizando-se a mesma metodologia para todos os experimentos, os resultados obtidos são comparativos entre si. Com esta técnica de termogravimetria foi possível comparar e monitorar as reações de polimerização de glicerol com todos os reagentes deste trabalho.

O gráfico de  $\ln(k)$  em função de  $1/T$  mostra uma relação linear onde o parâmetro  $E_a$ , chamado de energia de ativação, é obtido da inclinação da curva. Quanto maior for a energia de ativação, mais forte será a dependência da constante de velocidade com a temperatura. Se a reação tem zero de energia de ativação, a sua taxa é independente da temperatura. Em alguns casos, a energia de ativação é negativa, o que indica que a taxa diminui à medida que a temperatura é elevada. O parâmetro  $A$  é chamado de coeficiente pré-exponencial de Arrhenius e representa o valor de intercepção da linha numa temperatura infinita.

### 3.4 Sínteses dos Polímeros

Uma grande diferença da síntese entre polímeros lineares e polímeros de alta densidade de ligação cruzada é a temperatura de reação. Poliésteres lineares raramente são sintetizados pelas reações diretas de ácidos ou anidridos de ácidos com alcoóis. Altas temperaturas interferem na criação de polímeros lineares de altas massas moleculares, porque fomentam reações secundárias entre os reagentes. Para a síntese dos polímeros, um reator similar ao reator utilizado por John Paul Flory na sua pesquisa em meados do século 20 (Figura 2.8) foi construído. O catalisador selecionado para as reações coincidentemente, é o mesmo catalisador que John Paul Flory utilizou na pesquisa de polimerização entre glicerol e anidrido ftálico.

O reator fabricado (Figura 3.3) foi feito de vidro Pirex, com uma abertura no meio e uma tampa com cinco bocas, quatro bocas de 16 mm e uma de 25 mm. Este reator foi equipado com uma resistência circular monitorada por um controlador de temperatura, o qual tem um termopar dentro de um cilindro de cobre que se encontra em contato direto com a solução. Este controle de temperatura permite a obtenção de temperaturas até 300°C o que é mais que suficiente para obter a síntese de poliésteres amorfos. O reator foi equipado com agitação mecânica por meio de uma haste de vidro e uma palheta de teflon. Uma série de rolhas de Teflon seladas com graxa de silicone foi utilizada para impedir a passagem de gás ao redor da haste de vidro. Foi equipado com uma entrada de nitrogênio com o objetivo de aumentar a evolução de gases na mistura reacional assim como um despressurizador para facilitar a saída de nitrogênio. Foi equipado também com destilador de água para monitorar a evolução da reação.

- 1 Agitador Mecânico
- 2 Entrada de Nitrogênio
- 3 Saída de Nitrogênio
- 4 Rolhas de Teflon
- 5 Termostato
- 6 Resistência Aquecedora
- 7 Haste de Vidro com paleta de Teflon
- 8 Controlador de Temperatura



Figura 3.3 - Reator de vidro personalizado para a produção de poliésteres.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Corpos de prova foram produzidos das diferentes misturas a base de glicerol para avaliar as propriedades mecânicas dos poliésteres finais. Para obter corpos de prova segundo a medida ASTM D638 tipo V, a equipe de pesquisa desenvolveu especificamente para este projeto um molde de alumínio e Teflon apresentado na figura 3.4. Quando a mistura polimérica se encontra totalmente homogênea e não se encontra muito além de seu ponto gel, ela é despejada no molde de teflon preenchendo as cavidades dos corpos de prova. O molde é fechado e colocado numa estufa a vácuo em isoterma selecionada durante diferentes períodos de tempo, entre 12 e 48hrs. Após finalização do tratamento térmico, o molde era resfriado lentamente dentro da estufa até atingir a temperatura ambiente. Os corpos de prova eram extraídos e colocados num

dissecador sob vácuo em umidade relativa de  $50\pm 5$  a temperatura ambiente por 24h.



Figura 3.4 - Molde de Teflon construído para obtenção de corpos de prova em acordo com a medida ASTM D638 tipo V. Fonte: Elaborada pelo autor.

### 3.5 Caracterização dos corpos de prova

As análises de caracterização dos corpos de prova foram executadas em amostras submetidas ao tratamento de síntese explicado na secção anterior. Copos de prova foram obtidos para todas as misturas poliméricas e foram submetidos a análises térmicos, espectroscópicos e mecânicos.

#### 3.5.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O equipamento utilizado para as análises de DSC foi um Thermal Analyzer Q100 da TA Instruments. Aproximadamente 5mg de polímero foram colocados em uma panela de alumínio fechada. O material foi submetido a dois ciclos de temperatura, ambos desde -20 até 200°C a uma razão de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup> sob fluxo de nitrogênio de 60mL min<sup>-1</sup>.

A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos polímeros foi medida quando ocorreu a variação da metade da capacidade calorífica observada na curva DSC, conforme (Figura 3.5) O método escolhido para medir a  $T_g$  dos polímeros foi este porque é o mais aceito segundo a literatura [42]. A linha térmica escolhida para medir a  $T_g$  foi a segunda rampa de aquecimento para remover a presença de voláteis.

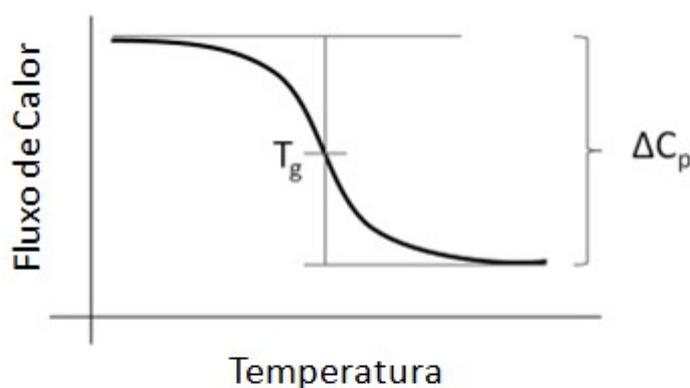


Figura 3.5 - Metodologia de extração da Temperatura de Transição Vítrea [42].

### 3.5.2 Termogravimetria (TG)

A estabilidade térmica de todos os corpos de prova produzidos foi avaliada por TG e o equipamento utilizado para conduzir as análises foi um Termogravimetric Analyzer Q 500 da TA Instruments. As amostras analisadas tiveram aproximadamente entre 1 a 3mg de massa, e foram aquecidas da temperatura ambiente até se volatilizar totalmente, em razão de aquecimento de  $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ; sobre atmosfera de nitrogênio a vazão de  $40\text{mL min}^{-1}$  no forno e  $20\text{mL min}^{-1}$  na balança.

Para todas as redes poliméricas três temperaturas foram selecionadas relacionadas com o processo de degradação da rede para ser analisadas e comparadas com a literatura. As temperaturas de início de degradação ( $T_{id}$ ) e fim da degradação ( $T_{fd}$ ) foram selecionadas no começo e fim da curva de DTG no valor de  $0,1\% \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  e a temperatura de aceleração de máxima de degradação ( $T_{max}$ ) selecionada no ponto máximo da curva de DTG.

### 3.5.3 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Devido a uma baixa temperatura de transição vítrea apresentada pela maioria dos polímeros sintetizados, estes foram submetidos a ciclos de moagem criogênica num moedor criogênico CryoMill da marca Retsch e armazenadas em um dessecador à temperatura ambiente. A moagem criogênica permitiu maior facilidade na precisão da pesagem do material para todas as análises (TG, DSC, FT-IR,  $^{13}\text{C}$  RMN). Usando um empastilhador, pastilhas de Brometo de Potássio de todas as amostras de polímeros foram obtidas. Os espectros obtidos foram utilizando 32 varreduras por minuto e uma resolução de  $1\text{cm}^{-1}$  entre  $4000$  e  $400\text{cm}^{-1}$ . Os resultados são apresentados como absorvância em função de comprimento de onda para os reagentes e a redes poliméricas finais.

### 3.5.4 Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13 ( $^{13}\text{C}$ RMN)

A análise dos polímeros sintetizados por  $^{13}\text{C}$  RMN foi realizada por espectroscopia de polarização cruzada no ângulo mágico (*Cross Polarization Magic Angle Spectroscopy*) ou CPMAS. Uma amostra sólida de reagente foi empacotada em um cilindro de Zircônia e inserida numa sonda de  $^{13}\text{C}$ . A amostra sólida atingiu um velocidade de rotação de aproximadamente 12000Hz. Para referência foi utilizado hexametilbenzeno (HMB). O equipamento utilizado foi um Bruker Avance III HD (600MHz na frequência de hidrogênio) observando os núcleos de  $^{13}\text{C}$  a 106,98MHz.

### 3.5.5 Ensaios Mecânicos Sob Tração

Uma vez que os corpos de prova foram retirados do molde de Teflon, estes foram submetidos a uma série de caracterizações mecânicas após acondicionamento de 48h em umidade relativa de  $50\pm 5\%$  e temperatura  $23\pm 1^\circ\text{C}$ . Ensaios de tração segundo a norma ASTM D638 foram executados em todos os corpos de prova obtidos [43]. Os ensaios foram realizados em uma máquina universal de ensaios mecânicos da marca EMIC modelo DL-3000. Por motivos de comparação, a velocidade dos ensaios de tração foi de  $5\text{mm min}^{-1}$  para todas as amostras. Por esse ensaio foi obtida a resistência à tração de todas as amostras (equação 3.4), a deformação na ruptura (equação 3.5) e o módulo de elasticidade foi calculado pela inclinação da tangente ao longo do comportamento elástico dos materiais (equação 3.6). As equações utilizadas no cálculo das propriedades mecânicas foram:

$$\sigma_{\max} = \frac{W}{A_0} \quad 3.5$$

$$\varepsilon(\%) = \frac{\Delta L}{L_0} \cdot 100 \quad 3.6$$

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad 3.7$$

Onde:

W - carga máxima suportada pelo corpo de prova (kN)

A<sub>0</sub> - Área inicial do corpo de prova

$\Delta L$  - variação do comprimento do corpo de prova

$L_0$  - comprimento inicial

### **3.5.6 Dureza Shore**

Para ensaios de dureza outro molde de teflon cilíndrico de aproximadamente 5cm em diâmetro foi utilizado a fim de obter amostras com superfície uniforme e espessura de até 6mm. O ensaio de dureza foi em acordo com a norma ASTM D2240 [44]. Discos cilíndricos dos polímeros foram submetidos a 10 medidas de dureza cada um. O ensaio de dureza permitiu medições de dureza de um material em base a uma perfuração inicial ou após um determinado período de tempo. A dureza do material tem um relacionamento inverso com a penetração e é dependente do módulo de elasticidade e o comportamento viscoelástico do material. Todos os corpos de prova foram mantidos em um dissegador a temperatura ambiente com umidade relativa de  $50\pm 5\%$  por 48h até o ensaio.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Termogravimetria dos Reagentes

A figura 4.1 apresenta as curvas TG de todos os reagentes utilizados e a panela de alumínio utilizada no estudo de TG das misturas. Devido ao glicerol ser o reagente principal em todas as sínteses e apresentar perda de massa superior a 20% acima de 200°C não foi necessário levar as curvas termogravimétricas dos reagentes até uma degradação completa.

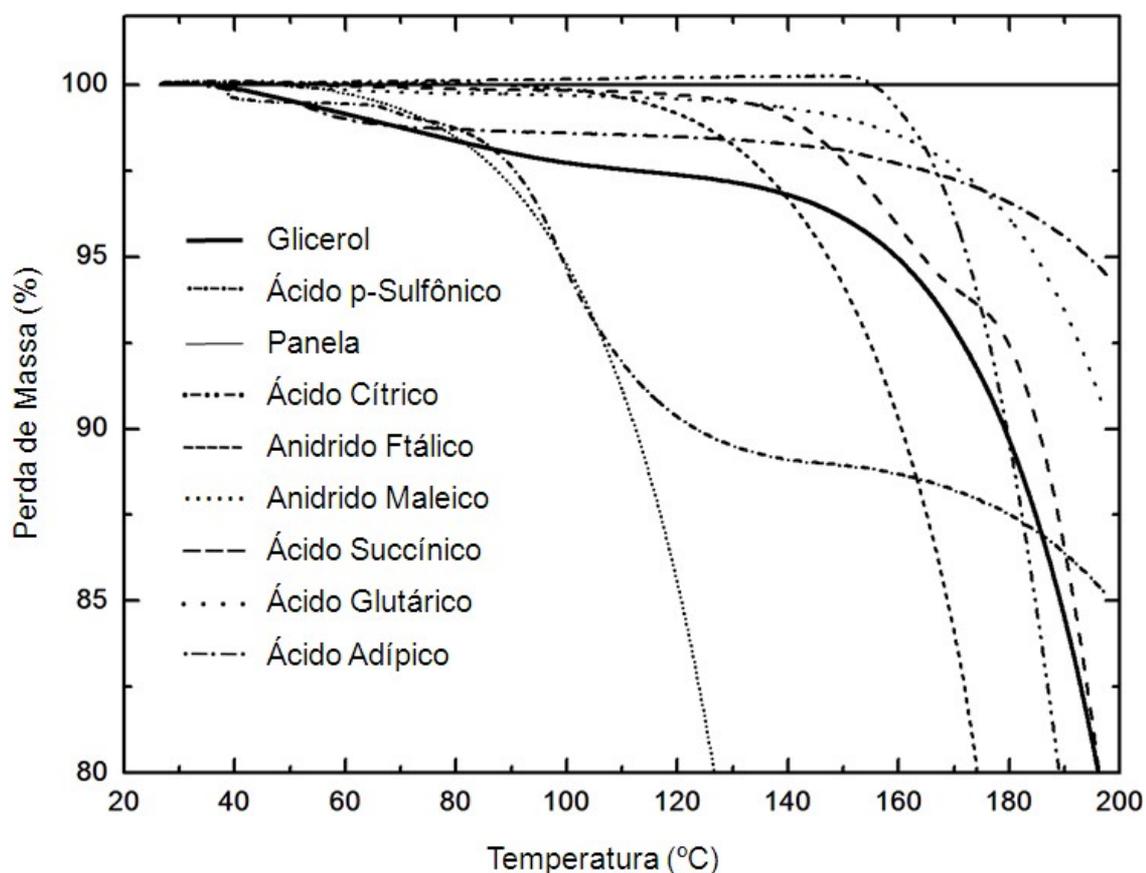


Figura 4.1 - Curvas TG dos reagentes utilizados na polimerização do glicerol. Condições experimentais: razão de aquecimento de  $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , atmosfera de nitrogênio,  $40\text{mL min}^{-1}$  no forno e  $20\text{mL min}^{-1}$  na balança. Fonte: Elaborada pelo Autor.

Existe pouca variação das temperaturas de degradação dos ácidos carboxílicos bifuncionais como reagentes entre eles. Isto pode ser atribuído a várias similaridades que são compartilhadas pelos ácidos, assim como grupos

funcionais, polaridade da molécula e massa molecular. Existe um aumento das temperaturas de degradação em relação ao aumento da massa molecular dos ácidos dicarboxílicos. Os resultados obtidos são compatíveis com os dados obtidos no *Handbook of Chemistry and Physics* [16]. Para a faixa de temperaturas estudada, a panela de alumínio apresentou massa constante, demonstrando que ela não interferiu nas medidas de TG realizadas das misturas dos reagentes.

Tabela 4.1 Dados extraídos das curvas TG dos reagentes puros.

Reagente	MM (g mol <sup>-1</sup> )	T <sub>v</sub> (°C)	T <sub>10</sub> (°C)	T <sub>20</sub> (°C)
Glicerol	92,09	153	178	195
Ácido Succínico	118,09	143	184	196
Ácido Glutárico	132,12	168	197	
Ácido Adípico	146,14	170	197	
Ácido Cítrico	192,12	155	178	188
Anidrido Maleico	98,06	79	110	125
Anidrido Ftálico	148,1	128	158	173

Fonte: Elaborada pelo Autor.

## 4.2 Ensaio de Solubilidade

As polimerizações foram monitoradas via solubilização em solventes. Durante os estágios iniciais da reação, após a mistura dos reagentes, observou-se que para as alíquotas retiradas para titulação ocorria uma solubilização parcial dos materiais. Indicando que eles estavam nos estados A e B. Porém com tempos de reação de 5 minutos os polímeros formados tornaram-se insolúveis nos solventes utilizados. Devido a este fato, optou-se por mudar a técnica de monitoramento da evolução da reação para espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier.

### 4.3 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

As misturas de ácido adípico com glicerol e anidrido ftálico com glicerol foram avaliadas por infravermelho. Para uma correta interpretação do infravermelho, uma análise inicial dos reagentes foi conduzida. A seguir a figura 4.2 mostra os espectros dos reagentes utilizados na avaliação das misturas por FT-IR.

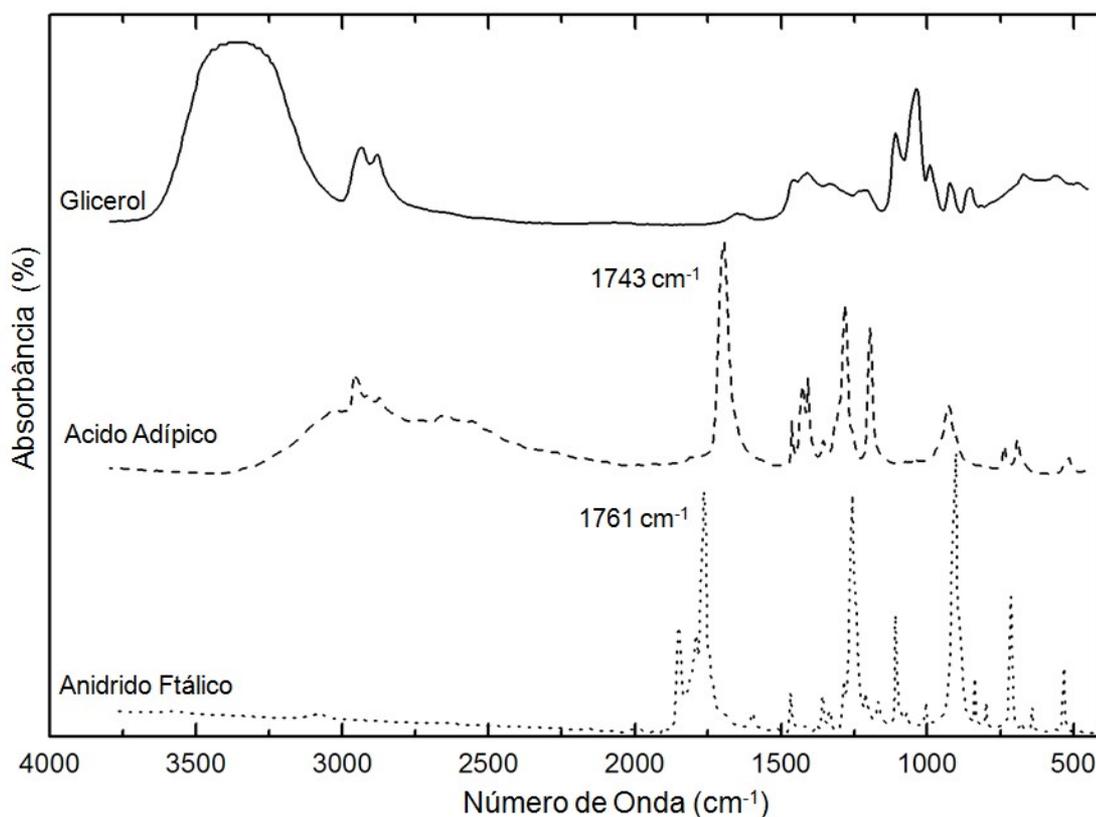


Figura 4.2 - FT-IR dos reagentes utilizados nas misturas avaliadas  
Os espectros foram obtidos utilizando 32 varreduras por minuto e uma resolução de 1 cm<sup>-1</sup> entre 4000 e 400 cm<sup>-1</sup>.  
Fonte: Elaborada pelo Autor.

Dentro das metodologias previamente explicadas para a análise de infravermelho das misturas, a metodologia de *Mulling Agent* produziu resultados de SNR muito baixos. Quando as pastilhas eram separadas os valores de SNR aumentavam, porém não satisfizeram a condição de um SNR maior que três. Assim, a segunda técnica de *Drop Cast* foi empregada para o monitoramento de

reações. As misturas poliméricas foram dissolvidas em MEK, e uma gota de solução foi depositada sobre uma pastilha de 100mg de KBr. A figura 4.3 apresenta os espectros de infravermelho obtidos de uma pastilha com a mistura de ácido adípico e glicerol em diferentes tempos, sobre um tratamento térmico de 100°C.

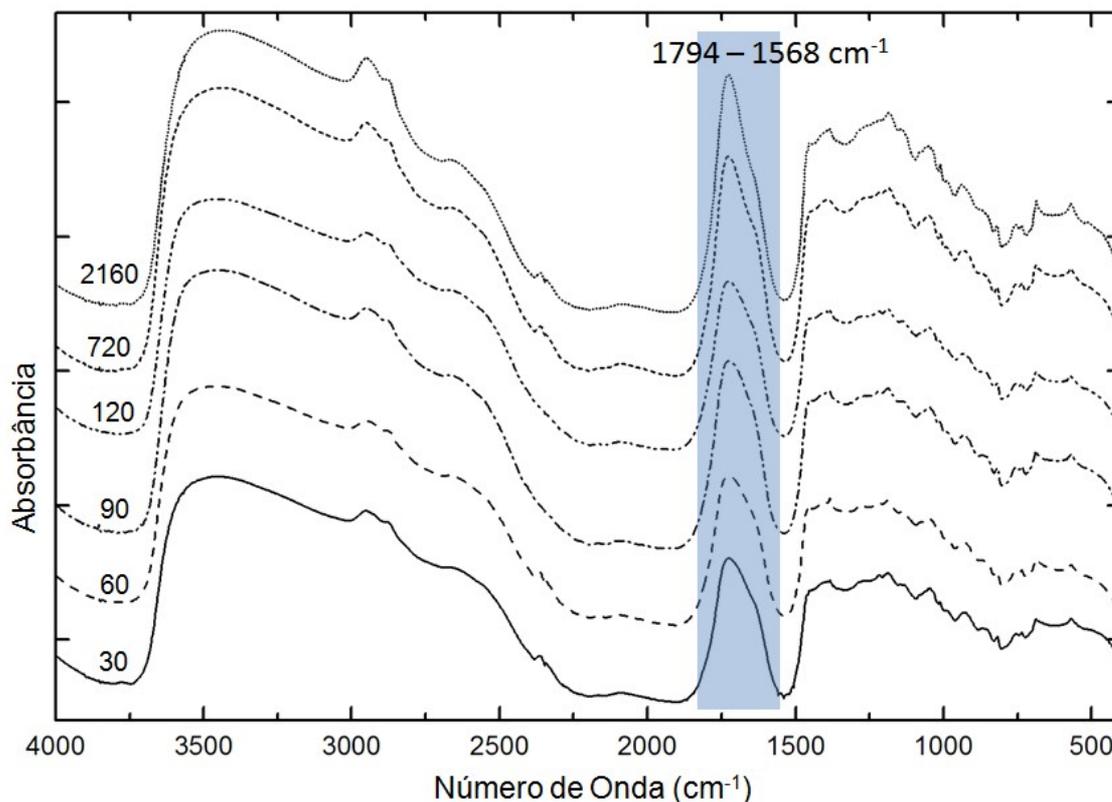


Figura 4.3 - FT-IR da mistura de glicerol e ácido adípico. Os espectros foram obtidos utilizando o método *Drop Cast* sobre uma pastilha de KBr. Os valores a esquerda dos gráficos representam o tempo em minutos que a amostra foi submetida ao tratamento térmico. Fonte: Elaborada pelo Autor.

Realizou-se a deconvolução da região correspondente às vibrações exibidas por grupos carbonilas e apresentado na figura 4.8. Diferentes comparações entre área total, altura total, área dos picos e altura dos picos foram calculadas. Também avaliou-se a razão entre os picos da região da carbonila com picos invariantes do espectro. Estas análises foram desenvolvidas com o objetivo de monitorar a variação do pico da carbonila referente ao reagente e um

pico de carbonila referente à ligação éster sendo formada entre as moléculas. Na reação entre ácido adípico e glicerol foram analisadas duas áreas na região de vibração da carbonila, apresentadas na figura 4.4.

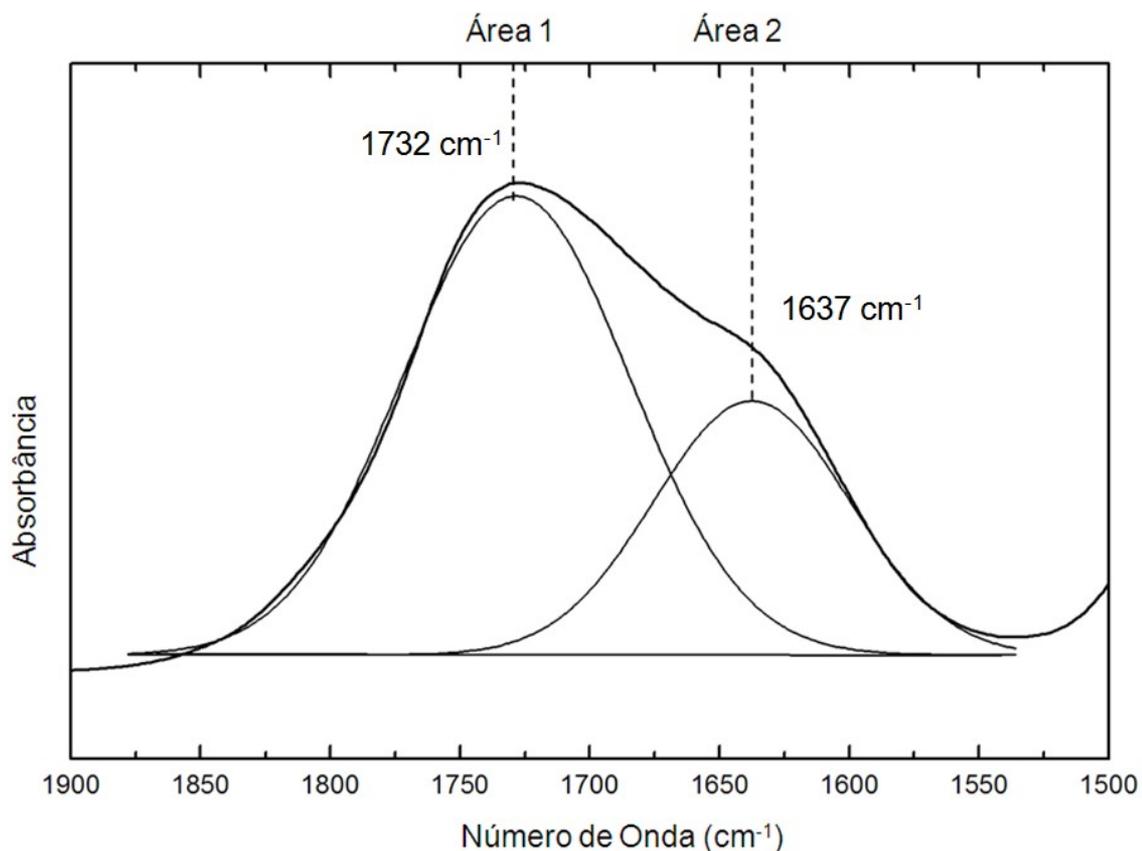


Figura 4.4 Deconvolução de espectro de FT-IR da mistura de glicerol e ácido adípico na região de estiramento da carbonila. Fonte: Elaborada pelo Autor.

Calculou-se a razão entre as diferentes áreas e alturas dos picos com áreas invariantes selecionadas em cada espectro. Apresentam-se na tabela 4.2 razões entre as áreas e alturas dos picos para cada espectro da figura 4.3.

Tabela 4.2 Dados extraídos da análise de FT-IR da amostra de glicerol com ácido adípico.

Tempo (min)	Área 1		Área 2		Área Total	Relações		
	Área	Altura	Área	Altura		A1/AT	A2/AT	H2/H1
30	25,79	0,22	8,32	0,11	34,70	0,74	0,24	0,5
60	40,18	0,32	13,86	0,16	53,53	0,75	0,26	0,5
90	49,61	0,40	13,97	0,18	63,10	0,79	0,22	0,45
120	46,13	0,36	11,87	0,15	57,32	0,80	0,21	0,42
720	54,20	0,47	19,14	0,23	73,26	0,74	0,26	0,49
2160	56,43	0,50	16,61	0,20	74,29	0,76	0,22	0,4

Fonte: Elaborada pelo Autor.

Com o aumento do tempo de tratamento térmico houve uma diminuição da absorbância da área 2 em relação à área 1, o que é explicado pela razão apresentada entre as alturas dos picos.

Tentando-se validar esta metodologia para outra reação, esta foi aplicada para a mistura de anidrido ftálico com glicerol. A figura 4.5 mostra os resultados obtidos na monitoração da reação de anidrido ftálico e glicerol, em diferentes tempos, sobre um tratamento térmico de 100°C.

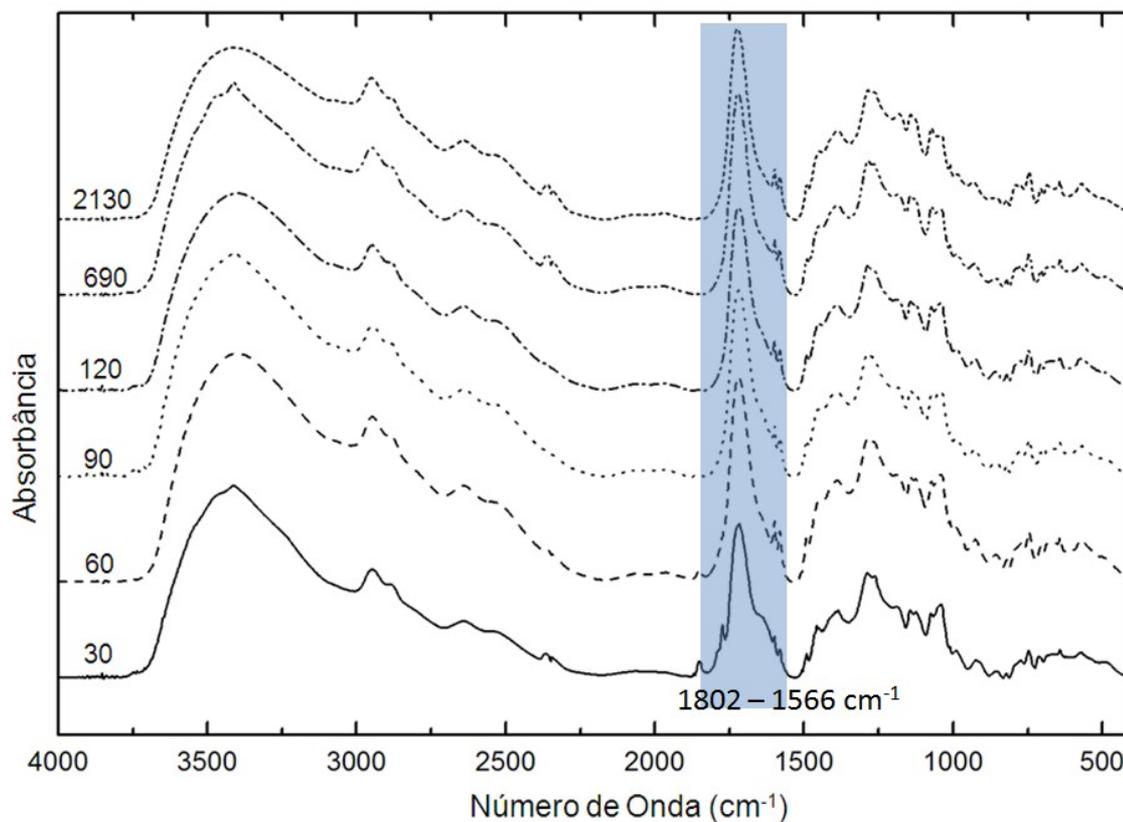


Figura 4.5 - FT-IR da mistura de glicerol e anidrido ftálico Os espectros foram obtidos utilizando o método *Drop Cast* sobre uma pastilha de KBr. Os valores a esquerda dos gráficos representam o tempo em minutos que a amostra foi submetida ao tratamento térmico  
Fonte: Elaborada pelo Autor.

Os picos exibidos na região da carbonila na figura 4.5 apresentaram um formato diferente aos picos obtidos na figura 4.3. Uma deconvolução dos picos diferente foi utilizada, e as áreas selecionadas são apresentadas na figura 4.6. O motivo de deconvolução em 3 áreas foi para estabelecer uma relação entre a variação da área 1 e área 3, as quais foram as que apresentaram picos de absorbância.

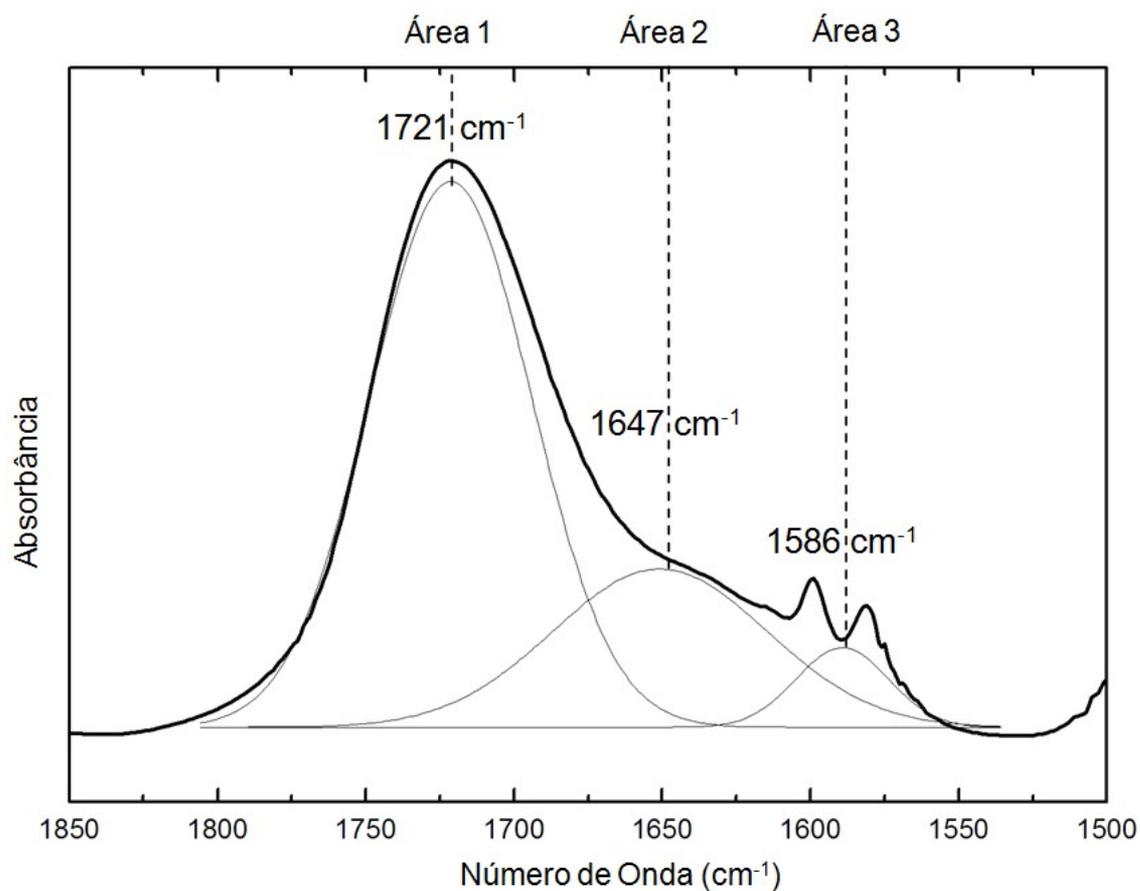


Figura 4.6 Deconvolução de espectro de FT-IR da mistura de glicerol e anidrido ftálico na região de estiramento da carbonila. Fonte: Elaborada pelo Autor.

Apresentam-se na tabela 4.3 a razão entre as áreas dos picos e as alturas dos picos para cada tempo de todos os espectros.

Tabela 4.3 Dados extraídos da análise de FTIR da amostra de Glicerol com anidrido ftálico.

Tempo (min)	Área 1		Área 2		Área 3		Area Total	Relações		
	Área	Altura	Área	Altura	Área	Altura		A1/AT	A3/AT	A3/A1
30	34,78	0,45	9,31	0,16	2,33	0,06	51,57	0,67	0,045	0,13
60	45,82	0,62	12,19	0,17	3,84	0,11	65,53	0,70	0,059	0,18
90	40,52	0,56	15,66	0,19	2,71	0,07	59,68	0,68	0,045	0,13
120	25,55	0,41	31,65	0,23	2,38	0,06	57,27	0,45	0,042	0,15
690	27,89	0,46	34,86	0,23	3,01	0,07	61,12	0,46	0,05	0,15
2130	38,91	0,56	13,44	0,15	3,62	0,09	57,62	0,68	0,062	0,16

Fonte: Elaborada pelo Autor.

As análises das misturas por infravermelho foram descartadas em vista da enorme variação dos resultados obtidos e pobre repetibilidade e reprodutibilidade da metodologia utilizada. Esta variação dos resultados pode ser atribuída a uma variação no caminho ótico de análises diferentes. O espalhamento desigual da mistura na pastilha de infravermelho pode levar a variações de espessura o que implica em um caminho ótico não homogêneo para as amostras analisadas. Isto significa que a cada ensaio, concentrações diferentes podem estar sendo medidas, desconsiderando a aplicação da lei de Beer-Lambert.

É interessante apreciar que o espectro da mistura mostra um deslocamento da região da carbonila em comparação com os reagentes. Este deslocamento é atribuído a possível formação de ligações éster durante o processo de mistura.

Devido as dificuldades encontradas na técnica FT-IR optou-se por fazer um monitoramento da reação de polimerização por termogravimetria das misturas.

#### 4.4 Termogravimetria das Misturas

Glicerol foi misturado em quantidades equimolares com ácido cítrico, utilizando 3% em massa de catalisador p-tolueno sulfônico de acordo com o procedimento explicado na metodologia de preparação de misturas. Uma amostra desta mistura de aproximadamente 2,0mg foi submetida a um tratamento com aceleração constante de  $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até  $300^{\circ}\text{C}$ . A curva de TG/DTG obtida para esta mistura é apresentada na figura 4.1, assim como a variação de massa dos reagentes  $\left(\frac{\partial M_{\text{REAGENTES}}}{\partial T}\right)$  e as temperaturas isotérmicas selecionadas ( $T_i$ )

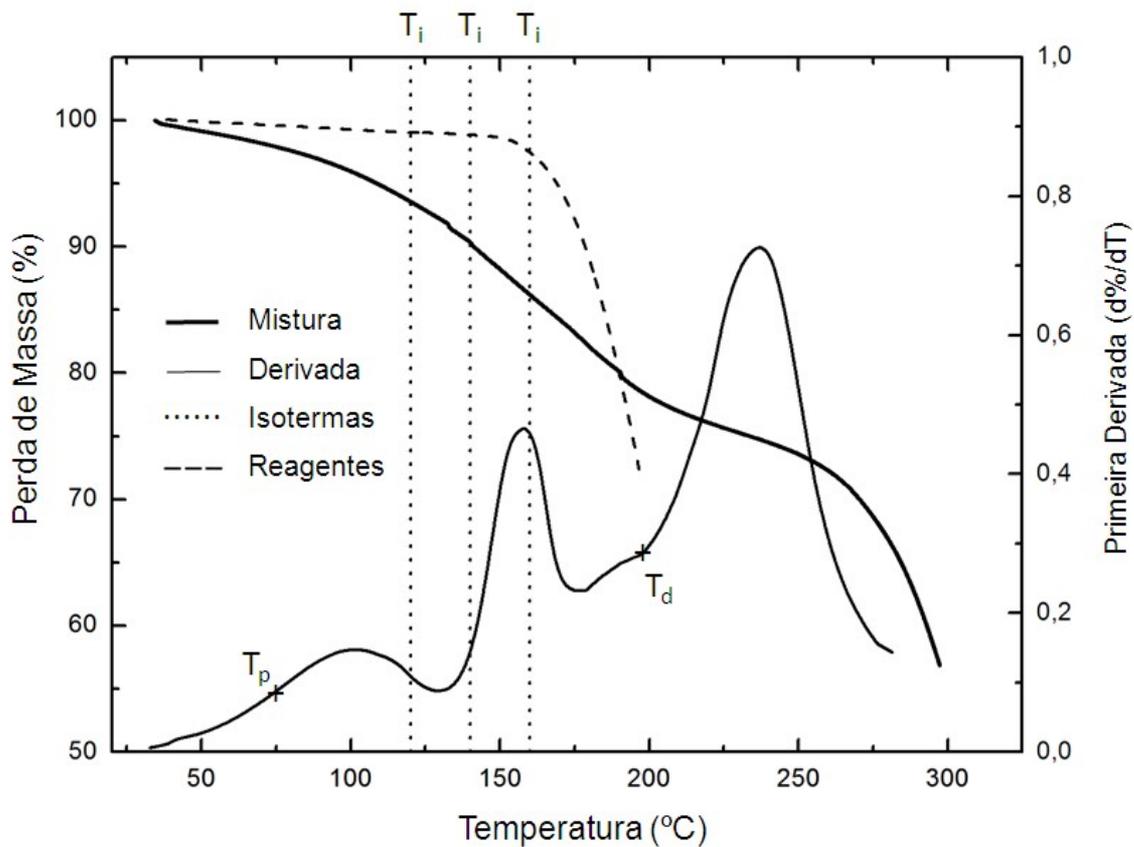


Figura 4.7 - Curva TG/DTG da mistura de Glicerol com Ácido Cítrico.

Fonte: Elaborada pelo Autor.

Observaram-se em todas as curvas TG/DTG das misturas dois processos térmicos de perda de massa. O primeiro pode estar relacionado à evaporação majoritariamente de água como produto da reação de polimerização, bem como compostos orgânicos voláteis (VOCs), oligômeros de pequenos tamanhos. Na

figura 4.7 este processo foi observado da temperatura ambiente até aproximadamente 180°C. O segundo processo está relacionado com a de degradação do polímero sintetizado pela mistura, e na figura 4.7 este processo ocorre acima de 180°C.

Temperaturas isotérmicas, de polimerização e de degradação foram extraídas das análises isotérmicas conforme a metodologia e são apresentadas na tabela 4.4. As  $T_i$  foram selecionadas para ser utilizadas em análises isotérmicas e como possíveis temperaturas de síntese de corpos de prova. As  $T_p$  das misturas poliméricas apresentaram uma variação de temperatura de 68 a 121°C e, dependendo do reagente utilizado, esta aumentou na seguinte seqüência: ácido, glutárico, ácido adípico, ácido succínico, ácido cítrico, anidrido maleico e anidrido ftálico.

Tabela 4.4 - Dados extraídos das curvas TG das misturas.

<b>Mistura</b>	<b><math>T_i</math>(°C)</b>	<b><math>T_i</math>(°C)</b>	<b><math>T_i</math>(°C)</b>	<b><math>T_p</math>(°C)</b>	<b><math>T_d</math>(°C)</b>
Glicerol e Ácido Succínico	120	140	160	77	266
Glicerol e Ácido Glutárico	120	140	160	69	260
Glicerol e Ácido Adípico	120	140	160	73	265
Glicerol e Ácido Cítrico	100	120	140	78	200
Glicerol e Anidrido Maleico	130	150	170	97	267
Glicerol e Anidrido Ftálico	130	150	170	121	255

Fonte: Elaborada pelo Autor.

Para a mistura entre glicerol e ácido cítrico as panelas utilizadas nos análises isotérmicas e de aquecimento constante são apresentadas na figura 4.8. Os resultados indicam a formação de uma resina sólida após os tratamentos térmicos a qual apresenta uma mudança de cor ocorre com o aumento da temperatura e degradação no tratamento térmico de razão de aquecimento constante até 300°C.



Figura 4.8 - Fotografias das panelas utilizadas apos análise TG da mistura de ácido cítrico com glicerol. Fonte: Elaborada pelo Autor.

John Paul Flory [31] estudou extensivamente a polimerização entre glicerol e anidrido ftálico, e menciona que polímeros termofixos podem ser classificados como A, B ou C dependendo da fase em que estes se encontram em função da relação com seu ponto de gel. Um polímero na fase A, não atingiu ainda seu ponto de gel; quando um polímero atinge a fase B, encontra-se na sua fase de gel, e na fase C este se encontra muito além do seu ponto de gel. No comportamento isotérmico das misturas poliméricas pode ser identificado a mudança de fase da mistura de A ou B para C.

A curva TG isotérmica da mistura de ácido cítrico e glicerol em temperaturas de 120, 140 e 160°C é apresentada na figura 4.9.

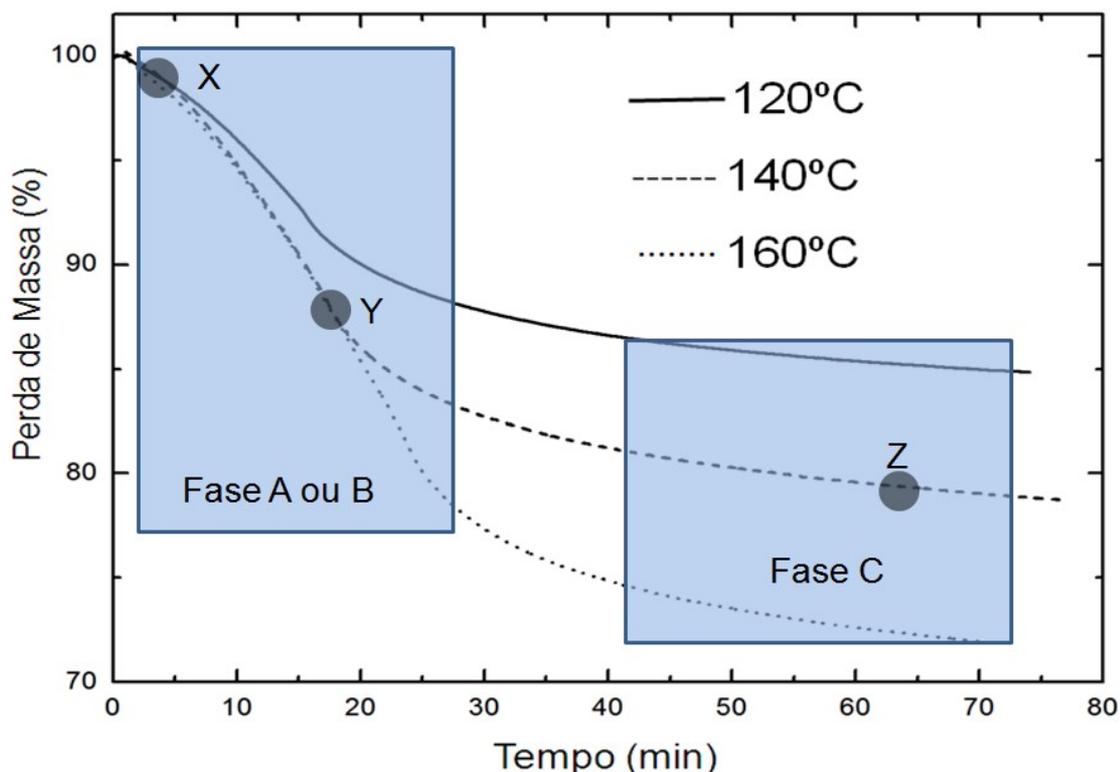


Figura 4.9 - Curvas isotérmicas da mistura entre glicerol com ácido cítrico. Condições experimentais: As misturas foram aquecidas a  $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até atingir a isoterma correspondente, atmosfera de nitrogênio,  $40\text{mL min}^{-1}$  no forno e  $20\text{mL min}^{-1}$  na balança. Fonte: Elaborada pelo Autor.

Na figura 4.9 três pontos foram identificados nas curvas onde ocorre uma significativa variação de massa relacionada a um princípio físico-químico específico. O ponto X representa a primeira etapa da reação onde as medições não são de caráter isotérmico devido a que a temperatura de análise não foi atingida ainda. Esta primeira etapa é associada com a formação e estabilização de núcleos de reação. O ponto Y representa um período de aceleração de reação atribuído ao crescimento acelerado dos núcleos acompanhado talvez por uma nucleação avançada. O ponto Z representa período de desaceleração da reação geralmente atribuído ao limite de expansão dos núcleos associado a possíveis impedimentos moleculares e consumo de reagente. O período de desaceleração da reação é modelado utilizando diferentes equações

relacionadas a um princípio único como fator geométrico, difusão ou ordem de reação.

O modelo de ordem de reação foi aplicado para a mistura no ponto Z da figura 4, esta apresenta um comportamento de ordem zero após a transformação de fase. Este comportamento é observado em todas as misturas tipicamente após 30 minutos de análise e os gráficos correspondentes a cada uma delas estão apresentados no apêndice A.

Devido ao comportamento de ordem zero das misturas foi possível calcular as constantes de velocidade aparente ( $k_{ap}$ ) e energias de ativação para todas as misturas. A figura 4.10 mostra o gráfico de  $\ln(k_{ap})$  em função do inverso da temperatura absoluta. A energia de ativação foi obtida calculando-se a tangente das linhas pontilhadas na figura 4.10.

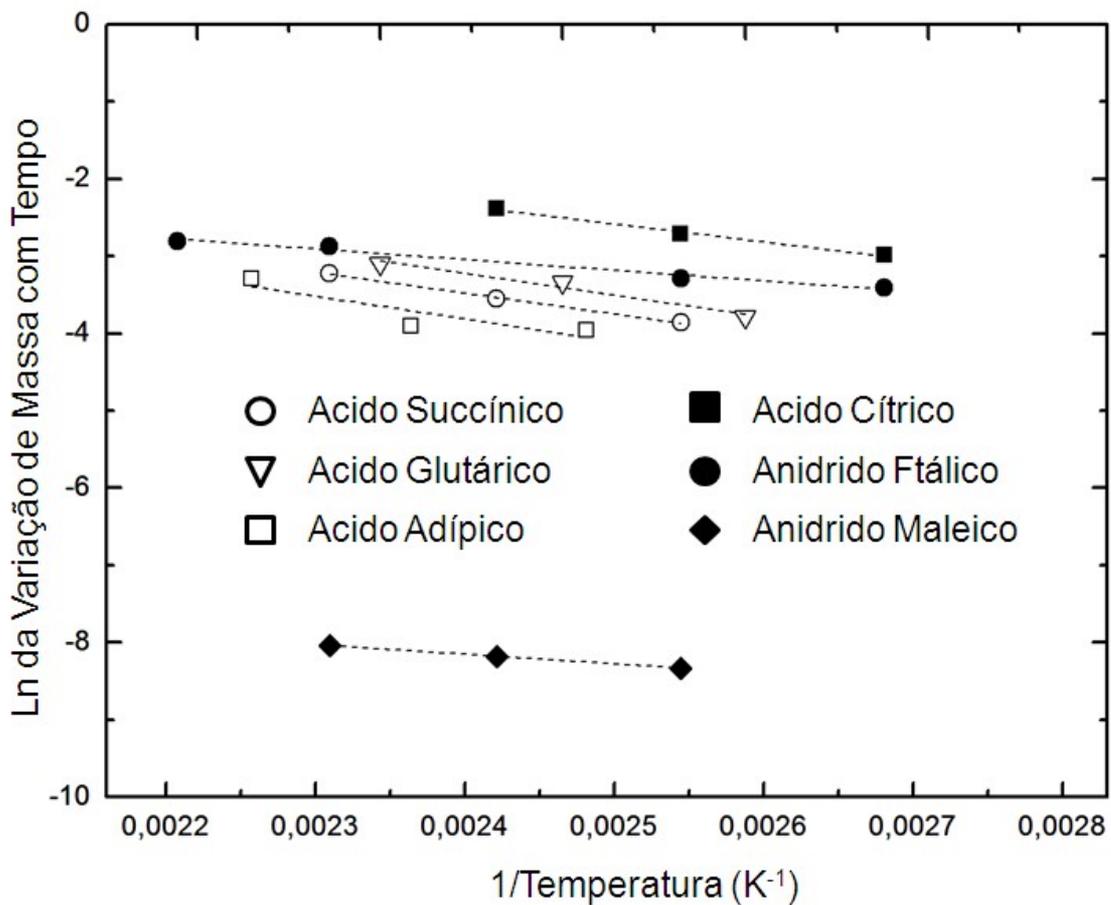


Figura 4.10  $\ln(k_{ap})$  em função do inverso da temperatura absoluta para todas as reações estudadas. Fonte: Elaborada pelo Autor.

Quando a energia de ativação da reação química é baixa significa que a reação ocorre de modo mais rapidamente. A ordem crescente da  $E_a$  para os reagentes estudados com o glicerol foi: Anidrido Maleico, Anidrido Ftálico, Acido Cítrico, Acido Succínico, Acido Glutárico e Acido Adípico.

As energias de ativação, assim como a  $k_{ap}$  obtidas no gráfico para todas as misturas são apresentadas na tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Constante aparente de reação e Energia de Ativação para todas as misturas.

Mistura	$k_{ap}$ ([voláteis] $\text{seg}^{-1}$ )	$E_a$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
Glicerol e Ácido Succínico	161904	22,431
Glicerol e Ácido Glutárico	177555	24,543
Glicerol e Ácido Adípico	177570	24,601
Glicerol e Ácido Cítrico	139563	19,338
Glicerol e Anidrido Maleico	73983	10,251
Glicerol e Anidrido Ftálico	82440	11,423

Fonte: Elaborada pelo Autor.

Como explicado na metodologia, a energia de ativação representa a facilidade de uma reação ocorrer, quanto maior a  $E_a$  mais lenta será a reação.

A mistura entre glicerol e anidridos de ácidos apresentou uma menor energia de ativação que as misturas envolvendo glicerol com ácidos carboxílicos, além disso, o ácido cítrico apresentou uma menor energia de ativação que o restante dos ácidos carboxílicos.

Observou-se que, com relação aos ácidos dicarboxílicos, quanto menor o número de carbonos obteve-se uma menor energia de ativação. Comparando-se o número de grupos ácidos carboxílicos, o ácido cítrico, que apresenta 3 grupos carboxílicos tem menor energia de ativação do que todos os ácidos com 2 grupos. Isto ocorre devido a um número maior de sítios reativos.

#### 4.5 Termogravimetria das Redes Poliméricas Finais

A seguir são apresentadas as TGs dos corpos de prova ensaiados. Os corpos de prova foram obtidos seguindo o processo de síntese explicado na metodologia. Amostras de aproximadamente 1 a 3mg foram aquecidas desde temperatura ambiente até temperatura de degradação, numa taxa de  $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . As curvas TG/DTG das redes poliméricas finais são apresentadas na figura 4.11.

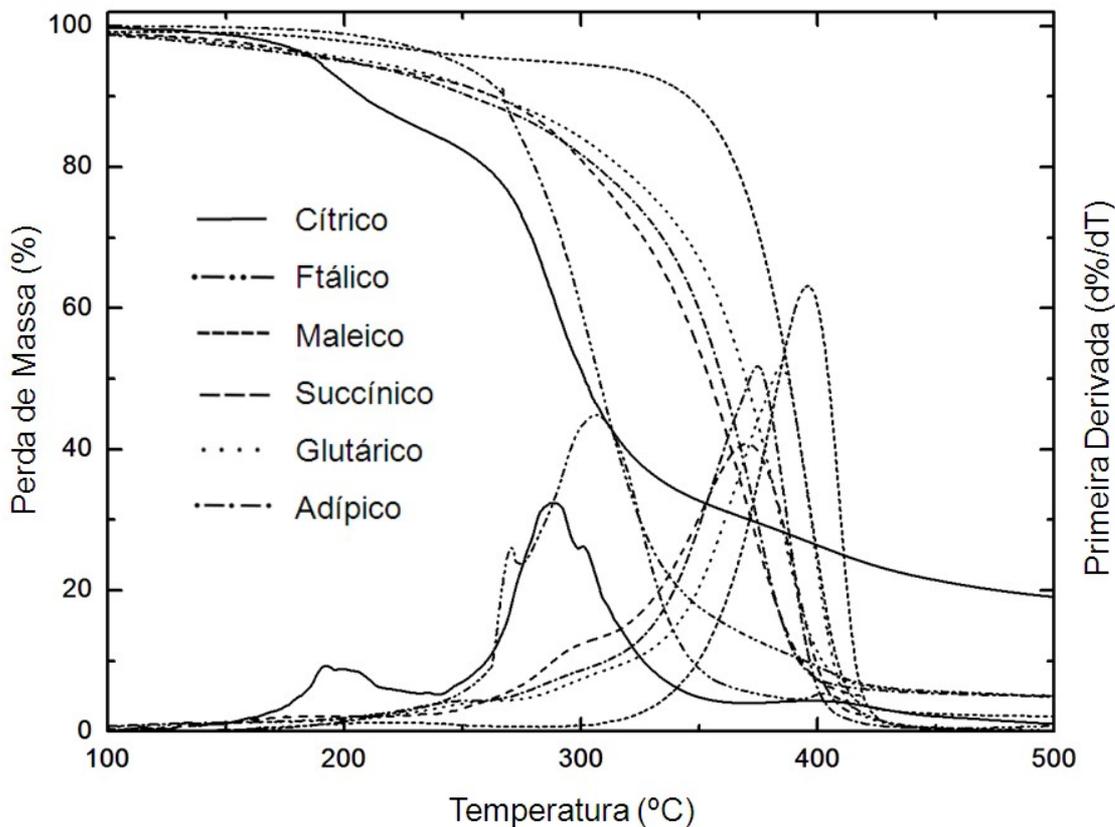


Figura 4.11 - Curvas TG/DTG da mistura das redes poliméricas finais. Condições experimentais: razão de aquecimento de  $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , atmosfera de nitrogênio,  $40\text{mL min}^{-1}$  no forno e  $20\text{mL min}^{-1}$  na balança. Fonte: Elaborada pelo Autor.

A tabela 4.6 apresenta as temperaturas de início da degradação, fim da degradação e aceleração máxima de degradação para todas as redes poliméricas sintetizadas, conforme a metodologia explicada.

Tabela 4.6 - Resultados dos ensaios de TG para os polímeros sintetizados

Reagente misturado com Glicerol	MM (g mol <sup>-1</sup> )	T <sub>id</sub> (°C)	T <sub>fd</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)
Ácido Succínico	118,09	275	420	369
Ácido Glutárico	132,12	281	408	372
Ácido Adípico	146,14	296	417	374
Ácido Cítrico	192,12	194	347	287
Anidrido Maleico	148,1	325	432	395
Anidrido Ftálico	98,06	223	351	307

Fonte: Elaborada pelo Autor.

Os corpos de prova sintetizados apresentaram estabilidade térmica até 194°C e dependendo do reagente utilizado a T<sub>id</sub> e T<sub>max</sub> aumentou na seguinte seqüência: ácido cítrico, anidrido ftálico, ácido succínico, ácido, glutárico, ácido adípico e anidrido maleico.

Bioude e colaboradores obtiveram similares resultados na polimerização de glicerol com ácido adípico e ácido cítrico com T<sub>id</sub> e T<sub>fd</sub> de 198,5°C e 387°C respectivamente. Porém, Medeiros e colaboradores obtiveram melhores propriedades na polimerização de glicerol com ácido fumárico com T<sub>id</sub> e T<sub>fd</sub> de 378 e 464°C respectivamente.

Os polímeros sintetizados utilizando ácidos dicarboxílicos exibiram curvas de TG/DTG muito similares com o mesmo formato e um pequeno deslocamento entre si.

O anidrido maleico apresentou à maior resistência a degradação que as outras redes poliméricas sintetizadas. Isto é atribuído a uma possível ligação cruzada ocorrendo entre moléculas de anidrido maleico. A T<sub>id</sub> obtida para a mistura entre glicerol e anidrido foi de maleico de 325°C e similar a T<sub>id</sub> obtida por Jasinka e Colaboraderes de 317°C.

#### 4.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Amostras de aproximadamente 5mg das misturas poliméricas finais de foram avaliadas por DSC para obter a correspondente temperatura de transição vítrea. A figura 4.12 mostra a segunda varredura da análise de DSC com a  $T_g$  correspondente de cada mistura. O motivo da exclusão da primeira varredura e a presença de uma alta quantidade de voláteis, como reagentes, água ou oligômeros de pequeno tamanho os quais dificultam a obtenção da  $T_g$ .

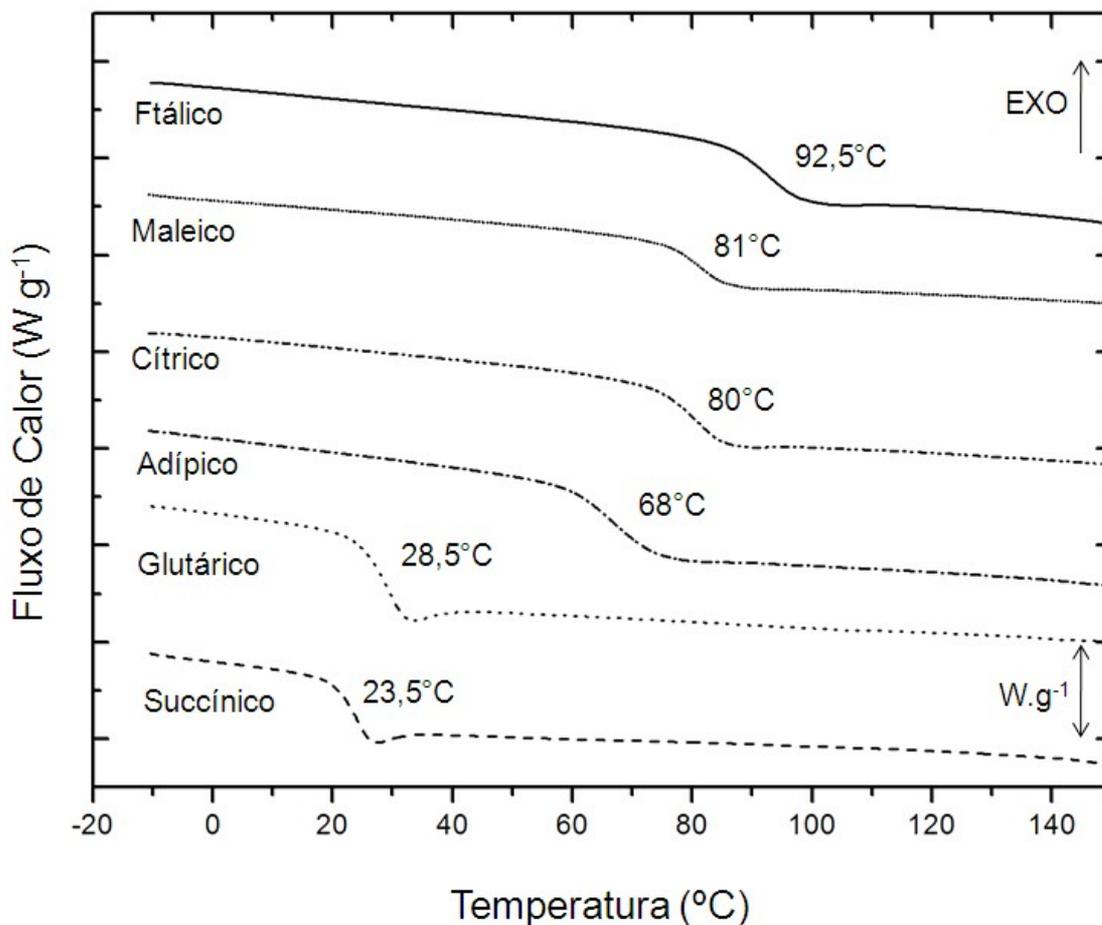


Figura 4.12 - Curvas de DSC para todos os polímeros finais. Condições experimentais: O material foi submetido a dois ciclos de temperatura, ambos desde -20 até 200°C a uma razão de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup> sob fluxo de nitrogênio de 60mL min<sup>-1</sup>. Fonte: Elaborada pelo Autor.

As diferentes  $T_g$  para cada uma das redes poliméricas finais são apresentadas na tabela 4.7.

A  $T_g$  dos polímeros variou de 23,5 a 92,5°C e, dependendo do reagente utilizado aumentou na seguinte seqüência: ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido cítrico, anidrido maleico e anidrido ftálico.

Tabela 4.7 - Resultados dos ensaios de DSC para os polímeros sintetizados.

Reagente misturado com Glicerol	MM ( $\text{g mol}^{-1}$ )	$T_g$ (°C)
Ácido Succínico	118,09	23,5
Ácido Glutárico	132,12	28,5
Ácido Adípico	146,14	68
Ácido Cítrico	192,12	80
Anidrido Maleico	148,1	81
Anidrido Ftálico	98,06	92,5

Fonte: Elaborada pelo Autor.

O polímero a base de ácido cítrico apresentou à menor resistência a degradação, entretanto, apresentou à maior  $T_g$  em relação às outras redes poliméricas de ácidos carboxílicos. A  $T_g$  de 80°C para o polímero de glicerol e ácido cítrico pode ser comparada com a  $T_g$  de 76°C obtida por Brioude e colaboradores para a mesma mistura. O autor explica que a pobre resistência a degradação é atribuída na facilidade de sofrer hidrólise pelo ácido cítrico o que reverte à reação de polimerização e facilita a decomposição. A elevada  $T_g$  do polímero foi atribuída na multi-funcionalidade das moléculas de glicerol e ácido cítrico que permitem a formação de uma rede tridimensional rígida e volumosa.

A presença de mais uma molécula de água na formação de poliésteres com ácidos dicarboxílicos ao invés de seus anidridos leva à formação de uma rede com mais flexibilidade, resultado confirmado pela diferença de  $t_g$  entre os anidridos e os ácidos dicarboxílicos, resultados similares aos obtidos por Jasinska e colaboradores [29].

#### 4.7 Ensaio de tração

Os gráficos das curvas de tensão-deformação para os polímeros finais são apresentados na figura 4.13.

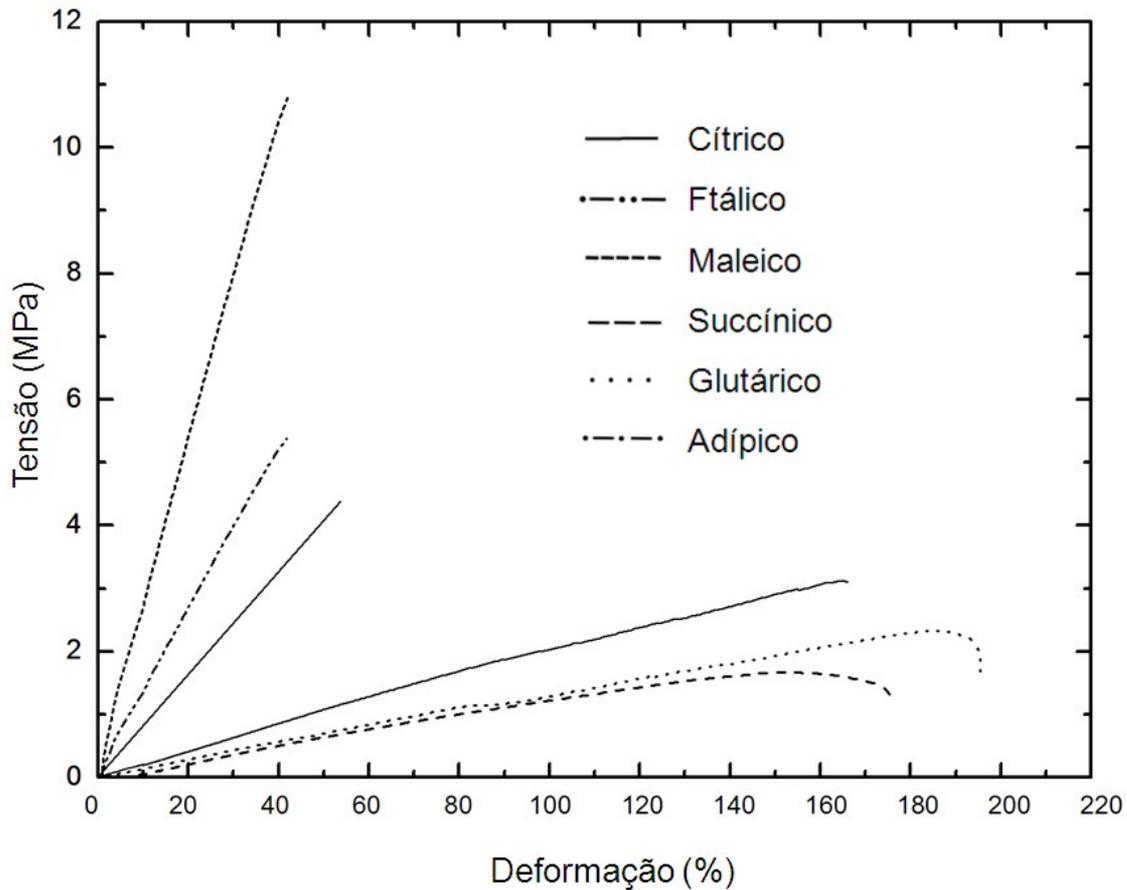


Figura 4.13 - Diagrama esquemático das Curvas de Tensão-Deformação para todos os polímeros sintetizados. Fonte: Elaborada pelo Autor.

Os resultados de resistência a tração, modulo de elasticidade e deformações na ruptura são apresentados na tabela 4.8. É importante destacar que os ensaios de tração não seguiram exatamente a norma ASTM D638 devido a irregularidades presentes nos corpos de prova. De todas as reações poliméricas sintetizadas, nenhum dos produtos finais ficou isento da presença de bolhas. Outro fator que impediu a execução da norma foi a irregularidade do corpo de prova, tais como rebarbas nas bordas e diferentes espessuras de

corpos de prova. Independentemente destes fatores, não foram impeditivos para os ensaios mecânicos serem executados em todas as redes poliméricas sintetizadas.

Tabela 4.8 - Resultados dos ensaios de Tração para os polímeros sintetizados.

	$\sigma_{MAX}$ (MPa)	E (GPa)	$\epsilon$ (%)
Glicerol e Acido Succínico	1,66±0,32	0,011±0,007	172,40±32,37
Glicerol e Acido Glutárico	2,33±0,27	0,013±0,006	195,74±29,61
Glicerol e Acido Adípico	3,16±0,18	0,019±0,004	166,31±14,39
Glicerol e Acido Cítrico	4,38±0,42	0,081±0,031	54,70±22,27
Glicerol e Anidrido Maleico	10,79±0,08	0,257±0,002	40,96±7,74
Glicerol e Anidrido Ftálico	5,18±0,11	0,123±0,003	42,87±6,57

Fonte: Elaborada pelo Autor.

Borrachas comerciais como poliisopreno natural NR apresenta deformações na ruptura entre 100 e 800% (9). Os polímeros a base de ácidos dicarboxílicos apresentaram uma elasticidade similar ao das borrachas, com valores de deformação na ruptura entre 166 e 195%.

Os polímeros sintetizados a base de anidridos apresentaram propriedades semelhantes aos polímeros de comportamento plástico, como o polietileno de baixa densidade. Os módulos de elasticidade dos polímeros a base de glicerol com anidro ftálico e anidrido maleico foram de 0,123 e 0,257GPa respectivamente. Estes valores se encontram perto do modulo de elasticidade do polietileno de baixa densidade o qual varia na literatura entre 0,17 e 0,28GPa (9).

De todos os corpos de prova sintetizados durante o trabalho, foram selecionados os dois que apresentaram a maior e menor quantidade de bolhas para demonstrar visualmente a irregularidade dos corpos de prova. A mistura que visualmente produz a maior quantidade de bolhas e a mistura entre glicerol e ácido cítrico, enquanto a mistura entre glicerol e anidrido ftálico gera a menor

quantidade. A figura 4.14 mostra o corpo de prova obtido da reação de glicerol e ácido cítrico e glicerol e anidrido ftálico.



Figura 4.14 - Corpos de prova dos polímeros Observam-se corpos de prova dos polímeros de glicerol com ácido cítrico (transparente) e anidrido ftálico (amarelo) respectivamente, mostrando a presença de bolhas e irregularidades nos corpos de prova obtidos. Fonte: Elaborada pelo Autor.

#### 4.8 Ensaio de Dureza

Para os ensaios de dureza, outro molde foi utilizado, o qual desloca a presença de bolhas e permite a obtenção de uma superfície lisa menos irregular. As superfícies dos corpos de prova de dureza apresentaram um formato côncavo. Isto não permitiu a obtenção de dureza exatamente segundo a norma ASTM D2240 que requer uma superfície lisa e horizontal para o ensaio. Apesar desta dificuldade encontrada, a Dureza Shore D foi obtida para todos os polímeros sintetizados. As amostras poliméricas foram submetidas a 10

medições de dureza cada, e os resultados obtidos são apresentados na tabela 4.9.

Tabela 4.9 - Resultados dos ensaios de Dureza para os polímeros sintetizados.

<b>Mistura</b>	<b>Shore D</b>
Glicerol e Acido Succínico	8,0±0,7
Glicerol e Acido Glutárico	10,1±0,6
Glicerol e Acido Adípico	23,6±0,2
Glicerol e Acido Cítrico	29,5±0,2
Glicerol e Anidrido Maleico	29,7±0,2
Glicerol e Anidrido Ftálico	30,4±0,2

Fonte: Elaborada pelo Autor.

A Dureza dos polímeros variou de 30,4 até 8,0 e, dependendo do reagente utilizado aumentou na seguinte sequência: ácido succínico, ácido, glutárico, ácido adípico, ácido cítrico, anidrido maleico e anidrido ftálico.

A sequência exibida pela dureza Shore é consistente com os resultados obtidos para Tg, e também com as reatividades e energia de ativação do sistema. Quanto menor a energia de ativação, maior foi a reatividade do sistema, formando polímeros com maior dureza.

#### **4.9 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) Redes Poliméricas Finais**

Os reagentes utilizados na síntese das redes poliméricas finais foram analisados por infravermelho, utilizando pastilhas de KBr. A figura 4.15 mostra os espectros obtidos para todos os reagentes.

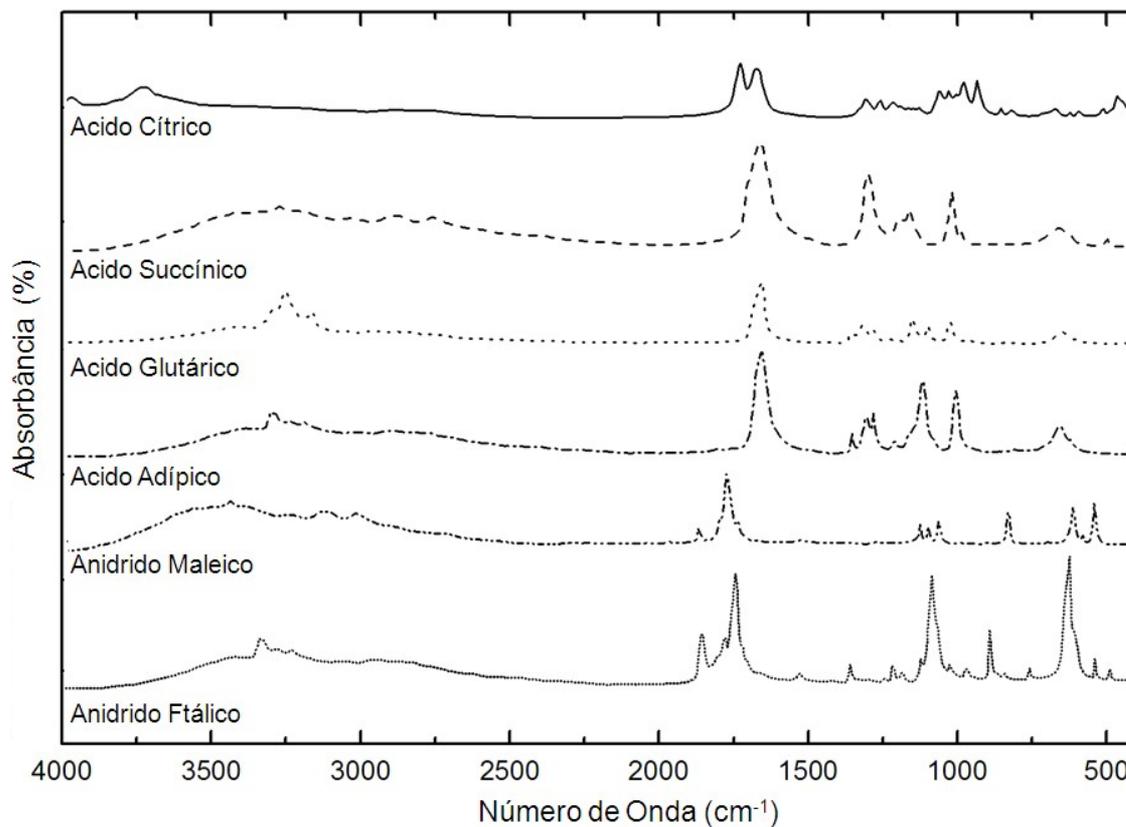


Figura 4.15 - FT-IR dos reagentes utilizados nas reações de polimerização. Os espectros foram obtidos utilizando 32 varreduras por minuto e uma resolução de 1cm<sup>-1</sup> entre 4000 e 400cm<sup>-1</sup>. Fonte: Elaborada pelo Autor.

Os polímeros sintetizados foram moídos criogenicamente e analisados por infravermelho, utilizando pastilhas de KBr. A figura 4.16 mostra os espectros obtidos para todos os polímeros em formato de pó. A diminuição da absorção nas bandas associadas com as hidroxilas livres, entre 3200 e 3600cm<sup>-1</sup>, e ácidos carboxílicos, entre 1680 e 1690cm<sup>-1</sup>; assim como o pico de absorbância na região de 1720 a 1730cm<sup>-1</sup> são fatores reconhecidos da reação de poliesterificação.

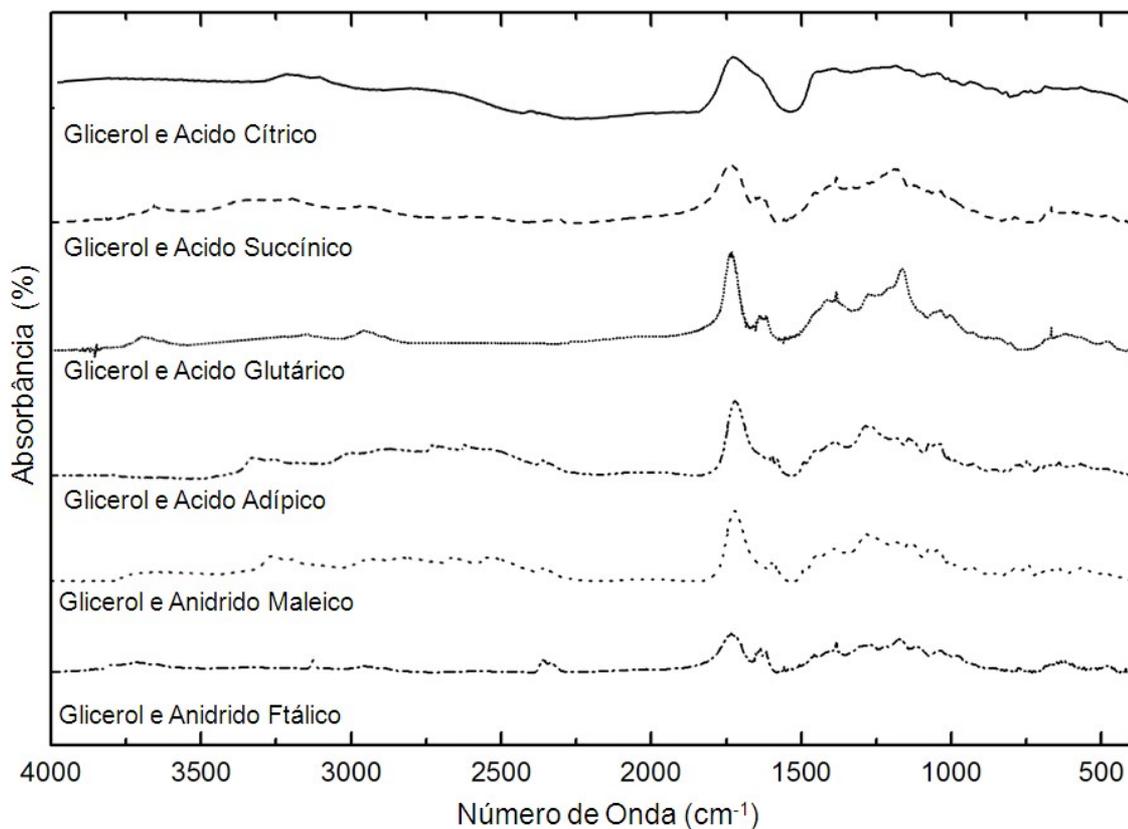


Figura 4.16 - FT-IR dos polímeros finais após moagem criogênica

Os espectros foram obtidos utilizando 32 varreduras por minuto e uma resolução de  $1\text{cm}^{-1}$  entre  $4000$  e  $400\text{cm}^{-1}$ . Fonte: Elaborada pelo Autor.

Comparando-se as figuras 4.15 (reagentes) e 4.16 (polímeros), os espectros mostraram mudanças significativas, demonstrando-se inequivocamente que ocorreram reações de transesterificação, ao se comparar principalmente a região das carbonilas entre  $1500$  a  $2000\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.10 Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13 das Redes Poliméricas Finais

A caracterização das redes poliméricas finais por ressonância magnética nuclear foi conduzida com o propósito de confirmar a formação de ligações do tipo éster presentes nas redes poliméricas sintetizadas. A figura 4.17 mostra uma

comparação entre o reagente ácido cítrico e uma amostra em pó do polímero sintetizado. Na figura podemos observar uma deslocação do pico referente aos carbonos da molécula de ácido cítrico.

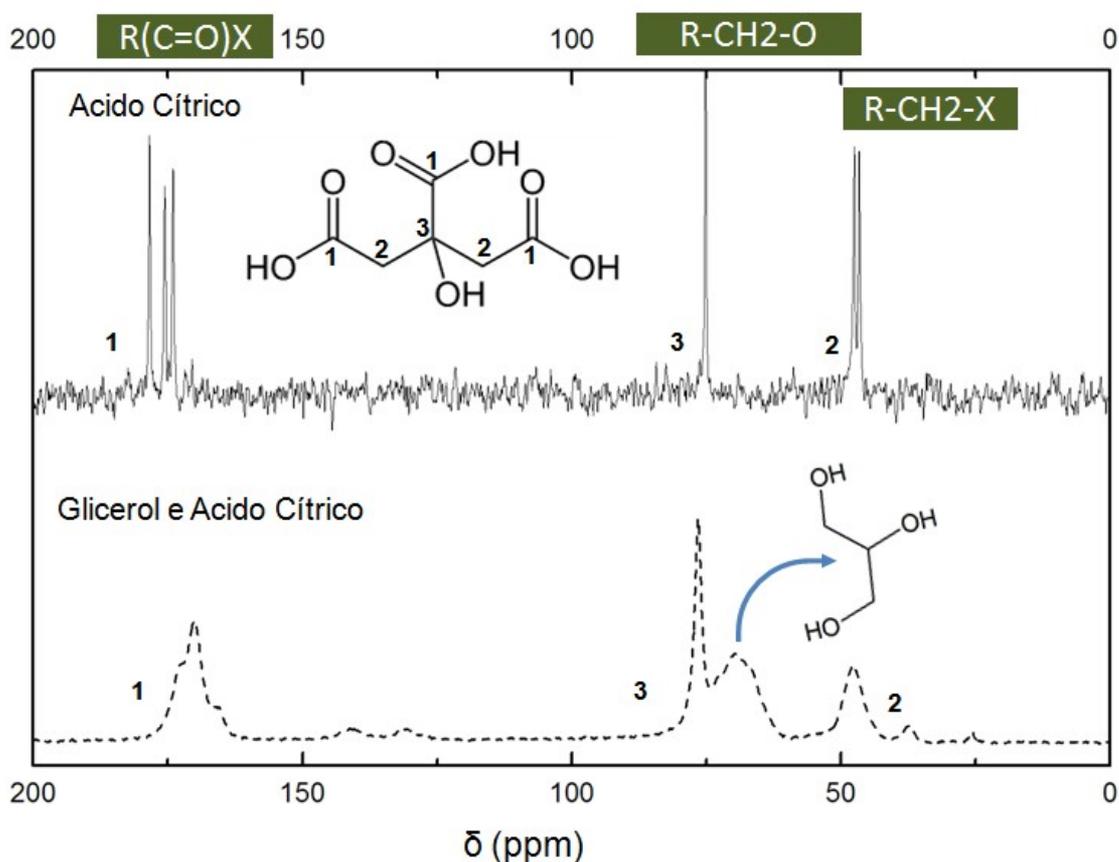


Figura 4.17 Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  mostrando o deslocamento de picos dos reagentes na reação de polimerização entre glicerol e ácido cítrico. Fonte: Elaborada pelo Autor.

A figura 4.18 mostra o espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do polímero entre glicerol e anidrido maleico.

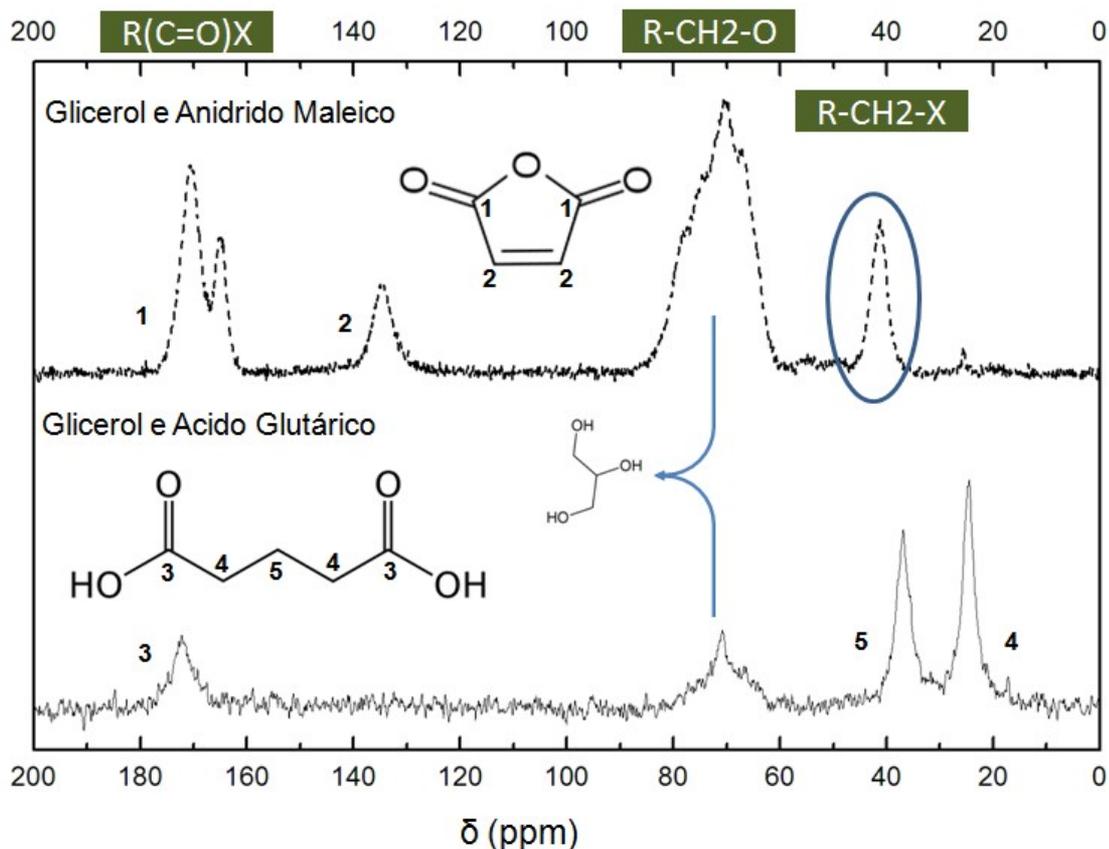


Figura 4.18 Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  mostrando o deslocamento de picos dos reagentes na reação de polimerização entre glicerol e anidrido maleico. Fonte: Elaborada pelo Autor.

A figura 4.18 mostra a análise de RMN  $^{13}\text{C}$  para os polímeros entre glicerol e ácido glutárico e glicerol e anidrido maleico. Segundo a literatura o anidrido maleico apresenta picos referentes aos carbono 1 e 2 nas posições 164 e 136 ppm. O aparecimento do pico em 40ppm após a síntese sugere a formação de uma ligação carbono-carbono entre as cadeias poliméricas em unidades de anidrido maleico. Esta ligação atua como uma reticulação entre cadeias poliméricas, levando a um aumento de propriedades mecânicas observadas neste trabalho [45].



## **5 CONSIDERAÇÕES FINAIS**

A partir dos resultados obtidos neste trabalho foi possível a síntese de polímeros a base de glicerol. Os polímeros sintetizados apresentaram diferentes comportamentos mecânicos variando entre plástico e elastômero, em faixas de temperatura de transição vítrea entre 23 e 92°C.

Para o monitoramento e compreensão das reações de polimerização desenvolveu-se e aplicou-se uma metodologia utilizando Termogravimetria que permitiu correlação entre reatividade química e propriedades dos polímeros sintetizados a base de glicerol.



## **6 SUGESTOES PARA FUTUROS TRABALHOS**

Sugere-se para trabalhos futuros sínteses e caracterizações utilizando glicerina bruta oriunda da produção de biodiesel. A mudança de reagente deve influenciar as propriedades finais dos poliésteres sintetizados, levando a pesquisa mais próximo de aplicações práticas para os polímeros obtidos. À medida que polímeros novos forem desenvolvidos a base de glicerina bruta para uma aplicação específica, o foco da pesquisa será ajustado para o melhoramento da síntese química.



## 7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] THE EUROPEAN PARLIAMENT. The Council of the European Union. Directive 2009/28/EC. **Official Journal of the European Union**, June 2009. Disponível em: < <http://europa.eu> >. Acesso em: ago. 2012.
- [2] AGENCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Produção Nacional de Biodiesel Puro - B100 (barris equivalentes de petróleo)**. 2011. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: jul. 2012.
- [3] MA, F.; HANNA, M.A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 1-15, 1999. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: sep. 2012.
- [4] MOTA, C.J.A.; SILVA, C.X.A.; GONÇALVES, V.L.C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Quimica Nova**, v. 32, p. 639-648, 2009. Disponível em: < <http://quimicanova.sbq.org.br>>. Acesso em: sep. 2012.
- [5] MARCHETTI, J.M.; MIGUEL, V.U.; ERRAZU, A.F. Possible methods for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 11, p. 1300-1311, 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: sep. 2012.
- [6] PAGLIARO, M; ROSI, M. **The future of glycerol new uses of a versatile raw material**. 2. ed. Cambridge: RSC Publishing, 2010.
- [7] HOOGENDOORN, A.; ADRIAANS, T. **Glycerine purification via biocatalysis and column adsorption for highquality**. Ingenia, 2007. 90 p. Apostila.

[8] BEHR, A. et al. Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol. **Green Chemistry**. v. 10, p. 13, 2008. Disponível em: <<http://www.rsc.org/greenchem>>. Acesso em: out. 2012.

[9] ODIAN, G. **Principles of polymerization**. 4. ed. New Jersey: John Wiley and Sons, 2004.

[10] SCHEIRS, J.; LONG, T. Modern polyesters: chemistry and technology of polyesters and copolyesters. Chichester: John Wiley & Sons, 2003.

[11] KIENLE, H; HOVEY, A.G. The polyhydric alcohol-polybasic acid reaction. **Research Laboratory of the General Electric**, v. 51, p. 509-519, 1929. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01377a021>>. Acesso em: out. 2012.

[12] SOLOMONS, T. W. **Organic chemistry**. 9. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.

[13] WIKIPEDIA. Disponível em: <<http://en.wikipedia.org/wiki/Glycerol>>. Acesso em: out. 2012.

[14] CHELLI, R. et. al. Glycerol condensed phases: Part I. A molecular dynamics study. **Physical Chemistry Chemical Physics**. v. 1, p. 871-877, 1999. Disponível em: <<http://pubs.rsc.org>>. Acesso em: nov. 2012.

[15] CHELLI, R. et. al. Glycerol condensed phases: Part II. A molecular dynamics study of the conformational structure and hydrogen bonding. **Physical Chemistry Chemical Physics**. v. 1, p. 879-885, 1999. Disponível em: <<http://pubs.rsc.org>>. Acesso em: nov. 2012.

[16]. HAYNES, W. M.; LIDE, D. R. (Ed.). **CRC handbook of chemistry and physics**. 91. ed. Boca Raton: CRC Press, 2011.

[17] CALLAM, C. S., et al. Computational analysis of the potential energy surfaces of glycerol in the gas and aqueous phases: effects of level of theory, basis set, and solvation on strongly intramolecularly hydrogen-bonded systems. **Journal of the American Chemical Society**. v. 123, p. 11743-11754, 2001. Disponivel em: <<http://pubs.rsc.org>>. Acesso em: nov. 2012.

[18] FUMAGALLI, C. (Ed.). Succinic Acid and Succinic Anhydride. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**. 4. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2006.

[19] AHN, B.D. et al. Synthesis and characterization of the biodegradable copolymers from succinic acid and adipic acid with with 1,4-butanediol. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 82, p. 2808-2826, 2001. Disponivel em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.2135/abstract>>. Acesso em: dez. 2012.

[20] PITARRESI, G. et al. In situ gel forming graft copolymers of a polyaspartamide and polylactic acid: Preparation and characterization. **European Polymer Journal**. v. 44, p. 3764-377, 2008. Disponivel em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305708004059>>. Acesso em: out. 2012.

[21] KUHRT, M. F. et al. Virucidal activity of glutaric acid and evidence for dual mechanism of action. **US National Library of Medicine**. v.26, n.2, p. 234-256, 1997. Disponivel em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/6098222>>. Acesso em: dez. 2012.

[22] SATO, K.; AOKI, M.; NOYORI, R. A "Green" Route to Adipic Acid: Direct Oxidation of Cyclohexenes with 30 Percent Hydrogen Peroxide. **Science**. n. 5383, v. 281, 1646-1647, 1998. Disponível em: <<http://www.sciencemag.org/content/281/5383/1646>>. Acesso em: dez. 2012.

[23] HAN, Y. Synthesis and characterization of high molecular weight branched PBA. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**. n. 13, v. 39, p. 2143-2150, 2001. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pola.1190>>. Acesso em: dez. 2012.

[24] KALLINTERI, P. ET AL. Novel functionalized biodegradable polymers for nanoparticle drug delivery systems. **Biomacromolecules**. n. 6, v. 4, p. 1885-1889, 2005. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/bm049200j>>. Acesso em: dez. 2012.

[25] SOCCOL, C. R. et al. New perspectives for citric acid production and application. **Bioprocess Engineering**. n. 44, v. 2, p. 141-149, 2006. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1517-83822010000400005](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1517-83822010000400005)>. Acesso em: dez. 2012.

[26] SHI, R. et al. Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending. **Carbohydrate Polymers**. n. 4, v. 69, p. 748-755, 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014486170700121X>>. Acesso em: dez. 2012.

[27] FELTHOUSE, T. R. et al. (Ed.). Maleic anhydride, maleic acid, and fumaric acid. **Van Nostrand's Encyclopedia of Chemistry**. [S.l.: s.n.], 2001.

[28] LEE, S.; SHIRAISHI, N. Plasticization of cellulose diacetate by reaction with maleic anhydride, glycerol, and citrate esters during melt processing. **Journal**

**of Applied Polymer Science**. v.81, p. 243-250, 2001. Disponível em:  
<<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.1435>>. Acesso em: dez. 2012.

[29] JASINSKA, L.; KONING, C. E. Unsaturated, biobased polyesters and their cross-linking via radical copolymerization. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**. n. 13, v. 48, p. 2885-2895, 2010. Disponível em:  
<<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pola.24067>>. Acesso em: dez. 2012.

[30] BECCARI, M.; ROMANO, U. Synthesis of intermediates for the petrochemical industry. **Encyclopaedia of hydrocarbons**. Roma: ENI, 2003.

[31] FLORY, J. P. Molecular size distribution in three dimensional polymers. i. gelation. **Graduate School of Applied Science of the University of Cincinnati**. v. 63, p. 3083-3090, 1941. Disponível em:  
<<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01193a008>>. Acesso em: dez. 2012.

[32]. SILVA, C.A.; GONCALVES, V.L.; MOTA, C.J. Water-tolerant zeolite catalyst for the acetalisation of glycerol. **The Royal Society of Chemistry**. v. 11, p. 38-41, 2008. Disponível em:  
<<http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2009/GC/b813564a#!>>. Acesso em: dez. 2012.

[33] MEDEIROS, M. A. et al. Influência da temperatura e da natureza do catalisador na polimerização do glicerol. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 10., 2009, Foz do Iguaçu - PR. **Anais...** Foz do Iguaçu – PR, 2006.

- [34] MEDEIROS, M. A. O. et al. Síntese e caracterização de poliésteres insaturados a partir da reação do glicerol com ácido fumárico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 10., 2009, Foz do Iguaçu - PR. **Anais...** Foz do Iguaçu – PR, 2006.
- [35] HOLSE, R.A.; WILLETT, J. L.; VAUGHN, S.F. Thermal and physical characterization of glycerol polyesters. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**. n.1, v. 2, p. 94-96, 2008. . Disponível em: <<http://www.ingentaconnect.com/content/asp/jbmb/2008/00000002/00000001/art00011>>. Acesso em: dez. 2012.
- [36] BRIOUDE, M. M. et al. Synthesis and characterization of aliphatic polyesters from glycerol, by-product of biodiesel production, and adipic acid. **Materials Research**. n. 10, v. 4, 2007. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S151614392007000400003&script=sci\\_arttext](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S151614392007000400003&script=sci_arttext)>. Acesso em: dez. 2012.
- [37] BRIOUDE, M. M. et al. influência da composição dos ácidos nas propriedades do poli(glicerol citrato-co-adipato) In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 19., 2010, Campos do Jordão - SP. **Anais** Campos do Jordão - SP, 2010.
- [38] BRIOUDE, M. M. et al. Preparação e caracterização de blendas de poliamida e poliésteres a base de glicerol e ácidos dicarboxílicos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 10., 2009, Foz do Iguaçu - PR. **Anais...** Foz do Iguaçu – PR, 2006.
- [39] ATKINS, P. **Physical Chemistry**. 9. ed. Ney York: W. H. Freeman and Company, 2010.

[40] CANEVAROLO, S. **Ciência dos Polímeros**. 2. ed. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2010.

[41] PRETSCH, E., BUHLMANN, P.; AFFOLTER, C. **Structure determination of organic compounds : tables of spectral data**. 3. ed. New York: Springer, 2000.

[42] CANEVAROLO, S. **Técnicas de caracterização de polímeros**. 2. ed. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2010.

[43] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS – ASTM. **D638-03**. Standard Test Method forensile Properties of Plastics. Philadelphia, 2011.

[44] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS – ASTM. **D2240-05**. Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness. Philadelphia, 2010.

[45] HEINEN, W. et. al. <sup>13</sup>C NMR study of the grafting of maleic anhydride onto polyethene, polypropene, and ethene-propene copolymers. **Macromolecules**. n. 29, v. 4, 1996. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma951015y>>. Acesso em: dez. 2012.



## APENDICE A

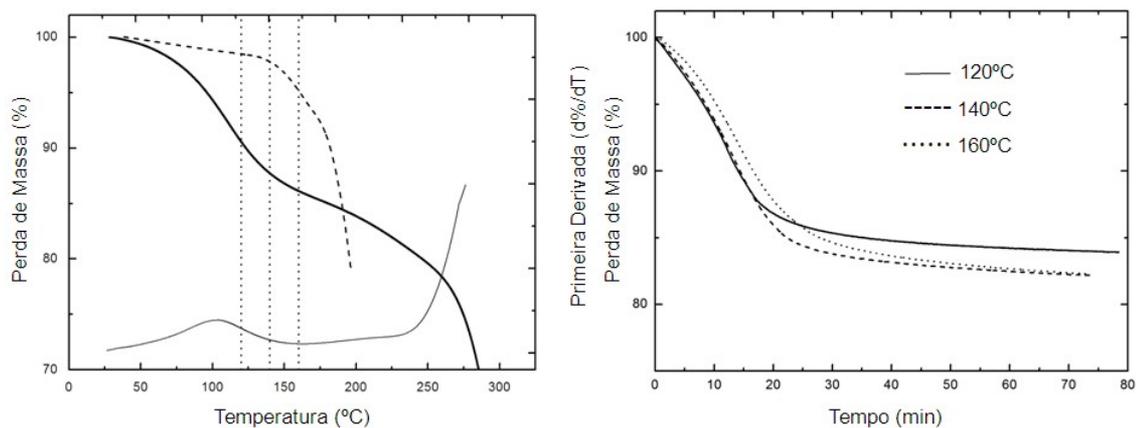


Figura A.1 Curvas de (a) TG/DTG de mistura de glicerol com ácido succínico em comparação com a TG de degradação dos reagentes (b) isotermas selecionadas. Fonte: Elaborada pelo Autor.

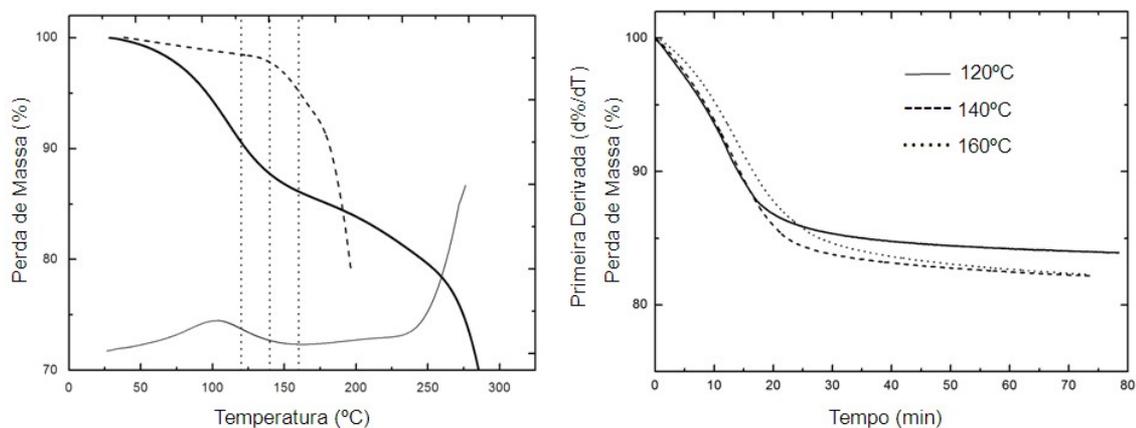


Figura A.2 Curvas de (a) TG/DTG de mistura de glicerol com ácido glutárico em comparação com a TG de degradação dos reagentes (b) isotermas selecionadas. Fonte: Elaborada pelo Autor.

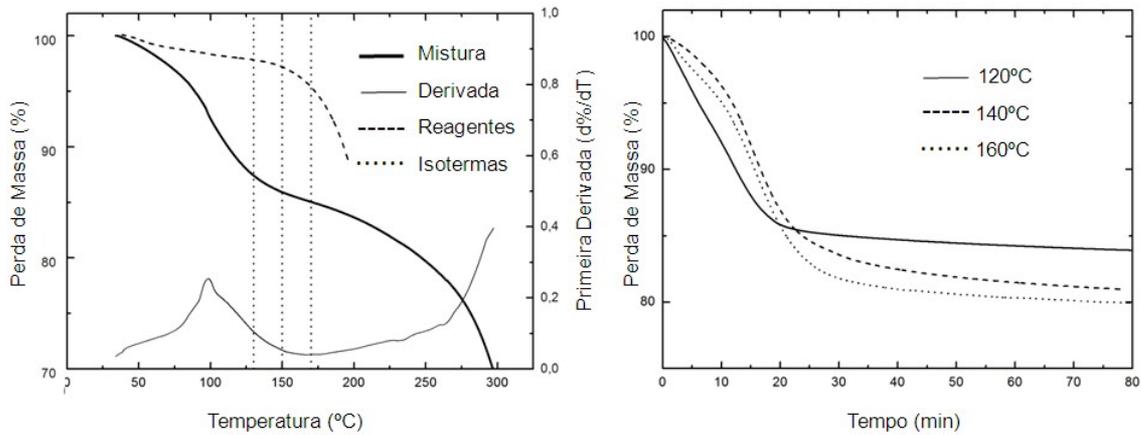


Figura A.3 Curvas de (a) TG/DTG de mistura de glicerol com ácido adípico em comparação com a TG de degradação dos reagentes (b) isothermas selecionadas. Fonte: Elaborada pelo Autor.

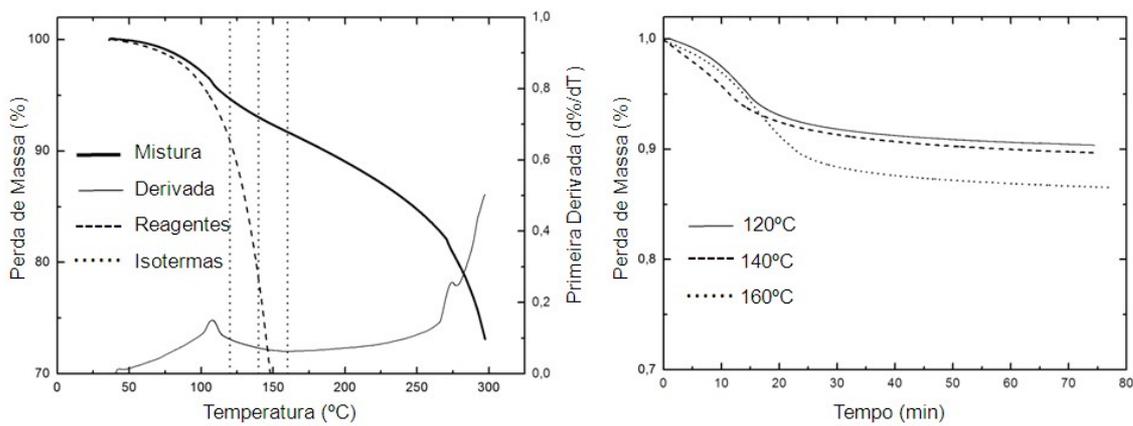


Figura A.4 Curvas de (a) TG/DTG de mistura de glicerol com anidrido maleico em comparação com a TG de degradação dos reagentes (b) isothermas selecionadas. Fonte: Elaborada pelo Autor.

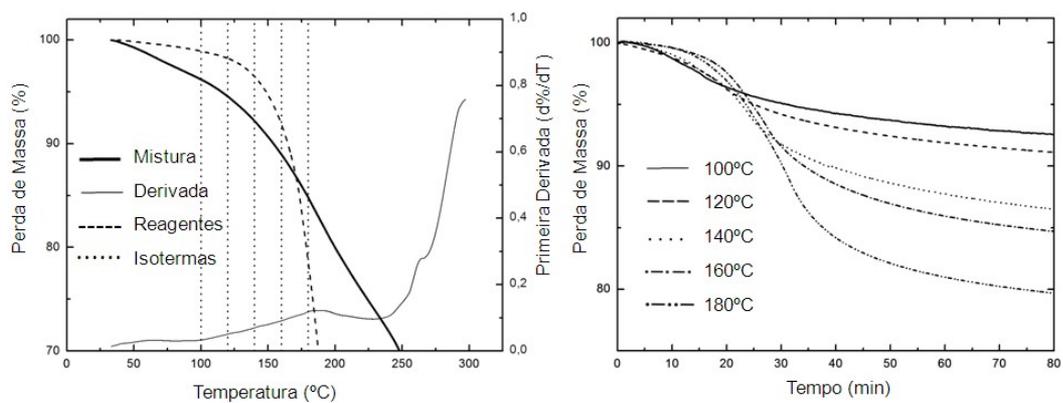


Figura A.5 Curvas de (a) TG/DTG de mistura de glicerol com anidrido ftálico em comparação com a TG de degradação dos reagentes (b) isothermas selecionadas. Fonte: Elaborada pelo Autor.