PROGRAMA EQ-ANP

Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria do Petróleo e Gás Natural

Desenvolvimento do Processo de Policondensação em Suspensão de Poliésteres Alifáticos.

Luciana da Silva Dutra

Dissertação de Mestrado

Orientadores

Prof. Marcio Nele de Souza, Dsc.

Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, Dsc.

Março de 2014

DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE POLICONDENSAÇÃO EM SUSPENSÃO DE POLIÉSTERES ALIFÁTICOS.

Luciana da Silva Dutra

Tese submetida ao Corpo Docente do Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Aprovado por:

_____

Marcio Nele de Souza, DSc.
(orientador – presidente da banca)

_____

José Carlos Costa da Silva Pinto, DSc.
(orientador)

_____

Paulo Luiz de Andrade Coutinho, DSc.

_____

Galo Carrillo Le Roux, DSc.

_____

Maria José de Oliveira Cavalcanti Guimaraes, DSc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil
Março de 2014

Dutra, Luciana da Silva.
Desenvolvimento do processo de policondensação de poliésteres alifáticos.
/ Luciana da Silva Dutra Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2014.
xvi, 77 p.; il.
(Dissertação) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2014.
Orientadores: Marcio Nele de Souza e José Carlos Costa da Silva Pinto. 1. Policondensação. 2. Suspensão. 3. Poli(succinato de butileno). 4. Dissertação. (Mestrado – UFRJ/EQ). 5. Marcio Nele de Souza e José Carlos Costa da Silva Pinto I. Título.

Dedico este trabalho a minha mãe, Maria do Socorro,

a minha irmã, Leticia,

a meu namorado, Gabriel, e

a meus avós, Manuel e Lindalva.

"Lute com determinação, abrace a vida com paixão, perca com classe e vença com ousadia, porque o mundo pertence a quem se atreve e a vida é muito bela para ser insignificante."

Charles Chaplin

AGRADECIMENTOS

A minha mãe, Maria do Socorro, por ser minha base e por ter dedicado a vida para que eu tivesse uma educação de qualidade. Muito obrigada, pelo incentivo e pelo apoio incondicional a minhas escolhas; por aguentar meu mau humor e pelos abraços, quando eu achava que não ia conseguir; por sempre acreditar e ficar feliz, quando meus resultados eram positivos mesmo, não fazendo parte do mundo da ciência; por todas as vezes que me buscou no Fundão, nove, dez da noite, para eu não voltar sozinha. Te amo.

A minha irmã, Leticia, minha melhor amiga, que me coloca pra cima e sempre tem uma história nova e engraçada; obrigada pelo carinho e paciência, principalmente no final desta etapa.

A meu padrasto, Jorge, pela amizade e pelo carinho. Obrigada por dividir o mundo da Engenharia comigo, pelos bate-papos, incentivo e, principalmente, pelo exemplo.

A meu namorado, Gabriel: sinceramente, não consigo resumir em um parágrafo a sua importância nessa caminhada. Você é meu maior exemplo de determinação e concentração. Foi meu alicerce para eu construir uma história de sucesso na UFRJ. Muito obrigada por sempre me ouvir, pelas opiniões, pelos bandejões, por todas as vezes que ficou esperando a reação acabar para eu não sair sozinha do Fundão e, pelos abraços e carinho.

A minha família, tios e primos, pelos momentos de distração e risadas.

A meus orientadores, Marcio Nele e José Carlos, pela confiança, paciência, atenção e amizade, e pelos encontros, sempre com grande alegria, que aumentavam minha autoestima, tornando o meu trabalho muito mais prazeroso ao longo da dissertação.

À tia Tereza, pelo incentivo e por todas as caronas e conversas nos engarrafamentos na linha amarela e ao tio Carlos por todas as conversas, conselhos e, não posso esquecer, os lanchinhos de sexta. Obrigada ao dois por sempre me tratarem como uma filha.

A meus amigos do mestrado, Mariana, Érica, Leilson, Rafael, Selma, Daiana: durante as disciplinas, trabalhamos e rimos bastante. Em especial a Julliana e Nathália, dois presentes que ganhei do mestrado para vida. Meninas, obrigada por me ouvirem sempre, pela paciência e por me esperarem quando eu estava atrasada.

Ao Fred, pela ajuda para eu começar o meu trabalho, por toda a paciência em sempre tirar minhas dúvidas de policondensação, por estar sempre disposto a ajudar e não poderia deixar de esquecer por me emprestar a Nossa Senhora da Policondensação tão importante nos momentos mais críticos.

Ao Dirceu, por toda ajuda com o mini reator.

A Rayany, minha companheira de aventuras, pelas conversas, amizade e apoio em todos os momentos principalmente na fase final da escrita.

A Rhana, Larissa e Natasha, por todas as análises de caracterização.

Ao NUCAT/PEQ/COPPE pelas análises de DR-X.

Ao IME, pelas análises de RMN

A meu amigos do EngePol: Martina, Débora, Carol Leite, Carol Gaioto, Lorena, Paulinha, Jorge, Ricardo, Rafael, Renan, Bernado, Leilane, Simoni, Maira, Gustavo, Tamirez, Bruno e Leonardo. Muito obrigado por todo o carinho e pelos momentos de descontração, que fizeram do EngePol um lugar de extrema alegria.

Aos meus queridos amigos: Fê Ardilha, Pipoquinha, Paulinha, Duque, Daniel, Vitor, Roberto, Fê, Iza, Isa, Tati, Xu, Fabi, Aline, Jorginho, Rodolfo, Juliana, Rafinha, Bruna, Hélio, Fernando, Diego, Mariana, Thiago. Obrigada pelos momentos de descontração.

Ao apoio financeiro da **Agência Nacional do Petróleo** – ANP – e da **Financiadora de Estudos e Projetos** – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao **PRH 13**, da Escola de Química - Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria do Petróleo e Gás Natural.

Resumo da Tese de mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química/UFRJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Ciências, com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural.

DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE POLICONDENSAÇÃO EM SUSPENSÃO DE POLIÉSTERES ALIFÁTICOS.

Luciana da Silva Dutra

Março, 2014

Orientadores: Prof. Marcio Nele de Souza, Dsc.
Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, Dsc.

Os polímeros de policondensação, como a maioria dos polímeros biodegradáveis e de matéria prima renovável, são normalmente produzidos por polimerização em massa, em solução ou interfacial. Como esta classe de polímeros vem ganhando destaque, há grande interesse em produzir resinas de policondensação em sistemas heterogêneos, como os sistemas em suspensão, para produzir as resinas em forma de partículas, facilitando o processo e reduzindo os custos. Este trabalho visa a desenvolver o processo de policondensação em suspensão de poliésteres alifáticos, utilizando como sistema modelo o poli(succinato de butileno) (PBS). Os resultados apresentados confirmam a possibilidade de produzir polímeros de condensação em meio heterogêneo, gerando partículas cristalinas e com as propriedades compatíveis com as dos polímeros produzidos em processos de polimerização em massa.

Abstract of a Thesis presented to Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos - EQ/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science with emphasis on Petroleum and Natural Gas.

DEVELOPMENT OF A SUSPENSION POLYCONDENSATION PROCESS FOR ALIPHATIC POLYESTERS

Luciana da Silva Dutra

March,2014

Supervisors: Prof. Marcio Nele de Souza, Dsc.

Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, Dsc.

Condensation polymers are usually produced via bulk, solution or interfacial polymerizations. As the economic and technological importance of this class of polymers is growing, this work aims to develop the process of suspension polycondensation of aliphatic polyesters using as a model system the poly(butylene succinate). The results presented here confirm the possibility of producing condensation polymers with other process conditions, in addition to bulk polymerization. Producion of condensation polymers, such as PBS, by a heterogeneous medium is shown to be possible and the resulting properties are compatible with the polymer particles produced thorough bulk polymerization.

ÍNDICE

Capítulo I 1
Introdução 1
I.1 - Introdução 1
I.2 – Objetivo da dissertação 5
I.3 - Estrutura da dissertação 5
Capítulo II 6
Revisão Bibliográfica 6
II.1. Polímeros 6
II.2.Técnicas de polimerização 8
II.2.1 Sistemas homogêneos de polimerização. 8
II.2.2 Sistemas heterogêneos de polimerização. 9
II.3 Polimerização em suspensão 11
II.3.1 Vantagens e Desvantagens da Polimerização em Suspensão 12
II.3.2 Tipos de Processos de Polimerização em Suspensão 13
II.4 Policondensação em Suspensão. 15
II.5 O Poli (succinato de butileno) (PBS) 17
II.6 Comentários finais 19
Capítulo III 20
Materiais e Métodos 20
III.1. – A unidade experimental 20
III.2 – Procedimentos de reação 23
III.2.1 – Reagentes 23
III.2.2 – Polimerização 23
III.3 – Técnicas de caracterização 25
III.3.1 - Infravermelho por transformada de fourier (FT-IR) 25
III.3.2 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC) 25
III.3.3 - Análise termogravimétrica (TGA) 26
III.3.4 – Cromatografia gasosa (GC) 26
III.3.5 - Difratometria de Raios-X (DR-X) 27
III.3.6 – Distribuição de tamanho de particula 28

III.3.7 - Distribuição das massas molares por cromatografia de permeação em gel (GPC) 28
III.3.8 - Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^{1}H) 29
Capítulo IV 30
Resultados e Discussão 30
IV.1 Fase exploratória 30
IV.2 Estudo do processo 43
IV.2.1 Efeito do tempo de reação. 44
IV.1.2.2 – PBS produzido por policondensação em suspensão com pré-polimerização 44
IV.1.2.3 – Estudo do PBS produzido por policondensação em suspensão com etapa de pré-polimerização e variando-se a concentração do agente surfactante 51
IV.1.2.4 – Estudo do PBS produzido por policondensação em suspensão com etapa de pré-polimerização e na presença de catalisador. 56
IV.1.2.5 – Estudo da conversão. 61
IV.1.2.6 – Polimerizações em estado sólido 64
Conclusão e Sugestões de Trabalhos Futuros 65
5.1 - Conclusão 65
5.2 – Sugestões e trabalhos futuros. 66
Capítulo VI 67
Referências Bibliográficas 67
Capítulo VII 72
Anexo 72

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I. 1 – Esquema com principal divisão entre polímeros biodegradáveis naturais ou sintéticos (GHANBARZADEH e ALMASI, 2013). 2
Figura I. 2 - Síntese do PBS 3
Figura I. 3 - Rotas de síntese do AS e BDO (BECHTHOLD, BRETZ, *et al.*, 2008). 3
Figura II. 1 - Alguns arranjos moleculares das cadeias poliméricas. 6
Figura II. 2 - Figura II.1.a - Apresenta muitas cadeias pequenas formadas durante a polimerização em etapas, que crescem com o tempo. 1.b Apresenta a formação de poucas cadeias longas na fase inicial de crescimento da polimeização em cadeia (RODRIGUEZ, 2003). 7
Figura II. 3 Polimerização interfacial, em que a região 1 representa uma solução de diamina em água, a região 2 representa o filme polimérico formado e a região 3 representra uma solução orgânica de um cloreto ácido. (Adaptado de ODIAN,2004) .. 10
Figura II. 4 Reações de Schotten–Baumann. 10
Figura II. 5 - Esquema clássico da polimerização em emulsão. 11
Figura II. 6 - Esquema clássico da polimerização em suspensão. 12
Figura II. 7 - Esquema básica da policondensação em suspensão de um poliéster. 16
Figura II. 8 - Sintese do PBS. 17
Figura III. 1 Unidade experimental. 20
Figura III. 2 – Mini-reator Easy Max, de METTLER TOLEDO. 21
Figura III. 3 – Visualização do meio de reação após o término da polimerização. 22
Figura III. 4 - (A) Polímero antes da lavagem e (B) Polimero após secagem. 22
Figura IV. 1 - Gráfico de TGA da parafina VETEC com ponto de fusão na faixa de (58 – 62 °C). 32
Figura IV. 2 - Cromatograma de amostra de condensado coletado no teste preliminar. 33
Figura IV. 3 - Espectros de FTIR de amostras de monômero e de polímero obtido na reação de referência. 37
Figura IV. 4 - Difratograma de DRX do polímero obtido na reação de referência e do AS. 39
Figura IV. 5 - Análises de TGA das amostras do produto da reação de referência e do AS. 39
Figura IV. 6 - Análise de GPC do ácido succínico. 40
Figura IV. 7 - Análise de GPC do 1,4-butanodiol. 40

Figura IV. 8 – Análise de GPC do produto de reação de referência. 40
Figura IV. 9 - Análise de GPC do BDO e do produto de reação de referência..... 41
Figura IV. 10 - Espectro de H-RMN do PBS puro (PHUA, CHOW e MOHD ISHAK, 2013)..... 41
Figura IV. 11 - Espectro de H-RMN do produto de reação de referência..... 42
Figura IV. 12 - Foto do polímero produzido na reação de referência. 42
Figura IV. 13 - Espectros de FTIR das amostras PBS 1 e PBS 3..... 44
Figura IV. 14- Difratograma de DRX das amostras PBS 1 e PBS 3..... 44
Figura IV. 15 - Análises de TGA das amostras PBS 1 e PBS 3..... 44
Figura IV. 16 – Distribuição de tamanho de partícula das amostras PBS 1 e PBS 3..... 44
Figura IV. 17 - Distribuição de massas molares de amostras finais de PBS 1 e PBS3.. 44
Figura IV. 18 - Espectros de FTIR das amostras PBS 5 e PBS 7..... 45
Figura IV. 19 - Espectros de FTIR das amostras PBS1, PBS 3, PBS 5 e PBS 7. 45
Figura IV. 20 - Difratograma de DRX das amostras das resinas PBS 5 e PBS 7. 47
Figura IV. 21 - Difratograma de DRX de amostras das resinas PBS 1, PBS 3, PBS 5 e PBS 7..... 47
Figura IV. 22 - Análises de TGA das amostras PBS 5 e PBS 7..... 48
Figura IV. 23 - Análises de TGA das amostras PBS1, PBS 3, PBS5 e PBS 7..... 48
Figura IV. 24 - Distribuição de tamanho de partículas de amostras das resinas PBS5 e PBS7..... 49
Figura IV. 25 - Distribuição de tamanho de partículas das amostras das resinas PBS1, PBS3, PBS5 e PBS7..... 49
Figura IV. 26 - Distribuição de massas molares das amostras das resinas PBS5 e PBS7. 50
Figura IV. 27 - Distribuição de massas molares de amostras das resinas PBS1, PBS5 e PBS 7..... 51
Figura IV. 28 - Espectro de FTIR das amostra reação PBS 8 53
Figura IV. 29 - Espectros de FTIR de amostras das resinas PBS8, PBS10 e PBS11..... 53
Figura IV. 30 - Distribuição de tamanhos de particulas deamostras das resinas PBS 10 e PBS 11..... 55
Figura IV. 31 - Distribuição das massas molares das amostras das resinas PBS10 e PBS11. 55

Figura IV. 32 - Espectros de FTIR de amostras das resinas de PBS 14, PBS 15, PBS 16 e PBS17. 57
Figura IV. 33 – Espectro de FTIR da parafina fornecido pela Vetec/SigmaAldrich em http://www.sigmaaldrich.com/spectra/ftir/FTIR006397.PDF. 57
Figura IV. 34 - Difratograma de DRX de amostras das resinas do PBS 14, PBS 15, PBS 16 e PBS 17. 59
Figura IV. 35 – Distribuições de tamanhos de partículas de amostras das resinas PBS 14 e PBS 16. 60
Figura IV. 36 - Distribuição de massas molares de amostras das resinas PBS 14, PBS 15, PBS 16, PBS 17. 60
Figura IV. 37- Gráfico da conversão parcial na segunda etapa nas reações PBS18, PBS19 e PBS20. 63
Figura IV. 38 - Gráfico de CG do condensado nas reações PBS18,PBS19 e PBS20. ... 63
Figura IV. 39 - Distribuição de massas molares de amostras das resinas PBS21 e PBS22. 64

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela II. 1 - Principais técnicas de polimerização. 8
Tabela II. 2 Propriedades do PBS comparada as principais poliolefinas (ZHANG, LU, *et al.*, 2012)..... 17
Tabela IV.1 - Condição experimental de referência. 31
Tabela IV. 2 - Conclusões da etapa explorátoria. 35
Tabela IV. 3 - Reação de referência para caracterização do polímero. 36
Tabela IV. 4 - As propriedades térmicas de amostras do produto obtido na reação de referência e do monômero, obtidas por DSC. 38
Tabela IV. 5 - Condições experimentais usadas no estudo do processo. 43
Tabela IV. 6 - Receitas utilizadas para estudar o efeito do tempo de reação na policondensação em suspensão. 44
Tabela IV. 7 - Propriedades térmicas, obtidas através de análises de DSC. 44
Tabela IV. 8 - Cristalinidade dos produtos PBS1 e PBS3, avaliadas por DSC. 44
Tabela IV. 9 - Tamanho médio de partícula das amostras PBS 1 e PBS 3. 44
Tabela IV. 10 - Receitas utilizadas para estudar a produção de PBS pelo processo de policondensação em suspensão com pré-polimerização. 44
Tabela IV. 11 - Propriedades térmicas das amostras, obtidas através de análises de DSC. 46
Tabela IV. 12 - Cristalinidade dos produtos PBS5 e PBS7, avaliadas por DSC. 46
Tabela IV. 13 - Tamanho médio de partícula de amostras das resinas PBS 5 e PBS 7.49
Tabela IV. 14 - Receitas utilizadas para estudar o efeito da concentração de surfactante sobre a produção de PBS pelo processo de policondensação em suspensão com etapa de pré-polimerização. 52
Tabela IV. 15 - Propriedades térmicas de amostras das resinas PBS10 e PBS11, por DSC. 54
Tabela IV. 16 - Tamanho médio de partícula das amostras PBS 10 e PBS 11. 54
Tabela IV. 17- Receitas utilizadas para o estudar o efeito do catalisador sobre a produção de PBS pelo processo de policondensação em suspensão com etapa de pré-polimerização das reações PBS 14, PBS 15, PBS 16 e PBS 17..... 56
Tabela IV. 18 - Propriedades térmicas de amostras das resinas PBS14, PBS15, PBS16 e PBS17, obtidas através de análises de DSC. 58

Tabela IV. 19 - Cristalinidade de amostras das resinas PBS14, PBS15, PBS16 e PBS17, avaliadas por DSC. 58
Tabela IV. 20 - Tamanho médio de partículas de amostras das resinas PBS 14 e PBS 16. 59
Tabela IV. 21 - Reações realizadas para quantificar a conversão. 62
Tabela IV. 22 - Conversão das reações PBS 18, PBS 19 e PBS 20. 62

ÍNDICE ANEXO

Anexo 1 Gráfico de DSC do monômero (ácido succínico). 72
Anexo 2 Gráfico de DSC do poli(succinato de butileno) 72
Anexo 3 Gráfico DSC do produto resultante da reação PBS1. 73
Anexo 4 Gráfico DSC do produto resultante da reação PBS 3. 73
Anexo 5 - Gráfico de DSC do produto resultante da reação PBS 5. 74
Anexo 6 - Gráfico DSC do produto resultante da reação PBS 7. 74
Anexo 7 - Gráfico de DSC do produto resultante da reação PBS 10. 75
Anexo 8 - Gráfico DSC do produto resultante da reação PBS 11 75
Anexo 9 - Gráfico DSC do produto resultante da reação PBS 14. 76
Anexo 10 - Gráfico DSC do produto resultante da reação PBS 15. 76
Anexo 11 - Gráfico DSC do produto resultante da reação PBS 16 77
Anexo 12 - Gráfico DSC do produto resultante da reação PBS 17. 77

Capítulo I

Introdução

I.1 - Introdução

Os conceitos de sustentabilidade, indústria ecológica, eco-eficiência e química verde estão guiando o desenvolvimento da próxima geração de materiais, produtos e processos. Os plásticos biodegradáveis e produtos poliméricos baseados em matéria-prima renovável podem formar a base para um novo portfólio de desenvolvimento sustentável, com produtos eco-eficientes que podem competir e conquistar os mercados atualmente dominados por produtos baseados exclusivamente em matéria-prima de petróleo (KHALIL, BHAT e YUSRA, 2012).

Os polímeros provenientes do petróleo, cujo desenvolvimento tecnológico tem sido realizado já há muitas décadas, exercem hoje um papel relevante na sociedade moderna. Estima-se que a produção mundial de termoplásticos seja da ordem de 250.000.000 t/ano, dado este atualizado em 2011 de acordo com o relatório disponibilizado pela ABIPLAST, (2012). A expansão de mercados consumidores representados por países populosos, como a Índia e a China, antecipa um potencial de crescimento da ordem 5 a 6% desse mercado ao ano. Por outro lado, a limitação crescente de disponibilidade e as altas sucessivas do preço do petróleo têm ensejado novas pesquisas para o desenvolvimento de polímeros provenientes de recursos renováveis (PRADELLA, 2006).

Biopolímeros é um nome genérico para designar materiais poliméricos derivados de matérias-primas ou processos associados a sistemas vivos, como os polissacarídeos, proteínas e alguns poliésteres e poliamidas. A matéria-prima principal para a manufatura dos biopolímeros é uma fonte de carbono renovável, que nos processos industriais geralmente é um carboidrato derivado de plantios comerciais de larga escala, como a cana-de-açúcar, o milho, a batata, o trigo e a beterraba. Óleos vegetais extraídos de soja, girassol, palma ou outras plantas oleaginosas podem também constituir fontes de carbono renovável para processos industriais. É importante frisar o fato de que ser um biopolímero não significa necessariamente que o material é biodegradável (PRADELLA , 2006).

Os polímeros biodegradáveis podem ser naturais (biopolímeros) ou sintéticos, conforme é apresentado na Figura I. 1. São definidos como materiais degradáveis aqueles em que a degradação resulta da ação de microorganismos e, finalmente, o material é convertido em água, dióxido de carbono (no caso de degradação aeróbica) e / ou metano (no caso de degradação anaeróbica) ou em nova biomassa celular. Esta ação despolimeriza os polímeros; como consequência, a massa molar dos polímeros pode ser suficientemente reduzida para gerar intermediários que podem ser transportados para os microorganismos e alimentado para as vias metabólicas adequadas. Esta característica torna os polímeros biodegradáveis importantes, principalmente para produção de materiais descartáveis (RIZZARELLI e CARROCCIO, 2014).

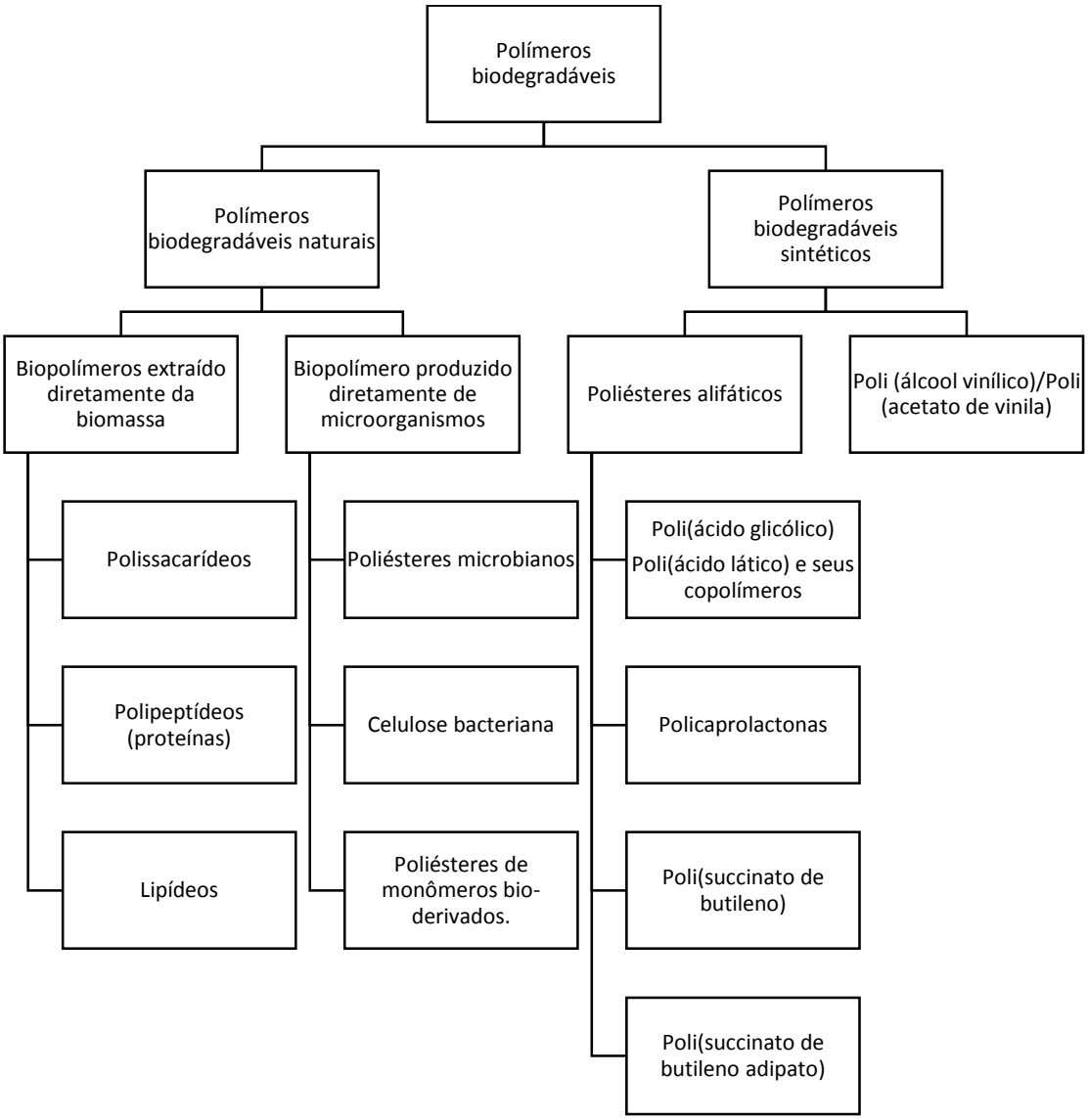


Figura I. 1 – Esquema com principal divisão entre polímeros biodegradáveis naturais ou sintéticos (GHANBARZADEH e ALMASI, 2013).

O Poli(succinato de butileno) (PBS) é um poliéster alifático biodegradável que possui boas propriedades como processibilidade, resistência química e resistência térmica. O PBS é obtido por intermédio da reação do ácido succínico (AS) com o 1,4 butanodiol (BDO), como observado na Figura I. 2.

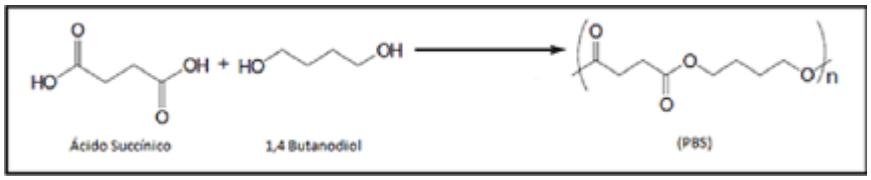


Figura I. 2 - Síntese do PBS

Os monômeros AS e BDO podem ser obtidos tanto por rotas fósseis como por meio da biomassa, como observado na Figura I. 3, o que desperta o maior interesse por estudar materiais sintetizados a partir desses monômeros. No entanto, ainda não existe produção industrial do BDO a partir da biomassa.

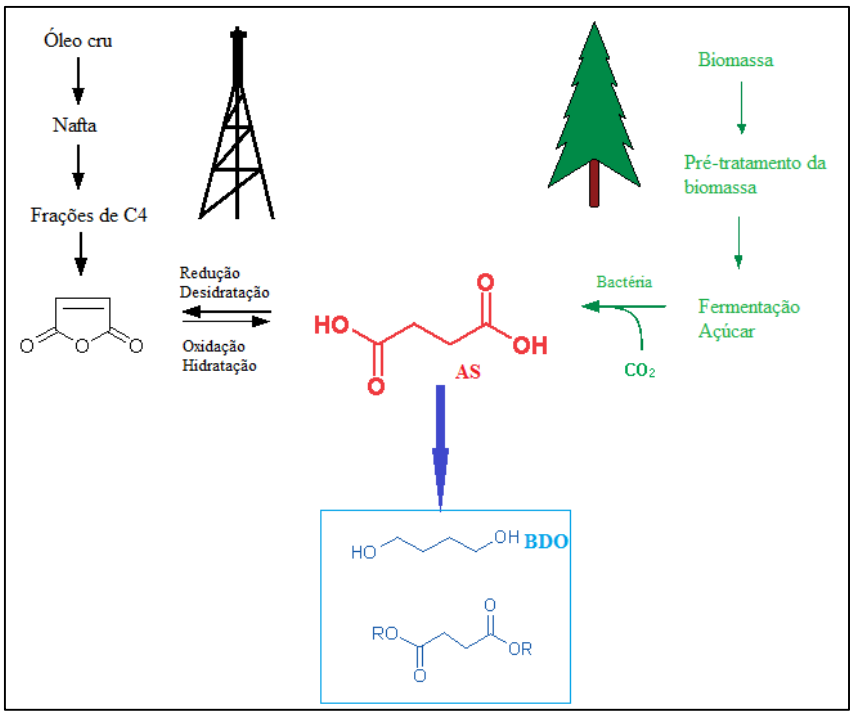


Figura I. 3 - Rotas de síntese do AS e BDO (BECHTHOLD, BRETZ, *et al.*, 2008).

Os polímeros podem ser divididos em duas grandes classes: polímeros de adição e de condensação. Os polímeros de condensação, como por exemplo o PBS, são aqueles originários da reação entre grupos funcionais reativos, com a frequente eliminação de

moléculas de baixa massa molar. Por essa razão, o crescimento da cadeia polimérica ocorre por etapas. Os polímeros de adição são aqueles em que a cadeia polimérica cresce de uma unidade de cada vez, quase sempre sem formação de produtos de baixa massa molar (CANEVAROLO, 2006) .

Polímeros podem ser obtidos pela reação de monômeros (moléculas menores que formam a cadeia polimérica quando reagem) com auxílio de um grande número de mecanismos de reação, incluindo polimerizações em cadeia (por via radicalar, iônica ou de coordenação Ziegler-Natta ou metaloceno) e em etapas (por meio de grupos funcionais). A arquitetura macromolecular (distribuição de massa molar, distribuição de composição do copolímero, distribuição de comprimento de blocos, distribuição de ramificações, estereorregularidade, dentre outras) depende não só da natureza química dos monômeros, do tipo de mecanismo de polimerização e estado físico do sistema reagente, mas também do tipo de processo e da configuração do reator usado. Para facilitar a manipulação do material polimérico final e a operação do processo de polimerização, processos heterogêneos de polimerização são empregados para a produção de polímeros na forma particulada, como nos conhecidos processos de polimerização em emulsão, em dispersão, por precipitação e em suspensão (MACHADO, LIMA e PINTO, 2007).

Os polímeros de policondensação, como o PBS, são produzidos em massa, com síntese em duas etapas, sendo estas, a de esterificação e a de policondensação em estado fundido. É formada uma resina que segue para extrusora para ser *pelletizada* e seguir para indústria de transformação (WANG, GUO e LI, 2012).

Os processos de polimerização em suspensão são bastante empregados para produção de resinas poliméricas por via radicalar por apresentarem muitas vantagens, tais como a facilidade de separação do polímero, os baixos níveis de impureza e a mais fácil remoção do calor de reação, facilitada pela dispersão em uma fase contínua; consequentemente, é possível implementar um melhor controle de temperatura. Atualmente, os principais produtos obtidos por processos de polimerização em suspensão são resinas à base de estireno, metacrilato de metila, acetato de vinila e cloreto de vinila (MACHADO, LIMA e PINTO, 2007).

Diante das vantagens da polimerização em suspensão, a realização de policondensações em suspensão pode trazer benefícios por causa da facilidade operacional, dos menores custos com melhor desempenho ambiental, e a elimininação da

etapa de extrusão pois o polimero é obtido em forma de partícula, compactanto o processo.

I.2 – Objetivo da dissertação

O objetivo principal deste trabalho é desenvolver um processo de policondensação em suspensão para produção de poliésteres alifáticos, utilizando como sistema modelo o poli (succinato de butileno).

Como objetivo específico o estudo das melhores condições de processo

I.3 - Estrutura da dissertação

A dissertação está organizada em cinco capítulos (incluindo este primeiro capítulo introdutório), referências bibliográficas e anexos. O Capítulo II apresenta uma curta revisão bibliográfica, descrevendo os aspectos do processo de policondensação e da resina de PBS. No Capítulo III é realizada a descrição da metodologia experimental proposta e das unidades reacionais utilizadas para a realização das polimerizações, assim como as técnicas adotadas para caracterização dos poliésteres sintetizados. No Capítulo IV são apresentados e discutidos os experimentos realizados e os resultados das caracterizações das amostras dos polímeros obtidos. No Capítulo V são apresentadas as principais conclusões apresentadas na presente dissertação. Por fim, são listadas as referências bibliográficas consultadas durante o desenvolvimento da dissertação e apresentados como anexos algumas análises realizadas ao longo da dissertação.

Capítulo II

Revisão Bibliográfica

II.1. Polímeros

Polímeros são macromoléculas formadas a partir de unidades químicas mais simples, denominadas meros, ligadas covalentemente e dispostas em cadeia. As cadeias podem possuir estruturas moleculares distintas, formando arranjos lineares, ramificados ou reticulados (Figura II. 1) que afetam as propriedades finais do material formado (BILLMEYER, 1971).

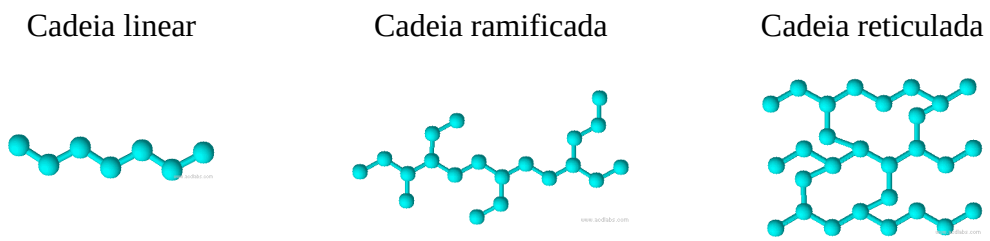


Figura II. 1 - Alguns arranjos moleculares das cadeias poliméricas.

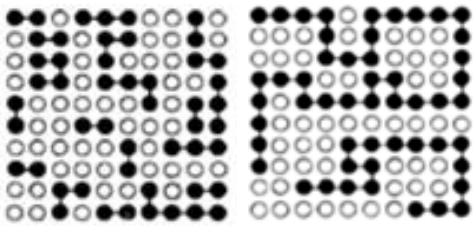
Dentre as muitas possíveis classificações, os materiais poliméricos podem ser agrupados como naturais ou sintéticos. Polímeros naturais, como o nome indica, são aqueles encontrados na natureza, como o amido, a celulose e a borracha natural. Polímeros sintéticos, de base industrial, são produzidos por reações químicas convencionais a partir de monômeros. Alguns exemplos de polímeros sintéticos amplamente comercializados são o polietileno, o poliestireno, o poli (cloreto de vinila), o poli (ácido láctico), dentre muitos outros (RODRIGUEZ, 2003). Materiais poliméricos podem ainda ser classificados em relação ao comportamento térmico, sendo divididos em dois grupos: termoplásticos e termorrígidos. Polímeros termoplásticos, depois de sintetizados, apresentam a capacidade de fundir reversivelmente, sendo facilmente moldáveis e, solubilizados em solventes apropriados. Polímeros termorrígidos, por outro lado, por apresentarem usualmente muitas ligações químicas entre cadeias adjacentes, resultando em um arranjo reticulado, são insolúveis e infusíveis (ODIAN, 2004). Uma

outra classificação comum usada é baseada nos mecanismos de polimerização, podendo ocorrer em etapas ou cadeia, como definido no Capítulo 1 (RODRIGUEZ, 2003).

Na polimerização em cadeia, ou poliadição, uma vez iniciada a cadeia, ocorre o crescimento da cadeia de forma muito rápida, levando a formação de cadeias longas logo no início do processo. A massa molar resultante de poliadições é usualmente da ordem de 10^5 g/mol. As espécies que propagam apresentam centros ativos muito reativos, que podem ser do tipo radical livre, iônico ou de coordenação. Os centros ativos levam ao crescimento rápido e diferenciado das moléculas, resultando desde o princípio em cadeias de altas massas molares, misturadas a moléculas de monômero não reagido. Em geral não ocorrem a formação de subproduto (MANO e MENDES, 1999).

A polimerização em etapas, policondensação, apresenta alta conversão, porém o crescimento da cadeia polimérica é sempre lento. A cadeia polimérica somente alcança massa molar elevada, após tempo suficiente para que ocorra a intercondensação dos segmentos menores, por meio de reações funcionais. A massa molar resultante é quase sempre da ordem de 10^4 g/mol. As reações de policondenção são em geral reversíveis e o crescimento da cadeia depende da remoção dos subprodutos formados, que usualmente são H_2O, HCl, NH_3 (MANO e MENDES, 1999).

A Figura II. 2 procurar ilustrar a principal diferença de entre a polimerizações em etapas e em cadeia.



1.a 1.b

Figura II. 2 - Figura II.1.a - Apresenta muitas cadeias pequenas formadas durante a polimerização em etapas, que crescem com o tempo. 1.b Apresenta a formação de poucas cadeias longas na fase inicial de crescimento da polimeização em cadeia (RODRIGUEZ, 2003).

As policondensações envolvem uma quantidade menor de produtos comercialmente importante em comparação com as poliadições. Entretanto, as policondensações são muito importantes porque permitem a fabricação de materiais mais sofisticados, denominados de especialidades, que apresentam excelente desempenho em

diferentes aplicações. Alguns exemplos importantes são poli(tereftalato de etileno) (PET), muito utilizado para embalagens; poliamidas, utilizadas para produção de roupas, e peças automotivas; poliuretanas, utilizadas para produção de espumas; policarbonatos, que possuem semelhança com o vidro e alta resistência ao impacto possuindo diversas aplicações (ODIAN, 2004).

II.2.Técnicas de polimerização

As principais técnicas de polimerização (Tabela II. 1) podem ser divididas em dois grandes grupos: os sistemas homogêneos e os sistemas heterogêneos de polimerização. Cada processo apresenta características peculiares, que permitem produzir resinas com as mais variadas propriedades, visando a diferentes aplicações do material polimérico.

Tabela II. 1 - Principais técnicas de polimerização.

Sistemas Homogêneos	Sistemas heterogêneos
Polimerização em massa	Polimerização em lama
Polimerização em solução	Polimerização em fase gasosa
	Polimerização interfacial
	Polimerização em emulsão
	Polimerização em estado sólido
	Polimerização em suspensão

II.2.1 Sistemas homogêneos de polimerização.

Os principais sistemas homogêneos de polimerização são as polimerizações em massa e em solução. Na polimerização em massa o(s) monômero(s) e, caso necessário, o iniciador ou catalisador são os únicos componentes do processo. A polimerização em massa pode ocorrer em repouso ou sob agitação. Em ambos os sistemas o polímero é solúvel no monômero, de forma que a viscosidade da mistura aumenta progressivamente com a conversão, podendo ocasionar o efeito gel (brusca queda das constantes cinéticas de reação, por causa das limitações difusionais em um meio muito viscoso). A taxa de

reação pode ser de difícil controle, devido à dificuldade de remoção do calor causada pela alta viscosidade e baixa condutividade térmica do meio. Esses fatores fazem com que este tipo de processo não alcance altas conversões. Na polimerização em solução o(s) monômero(s) e, caso necessário, o iniciador ou catalisador são diluídos em um solvente inerte. A principal vantagem obtida é a menor viscosidade do meio, facilitando a remoção do calor e o processo de mistura. No entanto, a produtividade do processo cai (RODRIGUEZ, 2003).

II.2.2 Sistemas heterogêneos de polimerização.

Os principais sistemas heterogêneos de polimerização são os processos em lama, em fase gasosa, interfacial, em emulsão, em estado sólido e em suspensão.

A polimerização em lama é caracterizada pela existência de uma fase líquida (contendo diluente e monômeros dissolvidos), uma fase gasosa (contendo monômeros e outros gases) e uma fase sólida (contendo polimero e catalisador). O excelente controle de temperatura é o maior atrativo deste processo. Por outro lado, o inchamento do polimero, com o diluente pode reduzir a taxa de polimerização e exigir etapas complexas de purificação (FISCH, 2004).

A polimerização em fase gasosa é caracterizada pelo uso de monômero gasoso e por não utilizar solvente, sendo conduzida tipicamente em reatores do tipo leito agitado ou leito fluidizado. O reagente gasoso difunde através da matriz polimérica até os centros ativos, onde ocorre a polimerização. O controle de temperaturas pode constituir problemas operacionais sério, por causa da baixa condutividade térmica da fase gasosa (SILVA, 2006).

Na polimerização interfacial, a reação ocorre na interface entre duas fases, cada uma contendo um dos reagentes. Os reagentes difundem, para promover a polimerização na interface. O polímero produzido pode precipitar e ser continuamente retirado sob a forma de um filme contínuo ou de filamentos, como pode ser observado na Figura II.3, ou ainda ficar solúvel em uma das fases, como no caso do policarbonato (PC). Esta técnica pode ser usada para poliésteres e poliamidas. Exemplos são as reações de Schotten–Baumann (Figura II. 4), conduzidas em temperaturas de reação brandas (0-50 °C) (ODIAN, 2004).

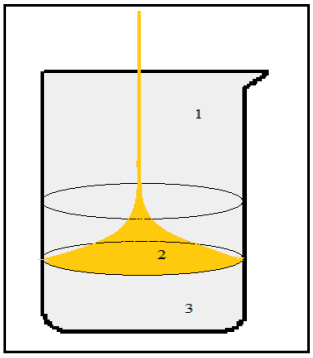


Figura II. 3 Polimerização interfacial, em que a região 1 representa uma solução de diamina em água, a região 2 representa o filme polimérico formado e a região 3 representra uma solução orgânica de um cloreto ácido. (Adaptado de ODIAN,2004)

$$n\ \text{Cl-CO-R-COCl} + n\ \text{HO-R}'\text{-OH} \rightarrow \text{-(-CO-R-COO-R}'\text{-O-)-}_n + 2n\ \text{HCl}$$

$$n\ \text{Cl-CO-R-COCl} + n\ \text{H}_2\text{N-R}'\text{-NH}_2 \rightarrow \text{-(-CO-R-CONH-R}'\text{-NH-)-}_n + 2n\ \text{HCl}$$

Figura II. 4 Reações de Schotten–Baumann.

A polimerização em emulsão consiste em um sistema em que um iniciador e um surfactante são dissolvidos em uma fase continua. (Figura II. 5). A partir de um complexo mecanismo de reações, as micelas do surfactante, usada para dispersar o monômero insolúvel, originam partículas de escala nanométricas. O monômero difunde das gotas dispersas para as nanopartículas, onde o polímero é formado. Esse processo é usado principalmente para gerar produtos que não exigem a separação do meio, como tintas e revestimentos. E, também muito usado para produção de copolímeros estirênicos. A técnica de polimerização em emulsão apresenta muitas vantagens em relação a polimerização em massa, por não apresentar problemas associados ao aumento da viscosidade, que dificulta a transferência de calor. Além disso, a técnica de polimerização em emulsão pode permitir a produção de materiais de altas massas molares a altas taxas (ODIAN, 2004).

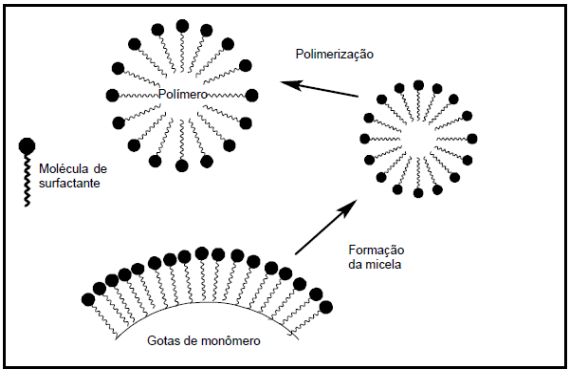


Figura II. 5 - Esquema clássico da polimerização em emulsão.

Na polimerização em estado sólido, partículas de polímero em estado solido são submetidas ao calor em leito fixo, deslizante ou fluidizado para que o crescimento das cadeias continue. Ao contrário da polimerização em fase gasosa, a presença de uma fase gasosa tem o objetivo de remover subprodutos de reação e deslocar o equilíbrio da reação na direção de conversões e massas molares mais elevadas. Praticamente todo processo comercial de policondensação termina com uma etapa de polimerização em estado sólido (ROMÃO, SPINACÉ e PAOLI, 2009).

II.3 Polimerização em suspensão

A técnica de polimerização em suspensão foi desenvolvida por Hoffman e Delbruch em 1909 e reune algumas vantagens dos processos de polimerização em massa, solução e emulsão, ao mesmo tempo em que procura eliminar algumas de suas desvantagens.

A polimerização em suspensão apresenta um ou mais monômeros insolúveis no meio de suspensão, que pode ser polar ou apolar, contendo um iniciador solúvel nos monômeros no caso das poliadições. Essas espécies são dispersas no meio contínuo por uma combinação de forte agitação e uso de agentes de suspensão (estabilizantes). A polimerização em suspensão corresponde, aproximadamente a uma polimerização em massa dentro de cada gotícula de monômero suspensa no meio, como pode ser observado na Figura II.6. Dessa forma, aumenta-se a concentração do monômero e, consequentemente, as velocidades de reação (quando comparada à polimerização em solução), formando partículas relativamente grandes (tipicamente na faixa de 20 a 500 µm). Como a separação do produto final por sedimentação é fácil, não é necessário adicionar desemulsificantes, nem agentes que promovam a coagulação, de maneira que

os níveis de impureza e aditivação no produto final são usualmente muito baixos, quando comparado com a polimerização em emulsão. O produto final é obtido na forma de partículas com forma relativamente homogêna. Além disso, o tamanho médio das partículas, embora a distribuição de tamanho de partícula possa ser larga, pode ser controlado de forma simples numa faixa relativamente estreita, manipulando-se a velocidade de agitação e a quantidade de agente de suspensão. Por todas essas razões, observa-se que um grande número de resinas comerciais importantes é produzido por polimerização em suspensão. Os processos de polimerização em suspensão são particulamente apropriados para obtenção de produtos para aplicações biotecnológicas e médicas (MACHADO, LIMA e PINTO, 2007).

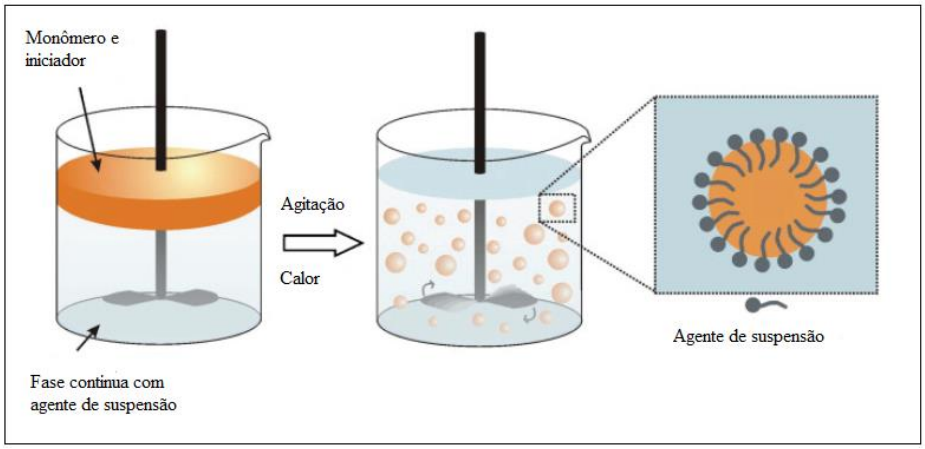


Figura II. 6 - Esquema clássico da polimerização em suspensão.

II.3.1 Vantagens e Desvantagens da Polimerização em Suspensão

As principais vantagens da polimerização em suspensão em relação às outras técnicas de polimerização são:

- o produto final é obtido em forma particulada e com baixos níveis de impurezas;
- a presença da fase suspensa evita problema térmicos, mantendo a baixa viscosidade do meio reacional baixa, mesmo a altas conversões;
- o controle do tamanho médio de partículas é fácil;
- o custo de operação é baixo.

É importante ressaltar que o sistema de reação deve contar com uma agitação capaz de manter as partículas em suspensão durante a polimerização. Além disso, um agente de suspensão é adicionado para impedir a coalescência das gotas, à medida que a reação prossegue e a viscosidade das gotas suspensas cresce. A boa agitação é também fundamental para uma eficiente remoção de calor (SANTOS JR, 2012).

Entretanto, há também algumas desvantagens da polimerização em suspensão em relação a outras técnicas de polimerização, como a baixa produtividade para um reator de mesma capacidade, quando comparado com a polimerização em massa; problemas com a reciclagem do meio de suspensão; a formação de depósito de polímero nas paredes do reator, agitadores e outras superfícies, que impede a operação em modo continuo e a dificuldade para produzir copolímero com composição homogênea durante o processo de polimerização em suspensão em batelada (SANTOS JR, 2012).

II.3.2 Tipos de Processos de Polimerização em Suspensão

Os principais tipos de processos de polimerização em suspensão usados comercialmente são do tipo pérola, granular, em massa-suspensão ou semi-suspensão, inversa, em suspensão-emulsão, em dispersão e em microssuspensão. A vasta variação das condições operacionais pode ser explicada pelo fato de que fatores como o comportamento cinético, a microestrutura, a arquitetura molecular e a homogeneidade do produto formado dependem do processo empregado para produção, agregando a este valor e especificidade (MACHADO, LIMA e PINTO, 2007).

Na polimerização em suspensão tipo pérola o monômero funciona como solvente do polímero produzido. As gotas de monômero passam de um estado de elevada viscosidade até transformarem-se em pequenas esferas de material sólido. O principal exemplo é a produção de poliestireno e seus derivados (BESTETI, 2009).

Na polimerização em suspensão tipo granular o polímero não é solúvel no monômero, precipitando nas gotas da fase dispersa, à medida que a conversão aumenta. Os pequenos “grânulos” vão se aglomerando dentro da gota, formando uma partícula opaca e irregular, que apresenta frequentemente a forma de cachos de uva. Um exemplo típico desse tipo de polimerização é a do cloreto de vinila (MELO, 2009).

A polimerização em suspensão do tipo massa-suspensão é realizada em duas etapas. Na primeira etapa é feita uma polimerização em massa. Quando é alcançada uma

determinada conversão, a mistura reacional é transferida para um reator que contém o meio de suspensão e o estabilizante, onde a polimerização é realizada até a conversão final esperada. Um exemplo típico desse processo é a produção da resina ABS (poli(acrilonitrila-butadieno-estireno)) (MACHADO, LIMA e PINTO, 2007).

A polimerização em suspensão inversa é caracterizada pela solubilidade do monômero na fase aquosa. Dessa forma, a fase contínua não pode ser aquosa, devendo ser constituída por um solvente no qual o monômero seja insolúvel. Termodinamicamente, a dispersão é instável e requer contínua agitação e adição de agentes estabilizantes. Exemplos típicos são os das polimerizações de ácido acrílico e de acrilamidas em dispersões oleosas (MELO, 2009).

A polimerização combinada em suspensão-emulsão agrega as vantagens dos processos de polimerização em suspensão e emulsão para produzir partículas com morfologia casca-núcleo. O núcleo rígido é formado pelas partículas obtidas pela polimerização em suspensão, enquanto uma casca porosa é formada pelas partículas resultantes do processo em emulsão. Essas partículas podem ser usadas como suporte de enzimas em aplicações (MACHADO, LIMA e PINTO, 2007).

A polimerização em suspensão do tipo dispersão produz partículas de tamanho intermediário entre a emulsão e a suspensão, na faixa de 1 a 10μm de diâmetro. A polimerização em dispersão difere dos processos de polimerização em suspensão clássicos por se tratar de um sistema de polimerização inicialmente homogêneo (composto pelo monômero, um solvente orgânico, o iniciador solúvel na fase orgânica e um agente estabilizante). O sistema torna-se heterogêneo pelo fato do polímero formado durante a polimerização ser insolúvel no solvente. As partículas poliméricas formadas são estabilizadas graças à ação do agente estabilizante da suspensão (MACHADO, LIMA e PINTO, 2007).

A polimerização em microssuspensão permite a obtenção de partículas muito pequenas, com tamanhos médios inferiores a 1 μm, diferentemente dos processos clássicos de suspensão. Nesse caso, a mistura reacional é agitada vigorosamente, empregando-se velocidades de agitação que podem chegar até a 10.000 rpm e coquetéis de agentes estabilizantes. Esse tipo de polimerização é pouco freqüente e estudado principalmente no laboratório, embora algumas aplicações industriais reais já tenham sido reportadas na área de produção de toner de impressão (BESTETI, 2009).

II.4 Policondensação em Suspensão.

Os polímeros de policondensação são normalmente produzidos por polimerização em massa, solução ou interfacial. Entretanto, como esta classe de polímeros vem ganhando cada vez maior destaque, há interesse crescente na produção de resinas de policondensação em sistemas heterogêneos, para produzir materiais na forma de partículas.

O sistema de policondensação em suspensão é composto por duas fases, sendo uma a fase que contém os monômeros (que pode conter ou não o catalisador) e a outra fase que contém o meio de dispersão. A primeira fase é imiscível com a segunda e a reação acontece sob agitação, formando pequenas gotículas. As gotículas de monômeros são convertidas a partículas de polimero e os condensados da reação migram para o meio de suspensão gradativamente ou devem ser removidos por combinação de calor e vácuo, conforme visto na Figura II. 7 (ARSHADY e GEORGE, 1993).

Os parâmetros operacionais principais da policondesação em suspensão são os mesmos da poliadição em suspensão. O tamanho médio das partículas de polímero produzido por policondensação em suspensão é controlado pela velocidade de agitação, o tipo e concentração do estabilizante e a relação entre os volumes de monômero e do meio de suspensão. A policondensação em suspensão pode produzir partículas com diâmetros no intervalo de 100 nm a 2 mm. Como na policondensação não há formação de partículas por mecanismo de nucleação de micelas, como na polimerização em emulsão radicalar, é possível a produção de partículas menores que na polimerização em suspensão clássica.

A policondensação em suspensão é uma técnica de polimerização muito pouco estudada. LESEK e KHROMEGEK (1961) reportaram alguns problemas da policondensação em suspensão quando comparado a poliadição em suspensão, tais como a necessidade de controle da quantidade de agente surfactante para evitar a formação de blocos e a necessidade de controle das condições de processo para que não ocorra a coalescência das partículas. Mostram ainda que, do ponto de vista hidrodinâmico, existe uma analogia entre policondensação em suspensão e a poliadição em suspensão, mas que, do ponto de vista físico-quimico há um grande número de diferenças. Por exemplo, na policondensação é necessário usar uma quantidade de surfactante maior que na poliadição porém, com cautela pois pode resultar na formação de blocos. O curso da reação depende

também da natureza do estabilizante, que apresenta vantagens caso sua natureza química seja semelhante à do condensado. Além disso, na policondensação em suspensão o grau de homogeneidade dos componentes iniciais desempenha um papel muito importante para o bom rendimento da reação.

Como a polimerização por condensação resulta em polímeros de baixa massa molar, o material produzido na primeira fase do processo (oligomerização) é peletizado em estrusora e conduzido ao reator de polimerização em fase sólida, onde a reação é terminada. Pelo menos em principio, o processo de polimerização em suspensão pode viabilizar a compactação do processo, dado que a viscosidade do meio permanece baixa mesmo quando a conversão é alta, viabilizando a produção de resinas com alta massa molar. Além disso, como os diâmetros de particulas são pequenos, a remoção de condensados pode ser menos sujeita a limitações difusivas existentes no processo de polimerização em estado sólido.

O maior desafio da policondensação em suspensão frente à polimerização radicalar clássica, é a retirada do subproduto e o uso do agente surfactante que permita a saída do condensado da gota, para que a a reação possa ocorrer de forma efetiva e forme partículas poliméricas esféricas. É importante salientar que as policondensações são normalmente conduzisas a altas temperaturas requerendo o uso de diluentes com altos pontos de ebulição. Não parecem existir processos comerciais de policondensação conduzidos em suspensão.

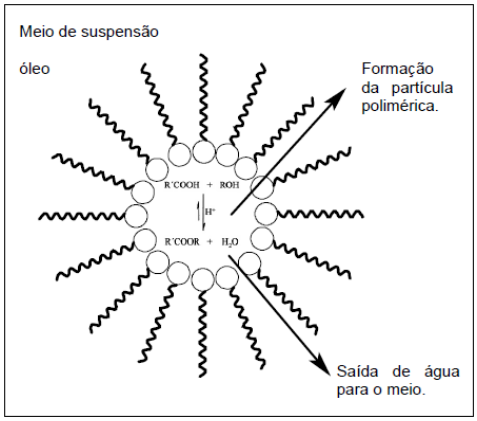


Figura II. 7 - Esquema básica da policondensação em suspensão de um poliéster.

II.5 O Poli (succinato de butileno) (PBS)

O poli (succinato de butileno) (PBS) é um poliéster alifático biodegradável que possui boa processabilidade, resistência química e resistência térmica. O PBS é obtido por intermédio da reação do ácido succínico com o 1,4-butanodiol (Figura II. 8).

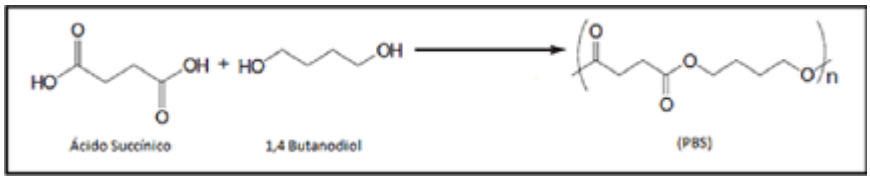


Figura II. 8 - Sintese do PBS.

O PBS é um termoplástico cristalino branco com características semelhantes às das principais poliolefinas, conforme é apresentado na Tabela II. 2. O PBS é um material macio e forte, assemelhado ao LDPE, mas que é degradável em solo úmido e em adubo. O fato de possuir características semelhantes a um dos principais polímeros comerciais, intensifica a demanda de estudos sobre suas propriedades e melhores processos de produção (FUJIMAKI, 1998).

Tabela II. 2 Propriedades do PBS comparada as principais poliolefinas (ZHANG, LU, *et al.*, 2012)

Propriedades	PBS	PP	HDPE	LDPE
Densidade (g/mL)	1,25	0,90	0,95	0,92
Ponto de fusão (°C)	115	170	135	110
Temperatura de transição vítrea (°C)	-30	15	-60	-60
Temperatura de amolecimento (ºC)	96	110	85	83
Grau de cristalinidade (%)	35-40	55	75	50
Resistência a tração (MPa)	36	31	27	15
Elongação (%)	430	500	650	800
Resistencia à flexão (MPa)	37	-	-	16
Módulo de flexão (MPa)	530	1370	1070	600

Os monômeros ácido succínico (AS) e 1,4-butanodiol (BDO) podem ser obtidos a partir de matéria-prima fóssil ou renovável. Este fato fez com que aumentasse o número de estudos sobre o PBS na última década e, principalmente, os estudos sobre os copolímeros produzidos com o PBS (XU e GUO, 2010).

O PBS possui baixa resistência do fundido devido a seu baixo peso molecular e estrutura linear, o que limita sua aplicação na indústria de espumas. Para aumentar a resistência do fundido, métodos de reticulação e ramificações são utilizados. Por exemplo, SONG, YOSHII e KUME, 2001 aumentaram o teor de gel de PBS por irradiação, reticulando o PBS. Assim, verificaram que o PBS reticulado apresenta maior resistência ao calor e maior biodegradabilidade. LIM, JANG, *et al.*, 2008 adicionaram dois tipos de poli(isocianato) como agentes de ramificação em PBS matriz para aumentar a viscosidade e preparação de espumas de PBS. LI, QI, *et al.*, 2013 prepararam o PBS de alta viscosidade com o peróxido de dicumila (DCP) e o trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA) como agentes de reticulação, produzindo espumas por meio de moldagem de alta compresão.

A síntese de copolímeros de PBS, assim como, o uso de extensores de cadeias e agentes ramificantes são estudados por diversos grupos com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas e estrutura cristalina do PBS. Por exemplo, WANG, GUO e LI, 2012 estudaram a sintese do PBS de cadeia longa e ramificada, utilizando como agente ramificante o 1,2,4 - butanotriol (1,2,4 - BT) e, verificaram que o efeito da ramificação na cadeia tem pouco efeito na estrutura do cristal de PBS, entretanto a cadeia ramificada possuiu maior resistência a tração que a cadeia de PBS linear. YANG, HIRATA, *et al.*, 2014 produziram uma mistura de PBS com poliéster liquido cristalino termotrópico (LCP – poli (4-hidroxibenzoato) e utilizaram o poli (carbodiimida) (PCD) e 1,10 - carbonil bis caprolactona (CBC) como extensores de cadeia e, verificaram a melhora das propriedades mecânicas do PBS produzido . WANG, GAO, *et al.*, 2010 sintetizaram um copolímero ramificado de PBS com 1,2-octanodiol(1,2-OD) e mostrou que a introdução de segmentos de 1,2-OD aumentou significativamente a estabilidade térmica e o alongamento de ruptura de PBS. Entretando, a temperatura de transição vítrea, a temperatura de fusão, a cristalização de temperatura, e o grau de cristalinidade do copolímero ramificado diminuiram com o aumento do comonômero 1,2-octanodiol.

Os principais processos de síntese do PBS são polimerização em duas etapas (transesterificação/esterificação), polimerização direta do PBS, policondesação seguida de extensor de cadeia para o PBS (ADAMOPOULOU, 2012).

A polimerização em duas etapas é o processo mais empregado, na síntese de poliésteres, a reação consiste em uma primeira etapa de esterificação, na qual ocorre a síntese do ácido succinico com 1,4 butanodiol que é adicionado em excesso. Esta primeira

etapa produz o oligômero e tem como subproduto o álcool (metanol). Na segunda etapa, a de policondensação, ocorre sob vácuo onde os oligômeros reagem para formar cadeias maiores e tem como sub produto a água. A polimerização direta é um método baseado na estequiometria entre o diácido e o diol usado na ração. Pode ser realizada em massa ou em solução usando os dois reagentes em proporções iguais de estequiometria. A policondensação seguida de um extensor de cadeia é realizada como a polimerização direta e possui uma etapa adicional na qual é utilizada um extensor de cadeia com os grupos funcionais reativos –OH ou –COOH do PBS para aumentar a cadeia. (ADAMOPOULOU, 2012)

Entretanto, aparentemente, não consta nenhum trabalho na literatura em que o PBS tenha sido produzido diferentemente do processo de polimerização em duas etapas, de esterificação e policondensação no estado fundido.

II.6 Comentários finais

Diante do que foi apresentado, percebe-se que são muito poucas as informações a respeito de processos de policondensação conduzido em suspensão presentes na literatura. Nesses poucos estudos, nenhum trata do PBS. Os poucos trabalhos existentes tratam do universo teórico que e quando colocado em prática, não necessariamente pode ser válido. Não foram encontrados na literatura quaisquer trabalhos que realizem a policondensação em suspensão de poliésteres. Dessa forma, a presente dissertação visa a desenvolver o processo de policondensação em suspensão de poliésteres, usando o PBS como exemplo, por ser um polimero que apresenta características comerciais importantes.

Capítulo III

Materiais e Métodos

O presente capítulo tem por objetivo descrever a metodologia experimental adotada, as unidades desenvolvidas, os reagente utilizados e as técnicas de caracterização empregadas para síntese e análise das resinas poliméricas no presente trabalho.

III.1. – A unidade experimental

A unidade experimental em que foram conduzidas as reações de polimerização era constituída basicamente por um reator de batelada de 100 mL, um coletor e uma bomba de vácuo, como mostrado no esquema simplificado da Figura III. 1

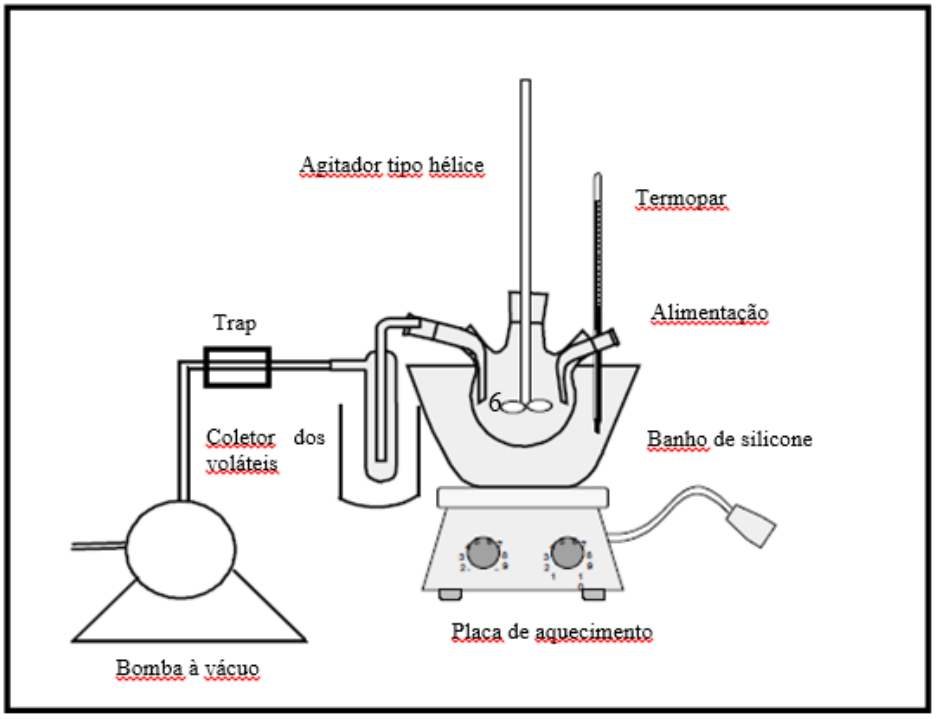


Figura III. 1 Unidade experimental.

A tampa do reator apresentava três bocas. Nas bocas laterais era feita a alimentação de nitrogênio, a coleta de amostras e a conexão do trap, usado para condensar

os subprodutos da reação removidos pela fase gasosa. A boca central era usada para introduzir a haste de agitação do tipo hélice, movida por um motor de rotação variável. O aquecimento do reator era feito por intermédio de um banho de silicone posicionado na base do vaso de reação, com um ponto usado para instalação de um termopar, que permitia o acompanhamento do perfil de temperaturas da reação. Esta unidade foi utilizada para conduzir reações a temperaturas acima de 170 ºC. As reações que operavam a temperaturas menores que 170 ºC foram realizadas no mini-reator easy max da marca METTLER TOLEDO acoplado a um banho térmico da marca HAAKE e a uma bomba de vácuo da marca Edwards, conforme apresentado na Figura III. 2.

Figura III. 2 – Mini-reator Easy Max, de METTLER TOLEDO.

Devido ao pequeno volume de condensado produzido, o trap estava imerso em nitrogênio líquido, evitando a passagem de condensado pela linha de exaustão de gás. O trap estava posicionado de forma vertical, para tornar possível a exaustão do condensado líquido por gravidade. Como a amostra ficava retida dentro do trap, as amostragens foram integradas por variação do peso. No final da reação era coletado todo o condensado produzido.

Após a polimerização, o material polimérico podia ser removido por decantação, o que facilitou a separação do polímero do meio de suspensão, como pode ser observado na Figura III. 3.

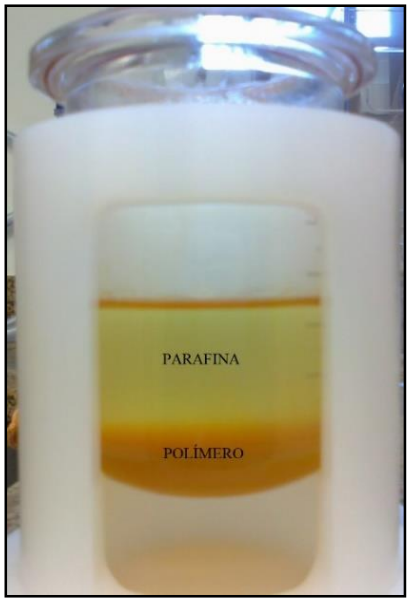


Figura III. 3 – Visualização do meio de reação após o término da polimerização.

Após a separação, o polímero era lavado com água e acetona para eliminação do agente de suspensão e resíduos do meio. Em seguida, o polímero era filtrado e conduzido para uma estufa de circulação, mantendo a temperatura desejada para secagem do produto. O material polimérico era obtido em forma de pó, conforme pode ser visto na Figura III. 4. Após o período de reação, o material polimérico resfriado e seco e era submetido às análises.

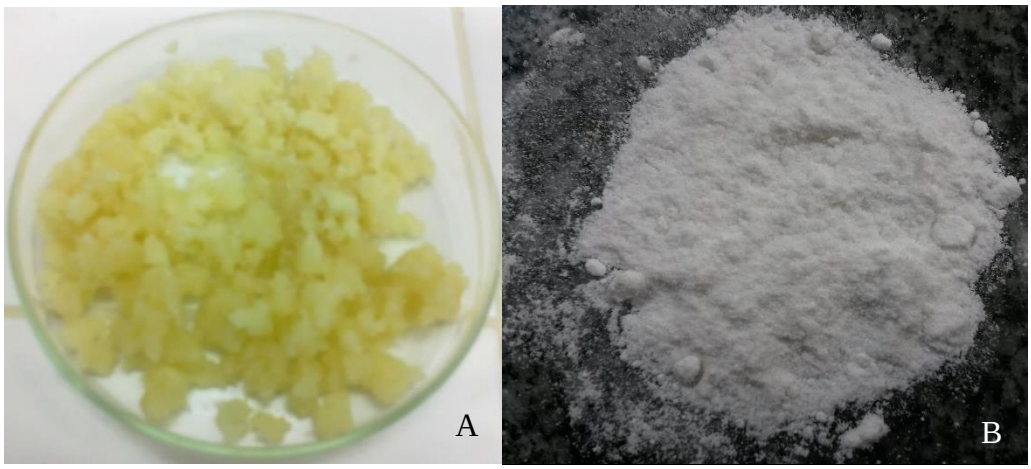


Figura III. 4 - (A) Polímero antes da lavagem e (B) Polimero após secagem.

Os materiais poliméricos obtidos em cada experimento foram caracterizados por diversas técnicas, com o objetivo de avaliar os efeitos causados pelas condições de operação do processo de polimerização em suspensão sobre as distribuições de massas

molares, a composição, as características térmicas e a distribuição de tamanho de partícula do produto final.

III.2 – Procedimentos de reação

As polimerizações foram realizadas em suspensão na unidade laboratorial de policondensação descrita anteriormente, em regime batelada. Nas reações, foi utilizada uma parafina como meio de suspensão, previamente fundida e misturada a um agente de suspensão sob fluxo de nitrogênio constante. Em seguida os monômeros eram adicionados ao sistema sob agitação, o sistema era fechado e todas as demais condições reacionais eram mantidas constantes, de modo a evitar que a modificação de outros fatores experimentais pudesse promover mudanças na qualidade da resina. Dessa forma, avaliam-se nesse trabalho a formação de partículas poliméricas por policondensação em sistemas heterogêneos como o de suspensão.

III.2.1 – Reagentes

Os reagentes utilizados durantes as reações foram o ácido succínico (AS) fornecido pela VETEC com pureza mínima de 99,0%, e o 1, 4 butanodiol (BDO) fornecidos pela MERCK com pureza mínima de 99,3%. O óxido de magnésio foi fornecido pela MERCK e usado como catalisador com pureza mínima de 99,9% . O SPAN 80 fornecidos pela FLUKA com pureza mínima de 99,0% foi usado como agente de suspensão. E, parafina fornecido pela VETEC. Todos os reagentes foram adquiridos como materiais de alta pureza (PA) e foram usados como recebidos, sem quaisquer purificações adicionais.

III.2.2 – Polimerização

Os experimentos foram realizados em duas etapas: a etapa de solubilização e preparação dos reagentes e a etapa de policondensação em suspensão. A Tabela III. 1 apresenta resumidamente as condições operacionais aplicadas durante as reações.

Tabela III. 1 Sumário das condições experimentais aplicadas.

Etapa	*Solubilização*	*Policondensação em suspensão*
Temperatura (ºC)	150	160-220
Tempo (h)	1	6-15
Agente de suspensão	-	SPAN 80
Catalisador	Óxido de manganês	Óxido de manganês

Para cada experimento, os reagentes ácido succínico (AS) e 1,4-butanodiol (BDO) eram inicialmente pesados e solubilizados em um balão de duas bocas de fundo redondo com capacidade de 50 ml, que se encontrava imerso em um banho térmico operando com fluido de silicone. A homogeneização do meio reacional era obtida por meio de agitação magnética. A temperatura do banho de silicone era controlada por meio de uma placa de aquecimento micro-processada, modelo C-MAG HS 7 da fabricante IKA, que contava com um termopar imerso no fluido de silicone para aquisição da temperatura de aproximadamente 150 ºC.

Paralelamente ao procedimento de solubilização dos monômeros utilizados na reação, a parafina era fundidada a 70 ºC e misturada ao agente de suspensão SPAN 80. A mistura era mantida sob agitação e fluxo constante de nitrogênio por 1 hora, quando os monômeros eram finalmente adicionados ao sistema.

A etapa de policondensação em suspensão era iniciada assim que os monômeros eram vertidos no vaso que continha parafina fundida A velocidade de agitação era aumentada gradativamente até 900 rpm. Neste estágio, vácuo era aplicado com o objetivo de remover subproduto da reação, deslocando o equilíbrio no sentido do crescimento da cadeia polimérica. O nível de vácuo era variado gradativamente de 900 mbar, no início da reação, até o valor de 10 mbar ao final do estágio de policondensação. A temperatura era mantida constante até a última hora de reação, quando era introduzida uma rampa decrescente de temperatura sob agitação constante até o fim da reação. Admitia-se que a etapa de policondensação em suspensão estava terminada quando não se observava mais a remoção de quantidade significativa de condensado no primeiro vaso coletor (menor que 0,3 grama no intervalo de 30 minutos). Ao longo da etapa de policondensação em suspensão, os subprodutos condensados eram recolhidos a cada intervalo de 30 minutos em frascos de vidro, para posterior análise de cromatografia gasosa. A receita utilizada em cada reação realizada está descrita no Capítulo 4.

III.3 – Técnicas de caracterização

Amostras dos poliésteres sintetizados e dos condensados obtidos em cada experimento foram submetidas a diversas técnicas de caracterização, com o objetivo de identificar os efeitos causados pelas variáveis operacionais nas características do produto final. A seguir, são descritas cada uma das técnicas de caracterização usadas e as respectivas condições de análise**.**

III.3.1 - Infravermelho por transformada de fourier (FT-IR)

Os polímeros produzidos foram analisados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) com o objetivo de verificar a composição química das cadeias poliméricas do produto final. Nas análises, foi utilizado um espectrômetro com transformada de Fourier da marca THERMO SCIENTIFIC, modelo NICOLET 6700. As análises foram realizadas usando o acessório SMART OMNI-Sampler em condições ambientes, usando médias de 128 varreduras e resolução 4 em modo de transmitância na faixa de número de onda de 500-4000 cm^{-1}.

III.3.2 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizadas com o objetivo de determinar as características térmicas e a cristalinidade dos polímeros produzidos. As análises foram realizadas em um equipamento PERKIN-ELMER, modelo DSC-7. Para a realização das análises, as amostras foram pulverizadas e analisadas em cadinhos de alumínio fechados. Como referência, utilizou-se um cadinho de alumínio vazio. Os termogramas foram obtidos do segundo ciclo de aquecimento e resfriamento, na faixa de temperatura de -70 a 200 ºC, usando uma taxa de resfriamento e aquecimento constante de 10 °C/min sob atmosfera de nitrogênio. O primeiro ciclo de aquecimento teve como objetivo padronizar a história térmica das amostras.

O grau de cristalinidade (Xc) de um polímero pode ser determinado por DSC como a razão entre a entalpia de cristalização do material e a entalpia de cristalização de

uma amostra de PBS 100% cristalino, como mostrado pela Equação (1) (PHUA, CHOW e MOHD ISHAK, 2011)

$$X_C = (\Delta H_m / \Delta H_{m100}) \cdot 100 \qquad (1)$$

em que ΔH_m é o calor de cristalização da amostra analisada e ΔH_{m100} é o calor de cristalização de uma amostra de PBS 100% cristalino, igual a 110,3 J/g. (CALABIA, NINOMIYA, *et al.*, 2013)

III.3.3 - Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas com o objetivo de estudar a degradação térmica dos materiais poliméricos obtidos, como função da temperatura. Para isso, a perda de massa da amostra, decorrente da volatilização dos subprodutos produzidos com o processo de degradação térmica, é monitorada como função do tempo, com imposição de uma rampa de temperatura. (PHUA, CHOW e MOHD ISHAK, 2013). Para conduzir as análises de TGA, foi utilizado um equipamento Perkin-Elmer, modelo TGA-7. As amostras foram submetidas a valores crescentes de temperatura, na faixa de 50 °C até 650 °C, a uma taxa de aquecimento constante de 10 °C/min e sob atmosfera inerte de nitrogênio.

III.3.4 – Cromatografia gasosa (GC)

As análises de cromatografia gasosa (GC) foram realizadas para determinar a composição do condensado coletado durante processo de produção do PBS. Foi utilizado para isso um cromatógrafo a gás da marca DANI, modelo MÁSTER, equipado com uma coluna capilar DANI do tipo DN-1, com comprimento de 30 m, diâmetro interno 0,32 mm e espessura do filme de 1,0 μm. O equipamento usava um detector de condutividade térmica. Para a realização das análises, o cromatógrafo foi programado para iniciar a análise a 70 °C, variar a temperatura até 100 °C a uma taxa de 10 °C/min, variar a temperatura até 200 °C a uma taxa de 30 °C/min e, finalmente, variar a temperatura até 240 ºC a uma taxa de 5 ºC/mim, com uma isoterma de 5 minutos em 235 ºC. Para a injeção no cromatógrafo, foram preparadas duas amostras contendo, respectivamente, 20% e 80% em massa do condensado, em propanol (solvente, com pureza analítica fornecido pela ALDRICH).

A Tabela III. 2 mostra de forma resumida as condições de operação empregadas nas análises de GC.

Tabela III. 2 - Condições de operação aplicadas para determinação da composição do condensado coletado por GC.

Descrição da condição de operação	**Valor**
Temperatura do injetor	250 °C
Temperatura do detector	220 °C
Temperatura do forno	310 °C
Split	50
Gás auxiliar	N_2
Fluxo da coluna	1 mL/min
Fluxo do auxiliar	29 mL/min
Gás de queima	H_2
Gás comburente	Ar sintético
Fluxo do gás de queima	40 mL/min
Fluxo do gás comburente	280 mL/min
Temperatura inicial	70°C
Temperatura final	240°C

III.3.5 - Difratometria de Raios-X (DR-X)

A técnica de DR-X analisa o espalhamento coerente da radiação de Raios-X por estruturas organizadas, permitindo realizar estudos morfológicos e determinar a estrutura cristalina dos materiais. A determinação da cristalinidade é possível por meio da relação entre as áreas dos picos cristalinos e a área total do difratograma, como mostrado na Equação (2). Para realizar a decomposição dos difratogramas, foi utilizado o programa FITYK. As análises foram feitas utilizando o polímero na forma de pó em um equipamento da marca RIGAKU, modelo MINIFLEX, com anodo de Cu. O ângulo de difração foi variado de 2° a 60°, mudando 0,05° a cada segundo.

$$Xc(\%) = \frac{Área \cdot dos \cdot picos \cdot cristalinos \cdot}{Área \cdot total \cdot do \cdot difratograma} \qquad (2)$$

III.3.6 – Distribuição de tamanho de particula

A distribuição dos tamanhos de partícula foram avaliados por espalhamento de luz. O equipamento utilizado foi o MASTERSIZER 2000 de MALVERN, que possui um sistema de detectores com luz vermelha, que detectam o espalhamento frontal, lateral e posterior. A fonte de luz vermelha é um laser néon de hélio, cujo comprimento de onda define a faixa de tamanho de partícula que o aparelho mede. Nesse caso, como λ=632,8 nm, o MASTERSIZER mede de 0,01 a 3000 micro. A amostra é imersa em água destilada, e medida a temperatura ambiente, com auxilio de solução acetona para o espalhamento das partículas.

III.3.7 - Distribuição das massas molares por cromatografia de permeação em gel (GPC)

A cromatografia de permeação em gel (GPC) ou cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) é usada para a determinação da distribuição de massas molares de polímeros. O polímero é solubilizado em um solvente apropriado e a solução polimérica é, então, injetada em uma coluna porosa. A coluna ideal não apresenta interação com o polímero. Dessa forma, as moléculas são separadas de acordo o volume hidrodinâmico que apresentam. Moléculas maiores não penetram nos poros da coluna e são eluídas primeiro. As menores moléculas, contudo, são pequenas o suficiente para penetrar em diversos poros, apresentando um caminho mais longo, o que exige um maior volume de solvente para carreá-las.

Inicialmente, as análises de cromatografia de permeação em gel foram realizadas em um cromatógrafo de permeação em gel fabricado pela VISCOTEK, modelo GPC MAX VE 2001, dotado de um detector refratométrico, também fabricado pela Viscotek, modelo VE 3580. O conjunto de colunas, fabricadas pela Shodex, era composto por uma coluna linear modelo KF-804L e uma coluna linear modelo KF-805L, com tamanhos máximos de poro $1{,}5 \times 10^3$ e 5×10^3Å e limites de exclusão de 4×10^5 e 4×10^6 (em padrões de poliestireno), respectivamente. Durante a análise, a vazão da fase móvel foi mantida constante em 1,0 ml/min e sob temperatura de 40 ºC. A fase móvel usada foi o hexaflúor-2-isopropanol, fornecido pela Apollo Scientific contando com pureza mínima de 99%.

O cromatógrafo utilizado é composto por uma bomba isocrática fabricada pela YL Instrumentes, modelo YL9112, por um forno fabricado pela Phenomenex, modelo Thermasphere TS-430 e de um detector refratométrico fabricado pela Viscotek, modelo VE 3580. As colunas utilizadas, fabricadas pela Shodex, constituem os modelos GPC HFIP-803, GPC HFIP-804 e GPC HFIP-805, com tamanhos máximos de poro de $5x10^2$,$1,5x10^3$ e $5x10^3$ e limites de exclusão de $3x10^4$, $1x10^5$ e $1x10^6$ (em padrões de poli(metacrilato de metila), respectivamente. Durante a análise, a vazão da fase móvel foi mantida constante em 1,0 ml/min e sob temperatura de 40 ºC. A aquisição e tratamento dos dados foram realizados pelo programa OminiSEC desenvolvido pela Viscotek. Uma curva de calibração foi construída a partir de padrões de poli(metacrilato de metila) fornecidos pela American Polymer Standards com pesos moleculares na faixa de $1,0x10^2$ a $2,2x10^6$ Da.

III.3.8 - Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^{1}H)

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) mede a absorção de radiação eletromagnética na região de radiofreqüência entre 4 e 750 MHz, limites que correspondem a comprimentos de onda de aproximadamente 75 e 0,4 m. Neste tipo de espectroscopia, os núcleos dos átomos, e não os elétrons, estão envolvidos no processo de absorção de energia. Para que os núcleos absorvam radiação, é necessário expor a amostra a um campo magnético de vários teslas (T), o que leva os núcleos de interesse aos estados de energia necessários para que ocorra a absorção. (MENDHAM, DENNEY, *et al.*, 2002)

Os espectros de RMN foram registrados em espectrômetro VARIAN (Modelo UNITY 300, de 300 MHz). Como solvente usou-se o clorofórmio deuterado; TMS foi usado como referência interna. Os parâmetros utilizados foi número de transientes: 128; pw 7,6 e d1 1,666.

Capítulo IV

Resultados e Discussão

Este trabalho foi estruturado em duas fases. Na fase inicial exploratória, foi realizada uma série de testes preliminares para definir o sistema mais adequado para conduzir os experimentos. Na fase final foram realizados os testes de caracterização de amostras do polímero obtido em diferentes condições de processo, depois de definidas as condições mais adequadas de experimentação.

IV.1 Fase exploratória

Para o desenvolvimento deste trabalho foi inicialmente formulada uma longa série de perguntas exploratórias, em relação às condições experimentais mais adequadas para conduzir o processo, tais como:

- Qual o melhor meio de suspensão a ser utilizado?
- Qual agente de suspensão deve ser utilizado?
- Qual a temperatura ideal de reação?
- Qual a melhor velocidade de agitação para o sistema?
- Qual a melhor forma de fazer a extração dos subprodutos da reação de condensação?
- Qual a melhor forma de resfriamento do produto, para evitar aglomeração?

Como já discutido, muito poucos estudos foram realizados sobre sistema de policondensação em suspensão, não havendo qualquer referência padrão para este processo. Por isso, uma série de testes preliminares foi feita, para buscar respostas relacionadas às condições mais adequadas para a formação das partículas poliméricas. Foi definida uma condição experimental básica, usada como referência em todos os testes, conforme pode ser observado na Tabela IV.1.

Tabela IV.1 - Condição experimental de referência.

CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS	CARGA
Meio de suspensão	70 % m/m
Monômeros 1,4 Butanodiol e Ácido succínico	30 % m/m
Fração molar	1(OH):1(COOH)
Estabilizante	1 % m/m
Temperatura	160 °C
Agitação	800 rpm
Vazão de nitrogênio	200 ml/min
Tempo de reação	6 horas
Resfriamento do processo	Sem agitação

Como os monômeros utilizados são solúveis em água e o meio de suspensão deve ser imiscível com os monômeros e o polímero formado, foram feitos testes com meios dispersantes à base de silicone, óleo mineral e dois tipos distintos de parafinas com diferentes pontos de fusão.

Os testes em sistemas contendo silicone e óleo mineral não resultaram em sucesso, pois ocorreu a formação de uma emulsão muito fina, sem a formação de partículas poliméricas ao final do processo. Para os sistemas com parafina, foi utilizada a cera de parafina branca com diferentes graus de ponto de fusão da marca VETEC obtendo-se resposta positiva e formação de polímeros. Entretanto, a primeira parafina testada com ponto de fusão inferior (53 – 57 °C), começava a degradar a uma temperatura em torno de 180 °C. Este valor foi avaliado experimentalmente, sendo observado o escurecimento da parafina e a presença de voláteis nessa temperatura. Devido a este fato, foi testada uma parafina com ponto de fusão um pouco superior (58 -62 °C), sendo que o processo de degradação começava a ocorrer em torno de 220 °C, conforme observado na Figura IV.1. Esta temperatura é maior que a temperatura em que a reação deve ser realizada. Os testes realizados com a segunda parafina foram considerados positivos porque ocorreu a formação de duas fases, a suspensão se manteve estável ao longo da reação e foi possível obter partículas poliméricas ao final do processo.

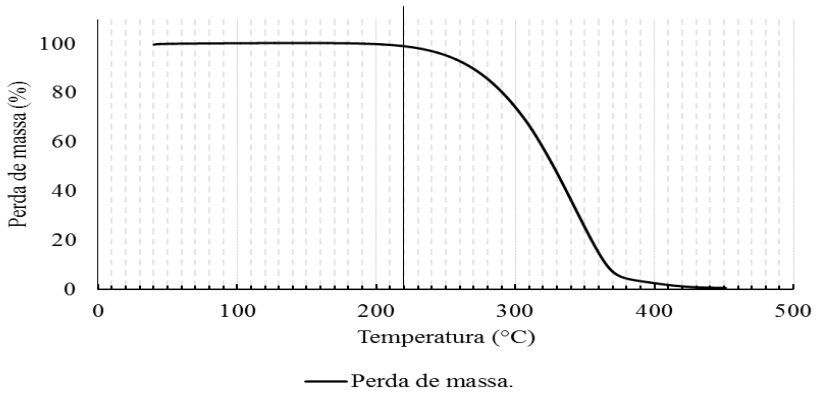


Figura IV. 1 - Gráfico de TGA da parafina VETEC com ponto de fusão na faixa de (58 – 62 °C).

Em seguida, a investigação de outro ponto importante esteve relacionada à escolha do agente de suspensão. Dentre uma gama imensa de agentes disponíveis comercialmente, cabia definir a classe que se adequaria melhor a este trabalho. Como não foram encontrados trabalhos sobre sistemas de policondensação em suspensão, foi realizada uma busca em referências que tratam de sistemas de polimerização inversa e foram realizados testes para avaliar os sistemas propostos. OMIDIAN, ZOHURIAAN-MEHR e BOUHENDI, 2003 testaram uma série de agentes surfactantes para um sistema de polimerização em suspensão inversa e esse trabalho foi considerado como referência para os primeiros testes. O primeiro agente surfactante usado foi o SPAN 60 que, apesar de ser conhecido como bom estabilizante para reações de polimerização inversa, não resultou em boa resposta no sistema proposto, pois não foi observada a formação de partículas suspensas durante a reação, tendo o produto final um aspecto de massa disforme. O segundo agente testado foi o SPAN 80, que resultou na formação de partículas suspensas observáveis durante a reação e na condensação de gotículas aquosas nas paredes internas do reator, que indicavam a ocorrência da reação. Baseado nestes testes exploratórios, o SPAN 80 foi selecionado como agente surfactante.

Após ser definido o meio de suspensão (parafina) e do agente de suspensão (SPAN 80), começaram os testes para definir a melhor faixa de temperatura. Os testes iniciais foram realizados na temperatura de 160 °C. Como o ácido succínico e o 1,4-butanodiol solubilizam a 140 °C, foram realizados testes nas temperaturas de 140 °C e 150 °C, mas não foi obtido sucesso. Apesar de os monômeros se manterem em suspensão, mesmo após 3 horas de reação não foi observada a formação de gotículas de água, como havia ocorrido no teste a 160 °C, que resultou na formação de água após 1 hora de reação. É importante

ressaltar que na fase exploratória o fluxo de nitrogênio foi mantido a vazão constante, em torno de 200 mL/min, e teve por objetivo manter a atmosfera inerte, além de exercer o papel de carreador da água. Somente após a definição das condições adequadas do processo é que foi usada a bomba de vácuo para coleta e análise do material condensado resultante do processo de condensação. A maior temperatura testada foi a temperatura de ínicio do processo de degradação da parafina, igual a 220 °C. Por isso, a faixa de temperatura definida para trabalho foi de 160 a 220 °C.

A velocidade de agitação do sistema em todos os testes preliminares foi igual a 800 rpm, já que a velocidade de 900 rpm é a máxima velocidade de agitação suportada pelo equipamento utilizado. Foram realizados dois testes com agitações menores e iguais a 500 e 700 rpm; entretanto, essas velocidades de agitação não foram capazes de manter o sistema em suspensão ao longo de toda a reação, fato de extrema importância para processos de polimerização em suspensão.

Definidos o meio de dispersão, o agente de suspensão e as faixa de temperatura e agitação para trabalho foi realizado um teste com o objetivo de coletar o subproduto formado e confirmar se era água. O sistema foi montado e foi possível coletar 1 ml de condensado. Entretanto, o aparato inicial apresentou vários problemas operacionais, como condensado preso na parede do condensador e mau controle da pressão utilizada com a bomba de vácuo. No entanto, o experimento apresentou uma resposta importante: a reação estava acontecendo e amostra de condensado analisado por CG revelou que o condensado era constituído por água pura. A Figura IV. 2 apresenta um cromatograma em que é possível observar apenas o pico do propanol (solvente), confirmando que o condensado obtido era a água (não observável no GC).

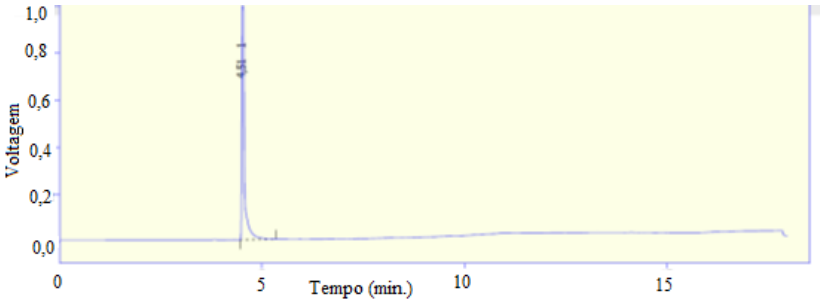


Figura IV. 2 - Cromatograma de amostra de condensado coletado no teste preliminar.

Uma outra questão dizia respeito ao tempo de reação, visto que as reações de policondensação são extremamente lentas e longas, conforme observado no trabalho de JACQUEL, FREYERMOUTH, *et al.*, 2011. O trabalho apresenta um estudo sobre a eficiência de diversos tipos de catalisadores nas reações de produção de PBS. Na ausência

de catalisador, as reações podem durar mais de 50 horas para atingir conversões acima de 90%. A partir desta informação, foram realizados testes para definir o tempo de reação. Para isso, foi monitorada a quantidade de subproduto produzido, relacionando à conversão. Entretanto, era necessário resolver o problema operacional da quantificação exata de subproduto, já que muitas gotas de condensado ficavam presas no condensador. Foi realizado um teste a 190 °C sem definição precisa do tempo final, para poder estudar o comportamento da reação em relação ao tempo. Nessas condições e após 9 horas de reação, as partículas de polímero começaram a coalescer, formando uma massa elástica. O subproduto coletado até então, apesar do erro de perda de condensado, indicava conversões maiores que 60%. Foi realizada uma réplica e foi observado o mesmo comportamento, de forma que o tempo de reação foi limitado em 9 horas. As reações usadas para caracterização de produto foram conduzidas por 6 e 8 horas.

Em seguida, foi abordada a questão do processo de resfriamento. Nas etapas anteriores, com o término da reação, o sistema de agitação era desligado e esperava-se o resfriamento. O polímero decantava, era separado do meio de suspensão e tratado. Porém, esta é uma etapa importante para as características morfológicas finais do material produzido, pois a temperatura de fusão do PBS é igual a 140 °C. Dessa forma, ao contrário do processo de polimerização em suspensão clássico as gotas estão no estado fundido no final do processo. Por isso, foram testados quatro procedimentos para o resfriamento do reator:

- Caso 1: Desligar o sistema (agitação e aquecimento) e dar um choque térmico, colocando o reator em um banho de gelo;
- Caso 2: Desligar o sistema (agitação e aquecimento), separar o meio de suspensão da fase polimérica e verter o polímero em um banho frio, para dar o choque térmico apenas na fase polímero;
- Caso 3: Desligar o sistema (agitação e aquecimento) e esperar o sistema chegar a 100 ºC, temperatura em que o polímero é sólido, sendo possível a decantação e a filtragem;
- Caso 4: Desligar o aquecimento e manter a agitação usada até que o sistema chegasse a 100 ºC, temperatura que o polímero é sólido, sendo possível a decantação e a filtragem;

Os casos 1 e 2 não foram bem sucedidos porque o PBS estava fundido, formando um bloco durante o processo de decantação por coalescência. O caso 3 resultou em

partículas poliméricas imersas em parafina industrial. Após, a lavagem com acetona, para retirar o excesso de parafina, obteve-se como produto um pó fino. O caso 4 resultou em partículas poliméricas imersas em parafina intersticial. Após a lavagem com acetona, para retirar o excesso de parafina, obteve-se como produto um pó, constituído por partículas maiores, com granulometria similar à de areia, indicando a mudança da distribuição de tamanhos durante o resfriamento. Definiu-se então que agitação deveria ser mantida durante o resfriamento, com a separação posterior de fase polimérica e antes da solidificação da fase parafínica.

Definida a forma final de resfriamento do processo, considerou-se que as etapas do processo estavam bem definidas. Para acompanhar os dados de conversão com uma maior precisão foi testado:

- o uso de um condensador pequeno, sem sucesso, porque a quantidade de água coletada era muito pequena (3,6 g para 100% de conversão);
- o uso de peneira molecular, sem sucesso, porque a peneira saturava e não coletava mais a água;
- o uso de um trap, resfriado por nitrogênio liquido, com sucesso, acoplado diretamente ao reator, para que o caminho percorrido pela água fosse mínimo.

A Tabela IV.2 resume a trajetória percorrida durante o desenvolvimento do processo básico de policondensação em suspensão, visando à produção do PBS.

Tabela IV. 2 - Conclusões da etapa explorátoria.

Meio de Suspensão	Parafina (Ponto de fusão 58 °C – 62 °C)
Agente de suspensão	SPAN 80
Temperatura	De 160 °C a 220 °C
Agitação	A partir de 800 rpm
Confirmação da reação	Análise GC confirmou que o subproduto era água
Refriamento	Desligar o sistema e manter agitação até chegar a 100 °C → Pó grosso.
	Desligar o sistema e esperar chegar a 100 °C → Pó fino

IV.1.1 - Comprovação da Formação de Polímero por meio do Processo de Policondensação em Suspensão.

O objetivo fundamental dessa seção é comprovar, por meio de caracterização, que o processo desenvolvido na fase exploratória produziu partículas poliméricas. A premissa inicial era comparar as caracterizações dos monômeros AS e BDO com as do produto e comprovar, por meio de referências, que o produto formado de fato era o PBS. A reação de referência (Tabela IV. 3) teve duração total de 7 horas, com agitação de 900 rpm durante toda a segunda etapa. A primeira etapa da reação teve duração de 1 hora, com os monômeros solubilizados em um bécher sem aquecimento e com agitação magnética. A segunda etapa teve duração de 6 horas, sendo os monômeros adicionados ao meio de suspensão, que continha o agente de suspensão e havia sido previamente aquecido à temperatura da reação de 160 ºC.

Tabela IV. 3 - Reação de referência para caracterização do polímero.

CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS	**CARGA**	
	1º etapa	**2º etapa**
MEIO DE SUSPENSÃO	70 %m/m	
MONÔMEROS	30 %m/m	
FRAÇÃO MOLAR	1(OH):1(COOH)	
TEMPO	1 hora	6 horas
AGITAÇÃO	Com agitador magnético	900 rpm
TEMPERATURA	Sem aquecimento	160 ºC

O objetivo inicial foi o de comprovar a formação de partículas poliméricas e mostrar que o produto era distinto dos respectivos monômeros. A primeira caracterização realizada foi a de FTIR, como pode ser visto na Figura IV. 3. É possível comprovar facilmente a formação de um novo produto. Os monômeros possuem os seguintes picos característicos: uma banda larga na região de 3300 cm^{-1}, que corresponde ao estiramento O-H em ácido carboxílicos; o pico em 1678 cm^{-1}, que se encontra na faixa de 1710-1665 cm^{-1}, característica do grupamento carboxílico; banda forte e larga na região de 3200-3500 cm^{-1}, que caracteriza o estiramento dos álcoois. Comparando os dois espectros com o do produto, é possível observar que os picos característicos dos monômeros são

substituídos pelos picos característicos dos ésteres, com picos em torno de 1144 e 1264 cm^{-1}, que correspondem ao estiramento das ligações C-O-C no grupo éster, e o pico em 1713 cm^{-1}, que é referente ao alongamento das vibrações nas ligações C=O da carbonila. Um dado que caracteriza particularmente o material obtido é o pico localizado em 2945 cm^{-1}, que está na região que caracteriza transições atribuídas a interações de cristal. Os resultados confirmam a existência do polímero, visto que o poliéster produzido é extremamente cristalino. Esta informação é confirmada posteriormente com as análises de DRX (GUILIANO, ASIA, *et al.*, 2007; HILL e LEVIN, 1979).

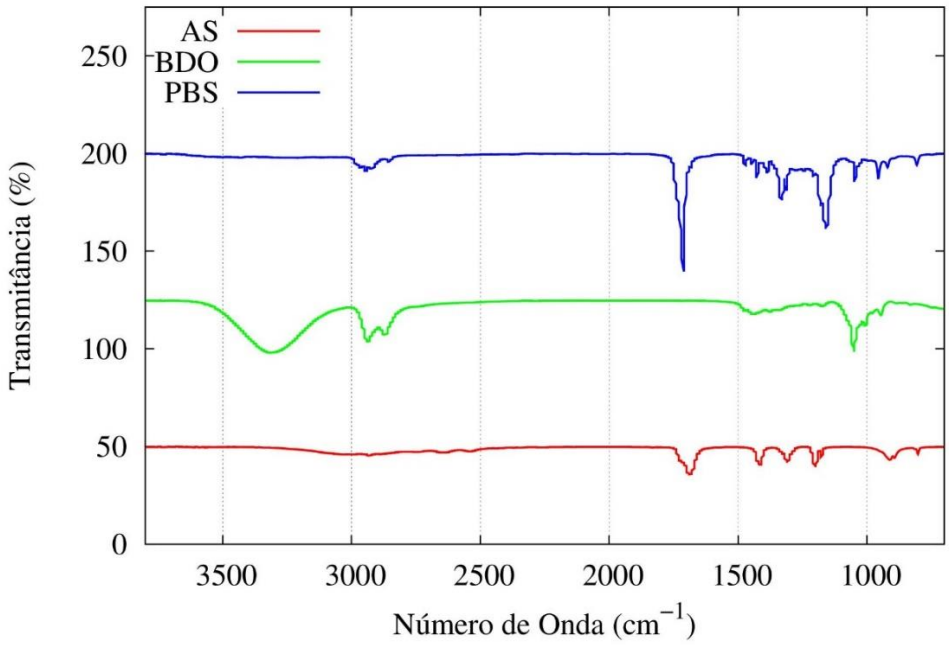


Figura IV. 3 - Espectros de FTIR de amostras de monômero e de polímero obtido na reação de referência.

PHUA, CHOW e MOHD ISHAK, 2011 mostraram em seu trabalho os picos característicos do PBS. O pico posicionado em 917 cm^{-1} corresponde ao grupo – C-OH do ácido carboxílico do PBS. As bandas localizadas entre 1044-1046 cm^{-1} são devidas ao estiramento do grupo –O-C-C- do PBS. Os picos posicionados entre 1144 – 1264 cm^{-1} resultam do estiramento do grupo C-O-C presente nas ligações éster, característico do crescimento da cadeia do PBS. A banda localizada em 1710-1713 cm^{-1} é atribuída ao estiramento do grupo éster C=O do PBS. Os picos posicionados em 1330 e 2945 cm^{-1} são característicos das vibrações simétricas e assimétricas do grupo $–CH_2-$ presente na cadeia principal do PBS. Estes são os principais picos que caracterizam o PBS, todos presentes

no produto. Logo, observando o espectro do produto obtido, é possível afirmar que o produto da reação é o PBS.

Análises de DSC do produto final foram comparadas às do monômero, AS, demonstrando enorme diferença de comportamento térmico. Amostras de BDO não foram analisadas porque o BDO é liquido na temperatura ambiente. A Tabela IV. 4 apresenta as temperaturas características de fusão, temperaturas características de cristalização e as entalpias de fusão das diferentes amostras. Observa-se na Tabela IV. 4 que todas as propriedades térmicas são diferentes, tanto para o polímero quanto para o ácido succínico. Observa-se também boa concordância com a literatura. O polímero, por ser uma macromolécula, apresenta interações intra- e intermoleculares que permitem o arranjo de suas moléculas, o que explica a existência de um pico de cristalização, antes do pico de fusão. Isso é comum em poliésteres com alta cristalinidade, como é o caso do polímero estudado (MANO e MENDES, 1999) .

Este conjunto de dados comprova a ocorrência da reação e a formação de um novo produto. Os gráficos do DSC estão apresentados no Anexo.

Tabela IV. 4 - As propriedades térmicas de amostras do produto obtido na reação de referência e do monômero, obtidas por DSC.

Amostras	**Características térmicas**			
	Tc(°C)	**Tm (°C)**	**Tc (°C)**	**ΔH_m (J/g)**
Ácido Succínico	-	192,70	173,25	231,68
Polimero	76,89	104,83	62,25	74,37
Literatura (TAN *et al*, 2011)	-	110,80	73,5	71,2

A Figura IV. 4 apresenta os difratogramas de DRX do polímero e do AS, comprovando a mudança de estrutura e a formação de um material cristalino. É possível observar, como destacado na Figura IV. 4, a existência de um halo amorfo na estrutura do PBS. Isso mostra que, diferentemente do AS, que constitui uma estrutura essencialmente cristalina, o produto da reação possui regiões amorfas, como num polímero usual.

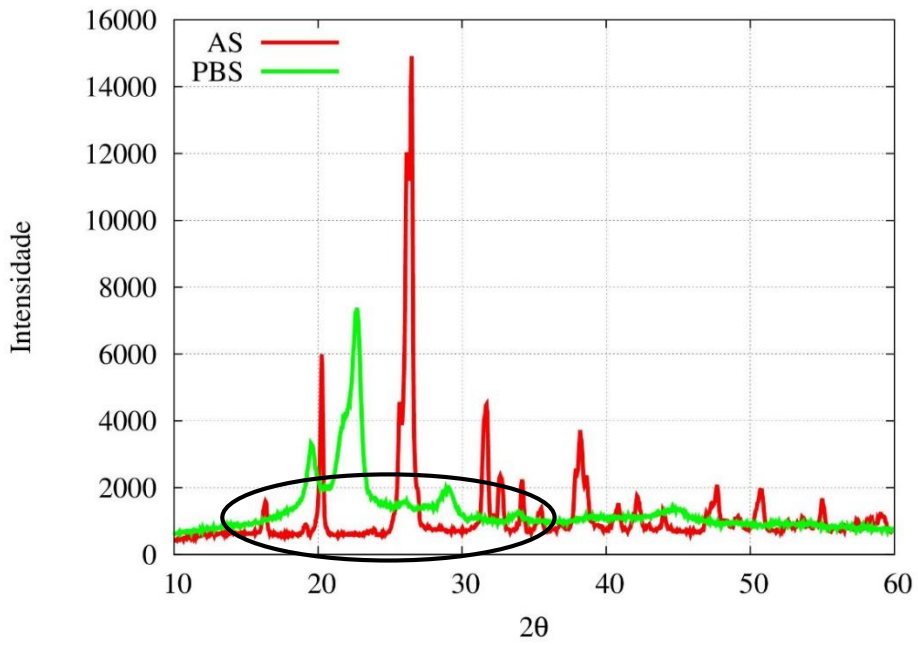


Figura IV. 4 - Difratograma de DRX do polímero obtido na reação de referência e do AS.

A Figura IV. 5 mostra que, quando se comparam os espectros de TGA das amostras de polímero e de AS, é possível observar que o AS evapora a partir de 180 °C, pois ocorre uma queda constante da massa nas proximidades da temperatura de fusão do AS igual a 184 °C. Ao contrário, o produto da reação de referência que começa o processo de degradação a uma temperatura ao redor de 200 °C, estendendo-se até 400 °C, como no PBS.

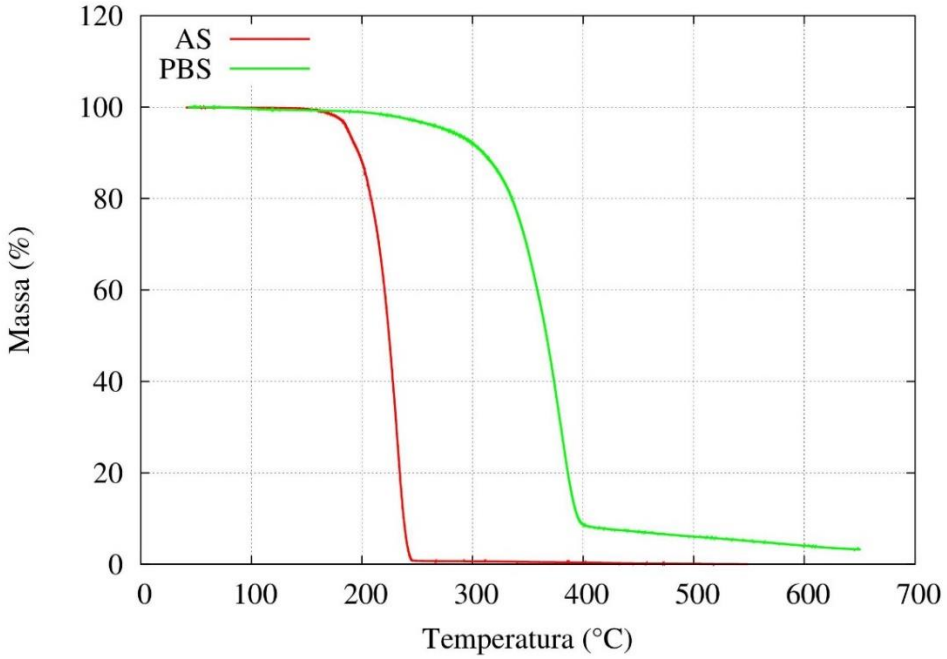


Figura IV. 5 - Análises de TGA das amostras do produto da reação de referência e do AS.

As Figura IV. 6, Figura IV. 7 e Figura IV. 8 apresentadas a seguir mostram os gráficos de GPC do ácido succínico, do 1,4 butanodiol e do produto de reação de referência, respectivamente. É possível observar que o ácido succínico interage com a coluna, como é observado na Figura IV. 6, já que o tempo de eluição é maior que o pico do solvente. O 1,4 butanodiol possui menor sensibilidade ao GPC, interagindo menos com a coluna, pois possui grupos menos polares, apresentando tempos de eluição muito mais curtos. A Figura IV. 8 comprova a formação do polímero, pois o sinal do produto é muito mais largo, está deslocado e é mais intenso que o do butanodiol. Os picos de GPC do BDO e do produto de reação de referência são comparados na Figura IV. 9, sendo possível confirmar estas informações. A hipótese de o meio de suspensão (parafina) gerar o pico de GPC não se aplica, visto que a parafina não é solúvel no solvente utilizado (HFIP).

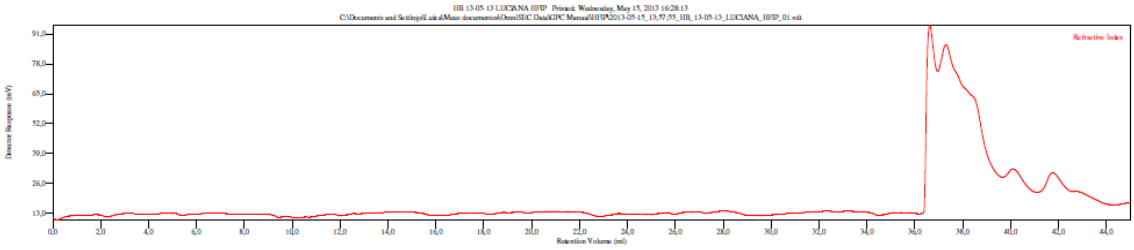


Figura IV. 6 - Análise de GPC do ácido succínico.

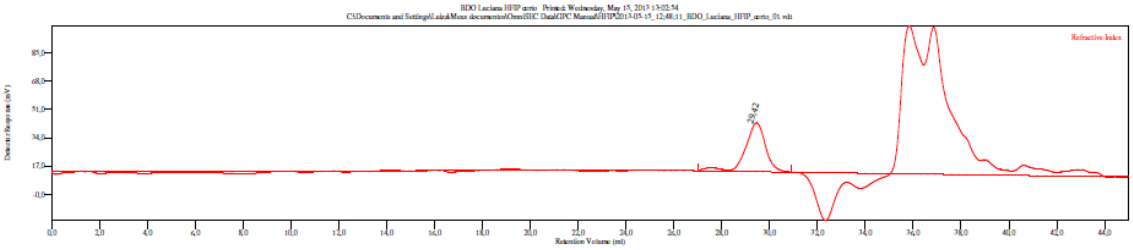


Figura IV. 7 - Análise de GPC do 1,4-butanodiol.

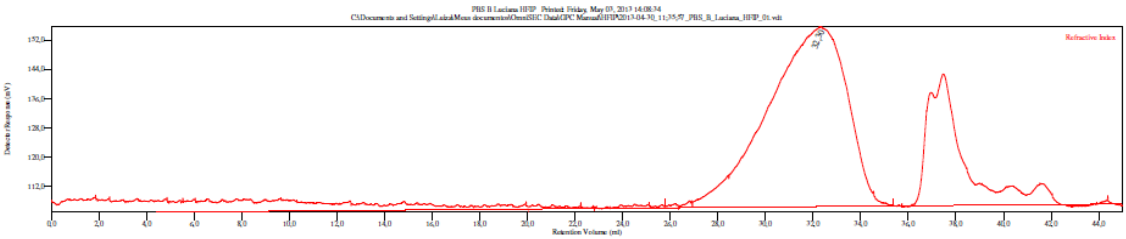


Figura IV. 8 – Análise de GPC do produto de reação de referência.

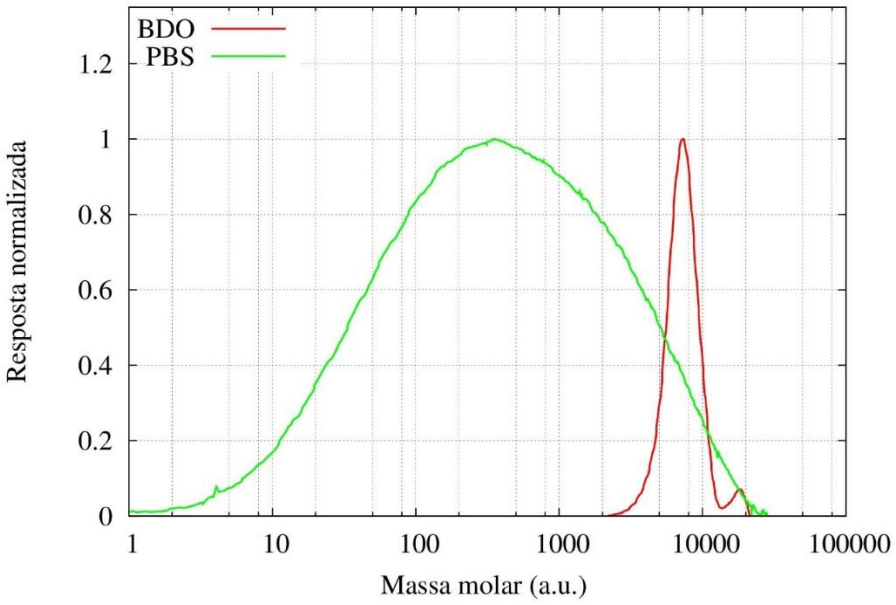


Figura IV. 9 - Análise de GPC do BDO e do produto de reação de referência.

Para finalizar a sequência de caracterizações com o intuito de provar que ocorreu a formação da resina PBS, foi realizada a análise de RMN. Um primeiro dado importante é que o ácido succínico não é solúvel em clorofórmio, solvente utilizado para realização da amostra. Os resultados obtidos foram comparados aos da literatura (Figura IV. 10), sendo possível observar que os picos característicos do PBS estão presente no produto obtido (Figura IV. 11), comprovando efetivamente que a resina produzida é o PBS.

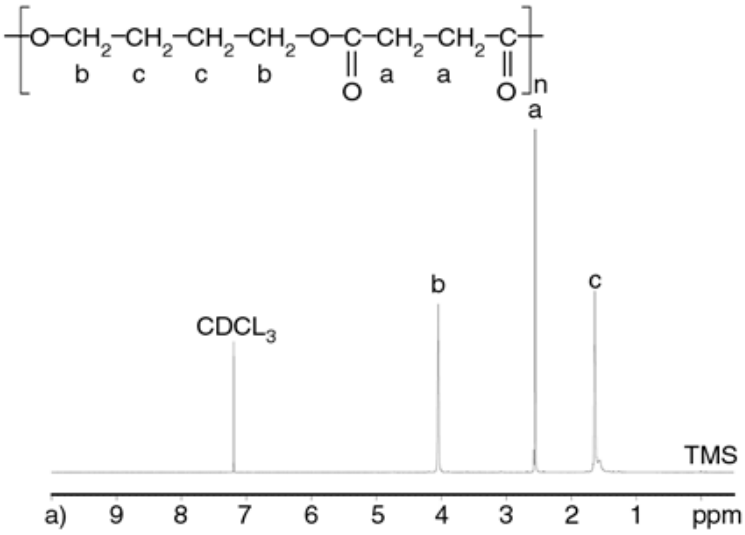


Figura IV. 10 - Espectro de H-RMN do PBS puro (PHUA, CHOW e MOHD ISHAK, 2013).

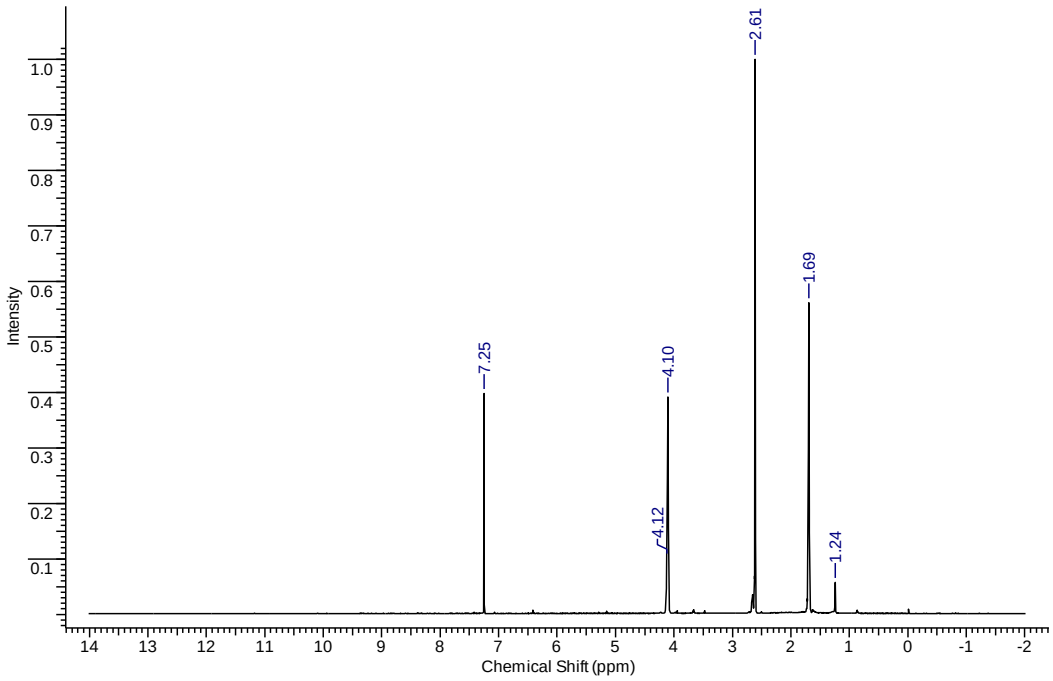


Figura IV. 11 - Espectro de H-RMN do produto de reação de referência.

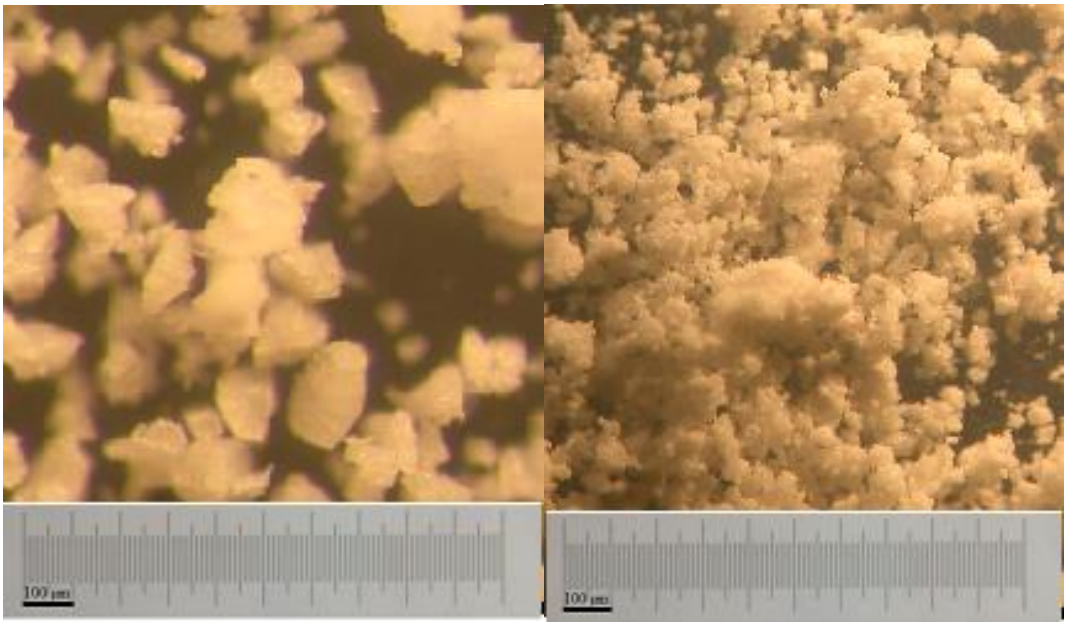


Figura IV. 12 - Foto do polímero produzido na reação de referência.

Com o conjunto de dados reportados, concluiu-se que nas condições da reação de referência, expostas na Tabela IV.3, foi possível produzir a resina PBS pelo processo de policondensação em meio heterogêneo, superando-se a barreira à transferência de massa do produto de condensação (água) e permitindo obter algumas vantagens do processo de polimerização em suspensão, como o controle adequado do calor de reação e a produção do polímero na forma de partículas. As caracterizações confirmaram esta afirmação,

sendo que nas análises de FTIR e RMN os picos observados foram os picos característicos da resina. As propriedades térmicas são também, características do PBS, quando comparadas às publicadas na literatura. A análise de DRX confirma a cristalinidade parcial da resina e a presença de um halo amorfo, que diferencia o produto do ácido succínico que é completamente cristalino. O TGA mostra que a resina possui uma temperatura de degradação completa em torno de 400 °C ao contrário dos reagentes que volatilizam abaixo de 200°C. Finalmente, as análises de GPC descartam a possibilidade de o produuto conter parafina visto que esta não é solúvel ao solvente utilizado e comprova a formação do polímero, visto que o ácido succínico interage com a coluna e o 1,4 butanodiol possui sinal distinto daquele observado para o produto.

IV.2 Estudo do processo

Após a comprovação da formação de partículas poliméricas por meio do processo de policondensação em suspensão proposto, a próxima etapa deste trabalho foi estudar o processo e os o efeitos que as variáveis operacionais do processo causam no material obtido. Em particular, foram avaliados:

- o efeito de variações de temperatura, tempo de reação e quantidade de agente de suspensão sobre o desempenho do processo e propriedades dos polímeros obtido;
- o efeito da adição de uma etapa de polimerização em estado sólido;
- a caracterização da evolução dinâmica de conversão.

A Tabela IV. 5 mostra as condições experimentais de referência aplicadas em todas as corridas analisadas a seguir.

Tabela IV. 5 - Condições experimentais usadas no estudo do processo.

CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS	**CARGA**
Meio de suspensão.	70 % m/m
Monômeros 1,4 Butanodiol e Ácido succínico.	30 % m/m
Fração molar.	1(OH):1(COOH)

IV.2.1 Efeito do tempo de reação.

IV.1.2.2 – PBS produzido por policondensação em suspensão com pré-polimerização.

Com o intuito de aumentar a velocidade da reação, produzir massas molares maiores e avaliar a influência nas características térmicas e morfológicas da resina, foram realizadas corridas com a adição de uma etapa de pré-polimerização. As reações PBS 5 e PBS 7 seguiram a receita padrão das reações PBS 1 e PBS 3, acrescidas de uma etapa inicial com aquecimento, conforme é apresentado na Tabela IV. 10. Após a realização das reações PBS 5 e PBS 7, os produtos foram caracterizados e os resultados foram comparados aos das reações PBS 1 e PBS 3.

Tabela IV. 10 - Receitas utilizadas para estudar a produção de PBS pelo processo de policondensação em suspensão com pré-polimerização.

Reação	**Etapa inicial com aquecimento**		**AS (g)**	**BDO (g)**	**Parafina (g)**	**Surfactante (ml)**	**Temperatura (ºC)**	**Tempo de reação (horas)**
	Tempo (minutos)	**Temperatura (ºC)**						
PBS1	-	-	11,8	9,0	45	0,5	160	6
PBS 3	-	-	11,8	9,0	45	0,5	160	8
PBS 5	**150**	**150**	**11,8**	**9,0**	**45**	**0,5**	**170**	**6**
PBS 7	**150**	**150**	**11,8**	**9,0**	**45**	**0,5**	**170**	**8**

Na Figura IV. 18 é possível visualizar os espectros de FTIR das amostras PBS 5 e PBS 7. Como esperado, não houve nenhuma mudança na estrutura por causa da pré-polimerização, ficando evidenciado que o processo é replicável e capaz de produzir a resina de PBS em diversas condições mantendo-se a mesma estrutura das amostras PBS 1 e PBS 3, como é ressaltado na Figura IV. 19.

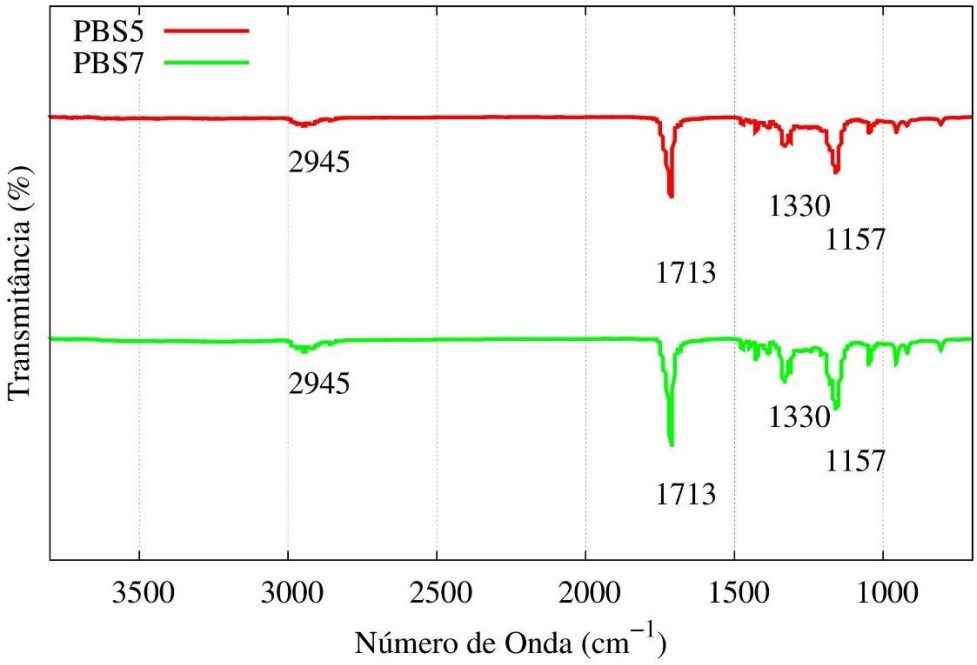


Figura IV. 18 - Espectros de FTIR das amostras PBS 5 e PBS 7.

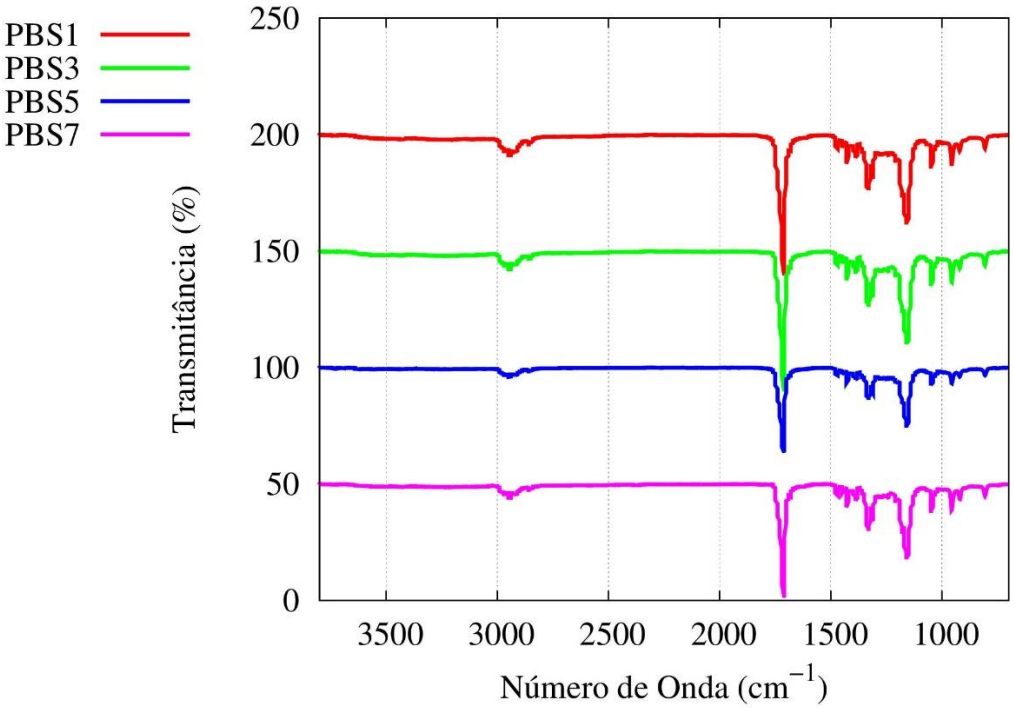


Figura IV. 19 - Espectros de FTIR das amostras PBS1, PBS 3, PBS 5 e PBS 7.

As propriedades térmicas apresentadas na Tabela IV. 11 mostram que amostras das resinas PBS 5 e PBS 7 apresentam temperaturas de fusão e cristalização maiores que das amostras de PBS 1 e PBS 3. Essas características influenciam no comportamento do material, já que temperaturas de fusão maiores geram materais com maior resistência térmica. Logo, pode-se concluir que a etapa de pré-polimerização pode ser vantanjosa do ponto de vista, do comportamento térmico do material. Mudanças das propriedades térmicas podem estar relacionadas a mudanças das massas molares médias ou de cristalinidades

Tabela IV. 11 - Propriedades térmicas das amostras, obtidas através de análises de DSC.

Amostras	Características térmicas			
	Tc(°C)	Tm (°C)	Tc(°C)	$\Delta H_m (J/g)$
PBS 1	76,89	104,93	62,25	74,37
PBS 3	72,86	102,62	58,24	74,12
PBS 5	83,96	112,03	69,17	91,24
PBS 7	83,87	111,76	67,58	90,43

Tabela IV. 12 - Cristalinidade dos produtos PBS5 e PBS7, avaliadas por DSC.

Amostra	**Xc (%) – DSC**
PBS 5	82,71
PBS 7	81,98

Em relação à estrutura cristalina, os difratogramas na Figura IV. 20 mostram que a resina PBS 5 é menos cristalina que a resina PBS 7, pois o halo amorfo da resina PBS5 é maior, assim como nas resinas PBS1 e PBS 3, conforme pode ser observado na Figura IV. 21. Entretanto, este resultado não é semelhante se for analisado por DSC (Tabela IV.12). De qualquer forma, o conjunto de informações relacionadas à cristalinadade da resina leva a concluir que a etapa de pré-polimerização aumenta a cristalinidade da resina, o que pode indicar mudanças das massas molares.

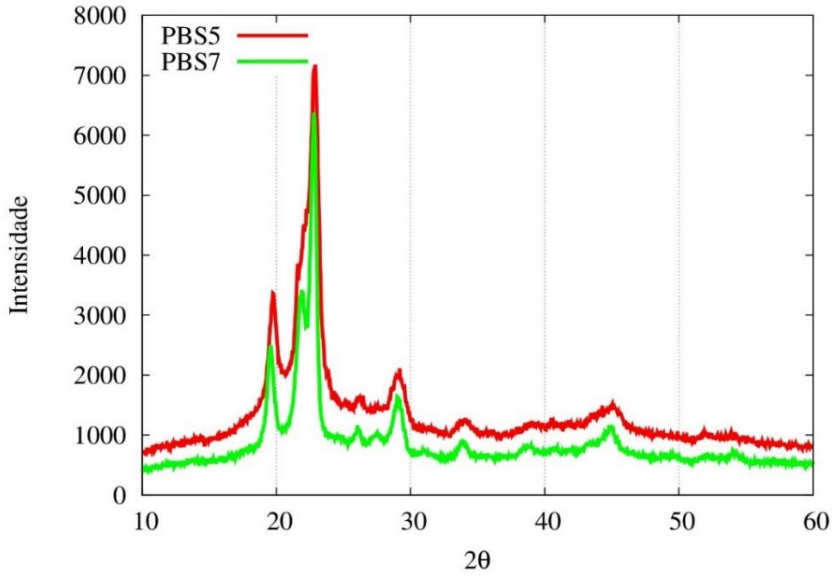


Figura IV. 20 - Difratograma de DRX das amostras das resinas PBS 5 e PBS 7.

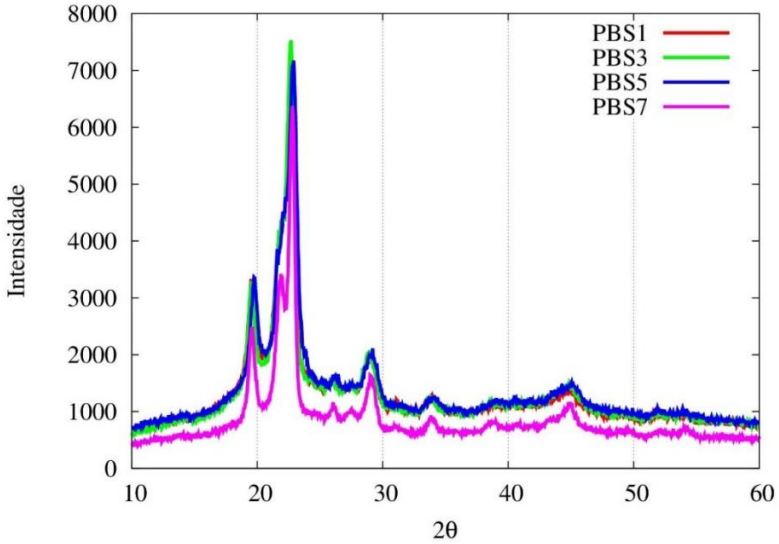


Figura IV. 21 - Difratograma de DRX de amostras das resinas PBS 1, PBS 3, PBS 5 e PBS 7.

Em relação à estabilidade térmica do polímero, foi observada uma mudança sutil, quando se compararam as curvas de TGA das amostras PBS5 e PBS7, mostradas na Figura IV. 22. Em relação à perda de massa, o fato de ocorrer ou não a etapa de pré-polimerização, mesmo com o aumento de tempo e temperatura da reação não influencia significativamente o comportamento do material, como pode ser visto na Figura IV. 23.

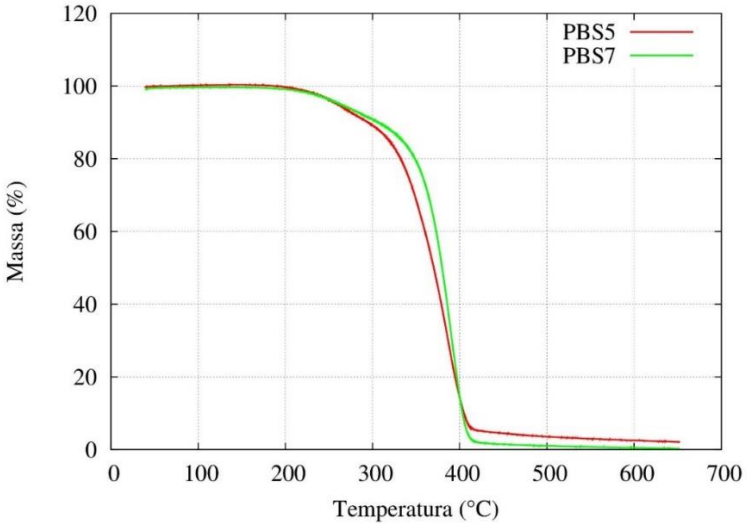


Figura IV. 22 - Análises de TGA das amostras PBS 5 e PBS 7.

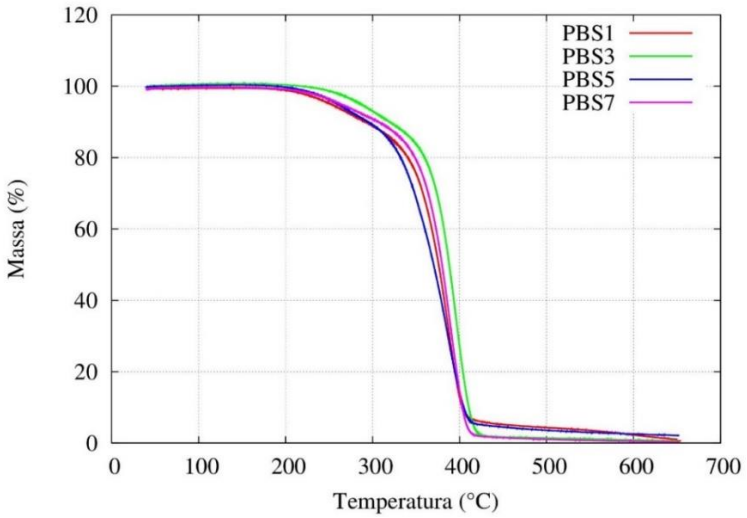


Figura IV. 23 - Análises de TGA das amostras PBS1, PBS 3, PBS5 e PBS 7.

Analisando a Tabela IV. 13 e a Figura IV. 24, é possível observar que a amostra PBS 5 manteve o tamanho médio de partícula das amostras PBS1 e PBS3 mostradas na Tabela IV. 9, mas que a amostra PBS 7 mostrou um aumento significativo dos tamanhos médios em torno de 35 %, com uma distribuição de tamanho de partícula mais homogênea. O aumento do tamanho médio de partículas na corrida PBS7 ocorre porque, com a realização da etapa de pré-polimerização, a solução que é dispersa no meio de suspensão apresenta maior viscosidade. Com o aumento de viscosidades, reduz-se a taxa de quebramento e produzem-se maiores tamanhos de partículas. Comparando-se as corridas PBS3 e PBS7 na Figura IV. 25, é possível concluir que a etapa de pré

polimerização e o aumento da temperatura permitem aumentar o tamanho médio das partículas produzidas. Este parâmetro é muito importante na polimerização em suspensão, visto que o principal objetivo do processo é a formação de resina na forma de partículas.

Tabela IV. 13 - Tamanho médio de partícula de amostras das resinas PBS 5 e PBS 7.

Amostra	Tamanho médio de partícula (µm)
PBS 5	79,75
PBS 7	108,09

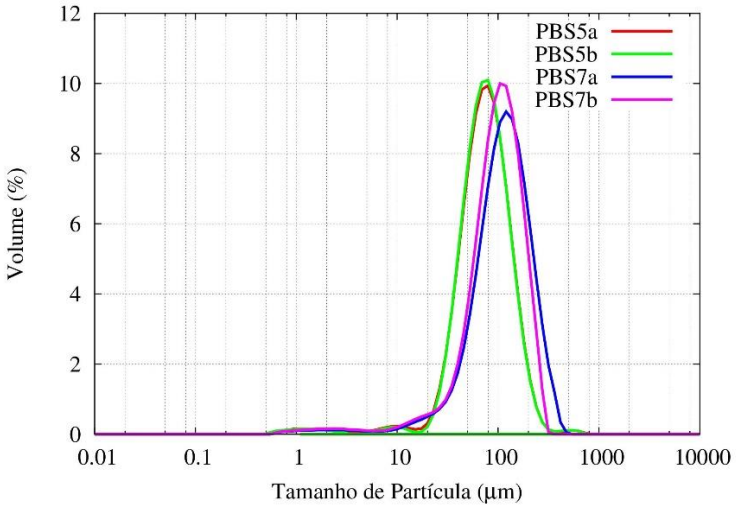


Figura IV. 24 - Distribuição de tamanho de partículas de amostras das resinas PBS5 e PBS7.

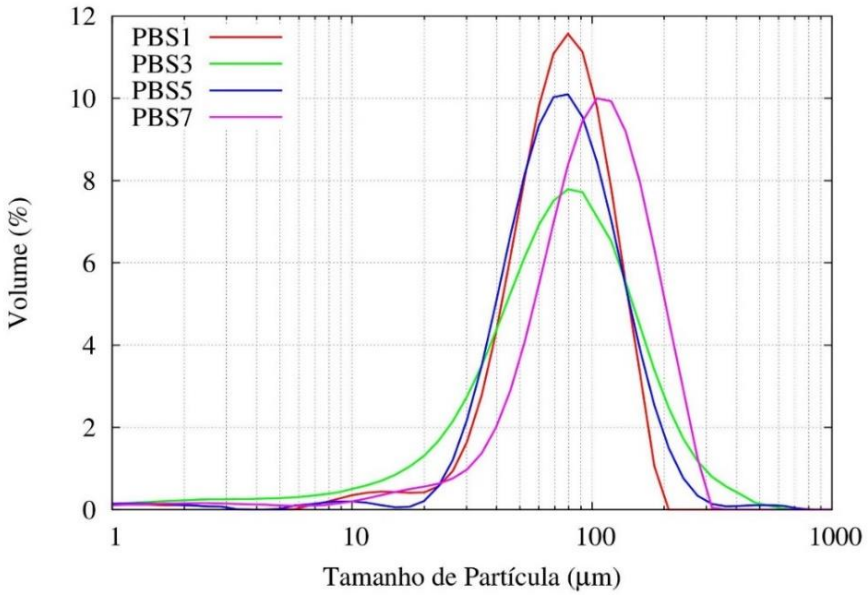


Figura IV. 25 - Distribuição de tamanho de partículas das amostras das resinas PBS1, PBS3, PBS5 e PBS7.

Em relação à distribuição das massas molares, é possível observar que amostras das resinas PBS5 e PBS7 possuem tamanhos médios de cadeias semelhantes. Como nas corridas PBS1 e PBS 3, ocorre um aumento sutil da massa molar com o aumento do tempo de reação, como pode ser observado na Figura IV. 26. Entretanto, um fato importante é observado ao analisar a Figura IV. 27, já que é possível comparar as corridas com e sem a etapa de pré-polimerização e observar que a pré-polimerização aumenta significativamente a distribuição de massas molares. Isso indica que a etapa de pré-polimerização pode ser muito importante para o processo e pode ilustrar a existência de resistências à transferência de massa na suspensão.

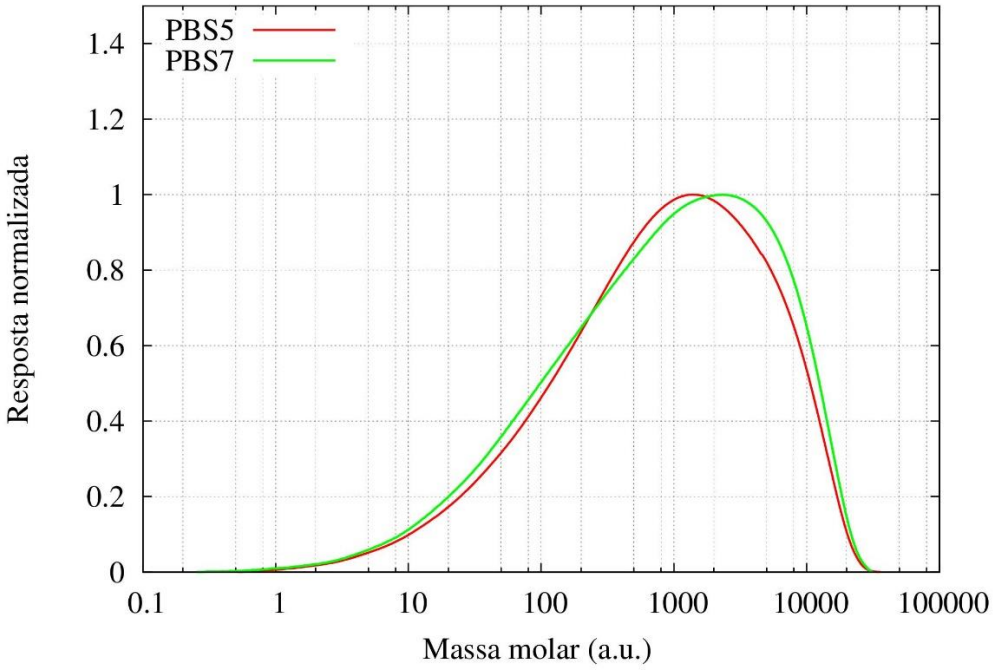


Figura IV. 26 - Distribuição de massas molares das amostras das resinas PBS5 e PBS7.

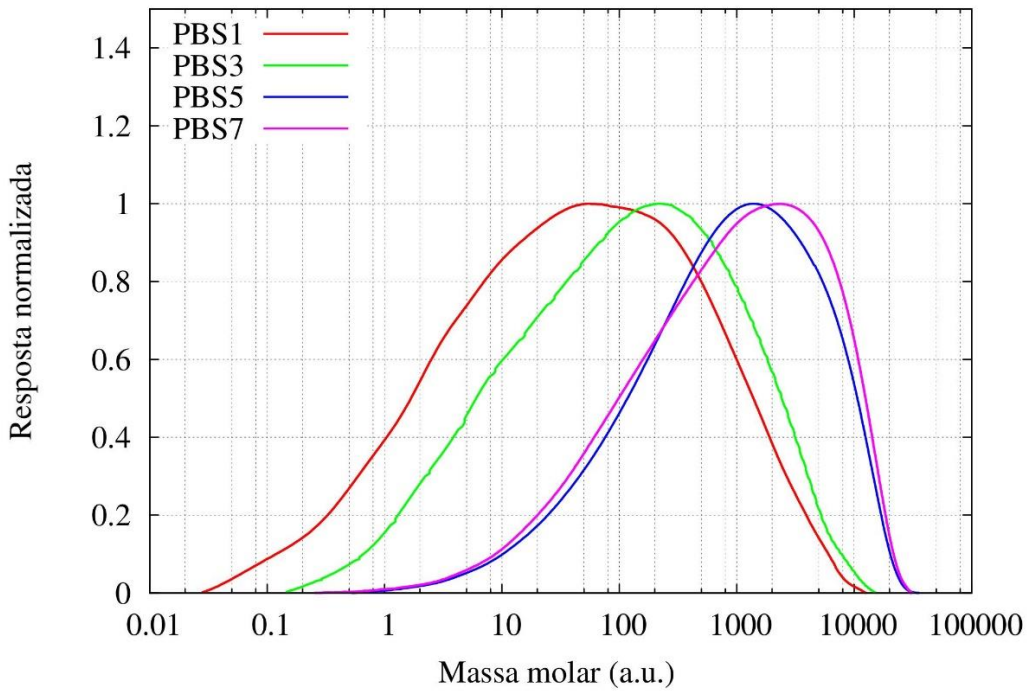


Figura IV. 27 - Distribuição de massas molares de amostras das resinas PBS1, PBS5 e PBS 7.

O conjunto de dados obtidos caracterizam o PBS produzido comparando processo de reação em suspensão com ou sem pré-polimerização, foi possível observar que ocorre o aumento das temperaturas de fusão e cristalização, o aumento da temperatura de fusão resulta em resina com maior resistência térmica. Foi observado também o aumento do tamanho médio da partícula, o aumento da cristalinidade e o aumento da distribuição de massas molares. Permitindo concluir que a realização da etapa de pré-polimerização é importante e vantajosa para o processo.

IV.1.2.3 – Estudo do PBS produzido por policondensação em suspensão com etapa de pré-polimerização e variando-se a concentração do agente surfactante

Após ser caracterizada a influência da etapa de pré-polimerização, foram realizados ensaios com diferentes concentrações de surfactante para avaliar a influência deste parâmetro sobre as caracteristicas do polimero obtido e, sobre o processo.

Antes de fazer o estudo com as diferentes concentrações de surfactantes, foram realizadas corridas a temperaturas mais altas. Ao aumentar a temperatura e o tempo de

reações, foi observado que a 190 °C com 0,5 ml de surfactante, a suspensão se desestabilizava e aglomerava. A aglomeração das particulas impede a saída da água, formando um gel. Este resultado requereu o aumento da quantidade de surfactante, como mostrado na Tabela IV. 14. As receitas mantiveram a mesma base dos ensaios anteriores, sendo alterada basicamente a concentração do surfactante.

Tabela IV. 14 - Receitas utilizadas para estudar o efeito da concentração de surfactante sobre a produção de PBS pelo processo de policondensação em suspensão com etapa de pré-polimerização.

Reação	**Etapa inicial com aquecimento**		**AS (g)**	**BDO (g)**	**Parafina (g)**	**Surfactante (ml)**	**Temperatura (ºC)**	**Tempo de reação (horas)**
	Tempo (minutos)	**Temperatura (ºC)**						
PBS1	-	-	11,8	9,0	45	0,5	160	6
PBS 3	-	-	11,8	9,0	45	0,5	160	8
PBS 5	150	150	11,8	9,0	45	0,5	170	7
PBS 7	150	150	11,8	9,0	45	0,5	170	10
PBS 8	**90**	**150**	**11,8**	**9,0**	**45**	**0,5**	**190**	**9**
PBS 10	**90**	**150**	**11,8**	**9,0**	**45**	**1,0**	**190**	**6**
PBS 11	**90**	**150**	**11,8**	**9,0**	**45**	**1,5**	**190**	**6**

O ensaio PBS8 foi realizado com o objetivo de aumentar a conversão e eventualmento reduzir o tempo de reação frente à saturação do sistema. Foi observado, no entanto, que a utilização de 0,5 ml do surfactante resultava em aglomeração após 9 horas de reação a 190 ºC, formando um gel. Este resultado mostrou que o aumento da temperatura pode não ser vantajoso, pois prejudica as características do material produzido e o processo. Ao contrário do que se espera em reações de policondensação, que normalmente são longas, os melhores resultados ocorrem na faixa de 6 a 8 horas de reação, mesmo que sem catalisador.

Observando o espectro de FTIR da Figura IV. 28, é possível comprovar que a reação PBS8 não produziu o produto desejado, visto que os picos não são característicos do PBS. A banda posicionada em torno de 3300 cm^{-1} indica a presença da –OH, no caso a água e o BDO não reagido da massa aglomerada. Esse efeito de temperatura está provavelmente associado a estabilidade da suspensão. As amostras PBS10 e PBS11, realizadas com um tempo de reação menor e maiores quantidades de surfactantes, formaram o produto desejado.

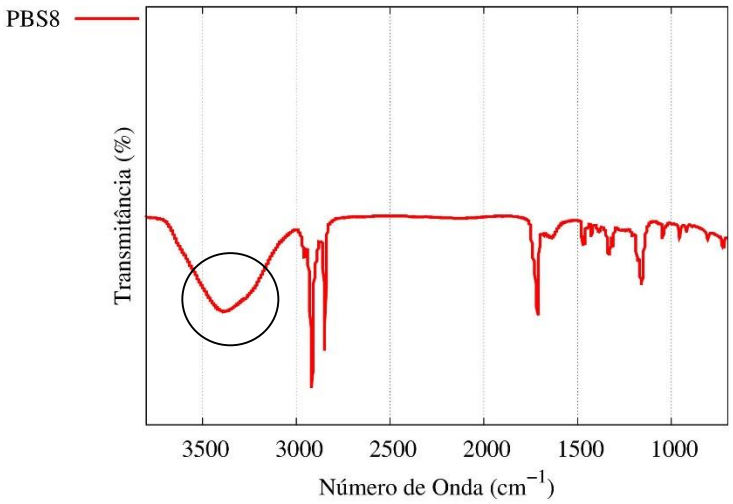


Figura IV. 28 - Espectro de FTIR das amostra reação PBS 8 .

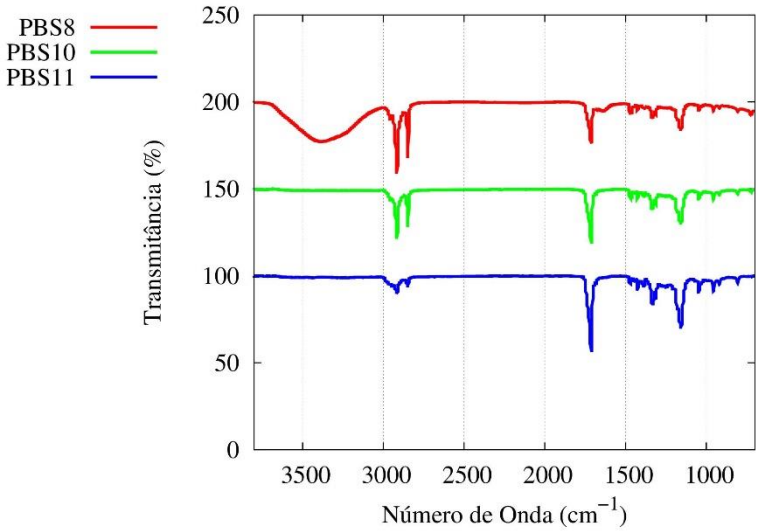


Figura IV. 29 - Espectros de FTIR de amostras das resinas PBS8, PBS10 e PBS11.

A Tabela IV. 14 apresenta as temperaturas características de fusão e as temperaturas características de cristalização das diferentes amostras. Observa-se na

Tabela IV. 15 que todas as propriedades térmicas não mudam significativamente com o aumento da concentração de surfactante na reação, como já poderia ser esperado. Os gráficos de DSC estão presentes no anexo, sendo possível obervar a existência de mais um ponto de fusão e de cristalização, esses pontos são referentes à parafina. A etapa de lavagem do polímero é a crítica pois, a existência desses picos indica falha no processo de purificação da resina.

Tabela IV. 15 - Propriedades térmicas de amostras das resinas PBS10 e PBS11, por DSC.

Amostras	Características térmicas		
	Tc(ºC)	Tm (°C)	Tc(°C)
PBS 10	82,00	107,55	63,26
PBS 11	81,36	108,40	65,17

Observando a Tabela IV. 16 e a Figura IV. 30 é possível observar que a amostra da resina PBS 10 resultou em tamanho médio de partícula superior à dos exemplos anteriores, o que é surpreendente, visto que foram utilizadas uma quantidades de surfactante superiores às das corridas anteriores. No entanto, as temperaturas foram também maiores, resultando em mudanças de estabilidade da suspensão. Quando amostras das resinas PBS10 e PBS11 são comparadas, observa-se redução do tamanhos com o aumento de concentração de surfactante, como esperado. O aumento da concentração de surfactante também torna a distribuição de tamanhos mais homogênea, como esperado.

Tabela IV. 16 - Tamanho médio de partícula das amostras PBS 10 e PBS 11.

Amostra	Tamanho médio de partícula (µm)
PBS 10	353,51
PBS 11	149,93

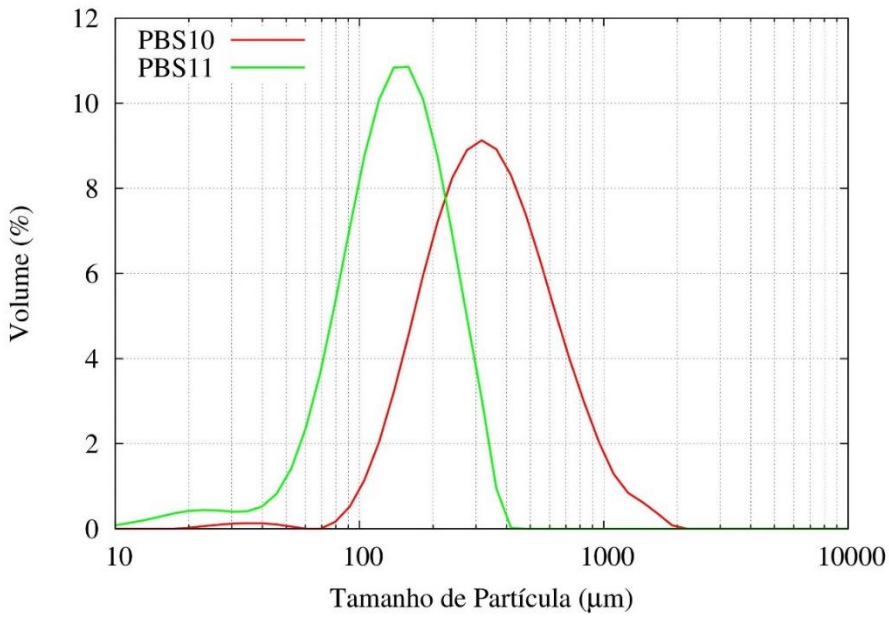


Figura IV. 30 - Distribuição de tamanhos de particulas deamostras das resinas PBS 10 e PBS 11.

A análise de GPC da Figura IV. 31 indica que a amostra da resina PBS 10 apresenta destruição de tamanho de cadeias semelhantes à da amostra da resina PBS 11, o que indica que o uso de surfactante não influencia a distribuição de massas molares, como esperado.

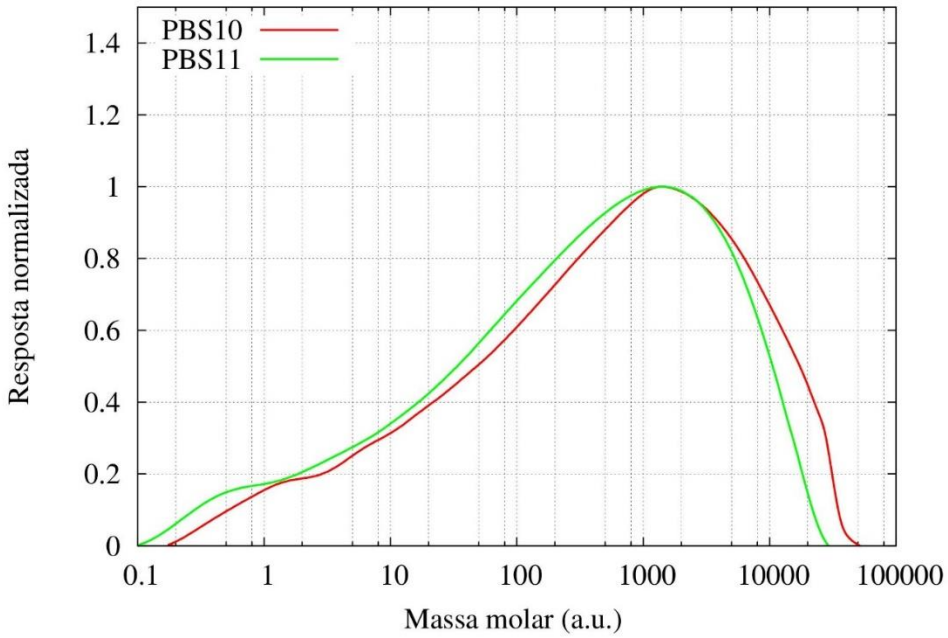


Figura IV. 31 - Distribuição das massas molares das amostras das resinas PBS10 e PBS11.

O conjunto de dados anteriores mostra que o aumento de temperatura afeta a estabilidade da suspensão e que o uso de 0,5 ml de surfactante desestabiliza a reação. Além disso, a variação da quantidade de surfactante influencia somente a distribuição de tamanho de partícula, sendo este menor quando se coloca mais surfactante, como já poderia ser esperado. As distribuições de massas molares e as propriedades térmicas não variaram significativamente com aumento da concentração de surfactante, como já poderia ser esperado.

IV.1.2.4 – Estudo do PBS produzido por policondensação em suspensão com etapa de pré-polimerização e na presença de catalisador.

Com o objetivo de aumentar a velocidade da reação, foram realizadas corridas com o uso de catalisador, óxido de magnésio, para avaliar a influência do catalisador sobre as propriedades do produto final e o processo. A Tabela IV. 17 resume as condições operacionais usadas.

Tabela IV. 17- Receitas utilizadas para o estudar o efeito do catalisador sobre a produção de PBS pelo processo de policondensação em suspensão com etapa de pré-polimerização das reações PBS 14, PBS 15, PBS 16 e PBS 17

Reação	Etapa inicial com aquecimento		Surfactante (ml)	Catalisador % (m/m)	Temperatura (ºC)	Tempo de reação (horas)
	Tempo (minutos)	Temperatura (ºC)				
PBS14	180	150	1,0	-	180	6
PBS15	180	150	1,0	-	190	6
PBS16	**180**	**150**	**1,0**	**0,1**	**180**	**6**
PBS17	**180**	**150**	**1,0**	**0,1**	**190**	**6**

A Figura IV. 32 apresenta os espectros de FTIR de amostras dos polímeros obtidos. As amostras preparadas com catalisador apresentaram o espectro característico do PBS, enquanto as amostras preparadas sem catalisador apresentaram um alongamento

nos picos localizados da região 2945 cm^{-1}, que são característicos da simetria e assimetria do grupo $–CH_2$-, presentes na cadeia principal do PBS, e indicativo de presença de parafina residual do processo. A Figura IV. 33 comprova esta evidência.

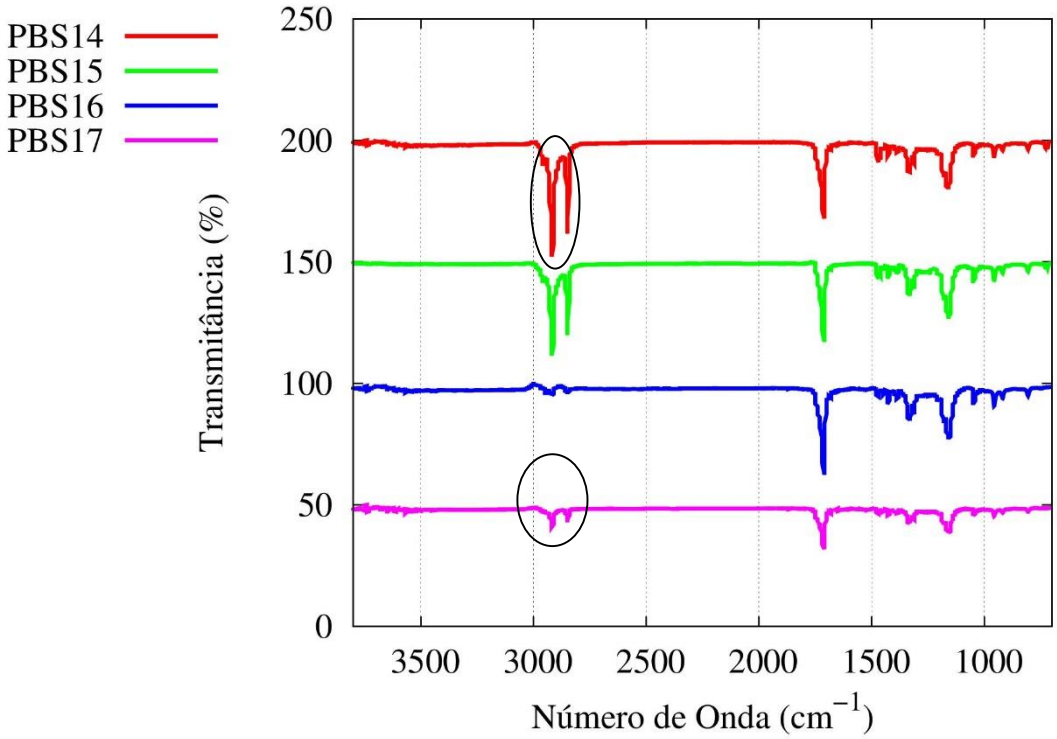


Figura IV. 32 - Espectros de FTIR de amostras das resinas de PBS 14, PBS 15, PBS 16 e PBS17.

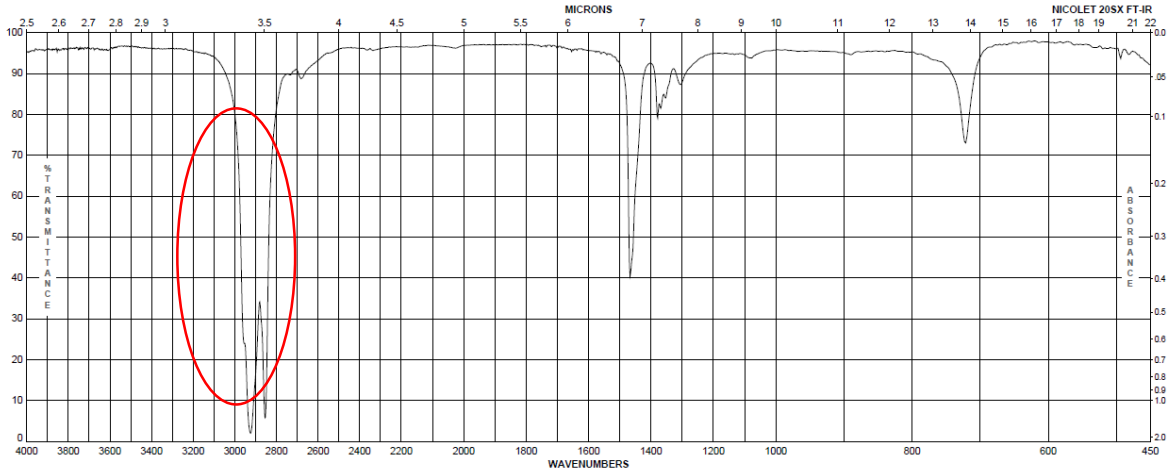


Figura IV. 33 – Espectro de FTIR da parafina fornecido pela Vetec/SigmaAldrich em http://www.sigmaaldrich.com/spectra/ftir/FTIR006397.PDF.

As análises de DSC mostram que o uso de catalisadores não interfere significativamente nas propriedades térmicas do material obtido. Conclui-se que todas as

corridas resultaram em conversões suficientemente elevadas, produzindo resinas de PBS com características semelhantes.

Tabela IV. 18 - Propriedades térmicas de amostras das resinas PBS14, PBS15, PBS16 e PBS17, obtidas através de análises de DSC.

Amostras		Características térmicas			
		Tc(°C)	Tm (°C)	Tc(°C)	$\Delta H_m (J/g)$
Sem catalisador	PBS 14	80,67	107,15	64,43	49,0449
	PBS 15	88,35	113,78	71,32	74,8836
Com catalisador	**PBS 16**	**84,68**	**112,87**	**69,54**	**88,3132**
	PBS 17	**85,10**	**110,06**	**68,31**	**75,8112**

Os valores de cristalinidade obtidos por DSC, presentes na Tabela IV. 19, variaram consideravelmente, principalmente na reação PBS 14, que apresentou cristalinidade abaixo da usual. Analisando a Figura IV. 34, todas as amostras apresentam halos amorfos semelhantes, embora a amostra PBS 14 apresente um pico distinto dos demais. Portanto, o uso do catalisador parece afetar o desempenho de resina, com mudanças da cristalinidade do material.

Tabela IV. 19 - Cristalinidade de amostras das resinas PBS14, PBS15, PBS16 e PBS17, avaliadas por DSC.

Amostra		Xc (%) – DSC
Sem catalisador	PBS 14	36,04887
	PBS 15	54,53817
Com catalisador	PBS 16	68,29465
	PBS 17	59,13364

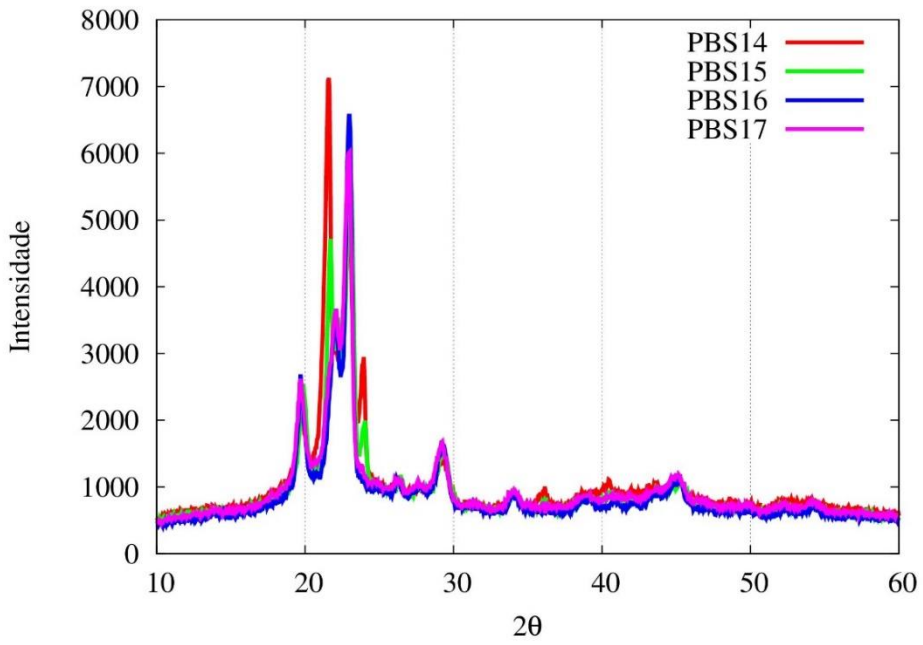


Figura IV. 34 - Difratograma de DRX de amostras das resinas do PBS 14, PBS 15, PBS 16 e PBS 17.

A Tabela IV. 20 e Figura IV. 35 apresentam dados relacionados aos tamanhos das partículas como função do uso do catalisador. A amostra da resina PBS 16 preparada com catalisador possui uma distribuição de tamanhos de partícula um pouco mais estreita que a amostra da resina PBS 14, preparada sem catalisador. As distribuições, no entanto, são similares, de maneira que a adição do catalisador não parece ter afetado significativamente o andamento de reação.

Tabela IV. 20 - Tamanho médio de partículas de amostras das resinas PBS 14 e PBS 16.

Amostra		Tamanho médio de partícula (µm)
Sem catalisador	PBS 14	218,98
Com catalisador	PBS 16	185,71

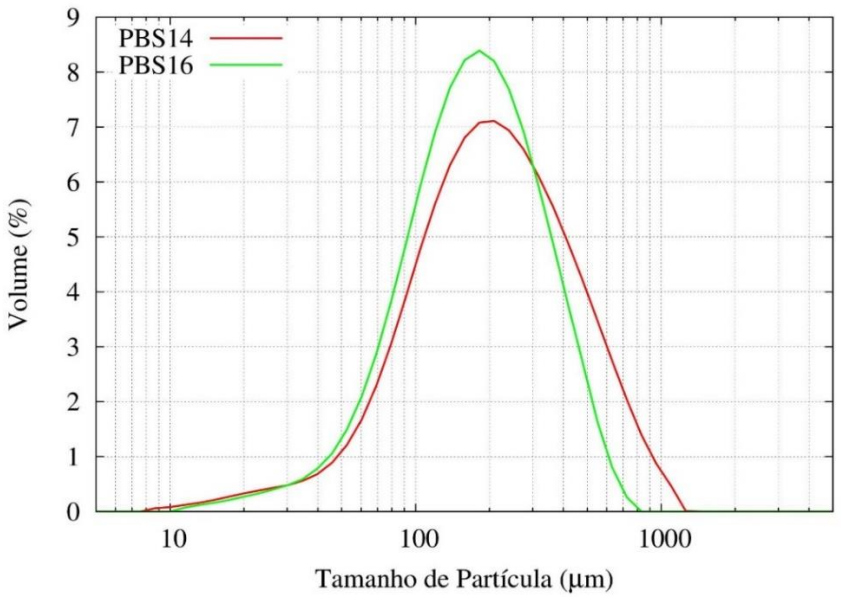


Figura IV. 35 – Distribuições de tamanhos de partículas de amostras das resinas PBS 14 e PBS 16.

Observando a Figura IV. 36 e comparando as curvas PBS14 com PBS16 e PBS15 com PBS17, é possível concluir que o uso do catalisador não influencia as distribuições de massas molares de forma apreciável. É possível observar, contudo, que o aumento da temperatura permite a formação de cadeias maiores, sendo possível concluir que a temperatura atua como melhor agente para o aumento da velocidade da reação do que a adição do catalisador.

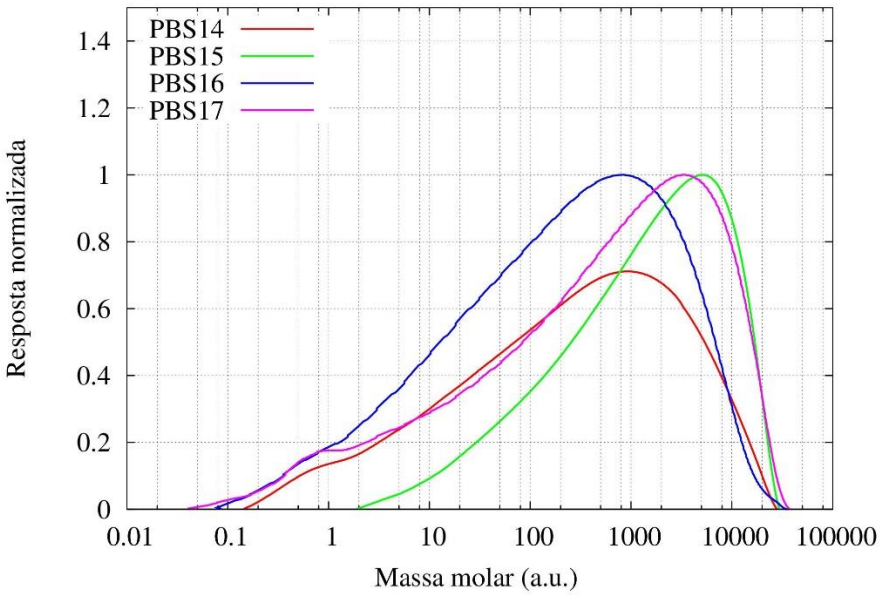


Figura IV. 36 - Distribuição de massas molares de amostras das resinas PBS 14, PBS 15, PBS 16, PBS 17.

Os dados apresentados nesta seção permitem concluir que o uso do catalisador não interfere significativamente nas propriedades térmicas da resina produzida, mas que afeta o grau de cristalinidade da resina. Isso talvez indique que o catalisador de MgO atue como agente nucleante. A influência de adição de catalisador sobre as distribuições de massas molares e de tamanhos de partícula é pouco importante e muito menos significativa que a influência de temperatura de reação.

IV.1.2.5 – Estudo da conversão.

Este estudo foi feito com o objetivo de quantificar a conversão de monômero obtida ao longo do processo, já que os estudos realizados nas etapas anteriores confirmam o fato de que é produzida a resina de PBS com alta massa molar.

Quantificar o condensado obtido constituiu um desafio grande em relação ao procedimento operacional, pois era produzida uma quantidade de condensado muito pequena. Para a conversão de 100 % seriam produzidas 3,6 g de condensado. Foram estadas quatro formas de reter o condensado. Na primeira, foi utilizado um condensador reto acoplado a um coletor, em que só foi possível quantificar 0,5 ml de água e em que era possível observar as gotas de condensado presas na parede do condensador. Na segunda, foi utilizada uma peneira molecular, não sendo obtido sucesso por que a peneira saturava nas primeiras horas de reação. Apesar disso, a peneira foi usada na etapa de pré-polimerização. Na terceira, foi feito o uso de um condensador reto menor, mas este também não resultou em sucesso, pois parte do condesado ficava preso na parede. Na quarta, foi usado um trap imerso em nitrogênio líquido, sendo a quantidade de condensado acompanhada por meio da pesagem do sistema em um intervalo de tempo regular e calculando a quantidade de condensado por diferença de massa. Este foi o sistema que permitiu a caracterização de conversão com o menor erro experimental.

Definida a utilização do trap para a coleta do condensado, foram conduzidos três experimentos nas principais condições de reação, a fim de verificar a curva dinâmica de conversão obtida em cada experimento e compará-los, conforme mostrado na Tabela IV. 21.

Tabela IV. 21 - Reações realizadas para quantificar a conversão**.**

Corrida	**Tipo**
PBS 18	Padrão (Sem pré-polimerização e sem catalisador)
PBS19	Com pré-polimerização
PBS20	Com pré-polimerização e uso de catalisador

As corridas PBS19 e PBS20 foram conduzidas com a etapa de pré-polimerização e tiveram a quantidade de condensado quantificada por peneira molecular na etapa inicial. Os resultados das conversões iniciais são observados na Tabela IV. 22, sendo possível concluir que o uso do catalisador acelera a reação na primeira etapa. Portanto, a influência do catalisador não pode ser observada antes porque as conversões já eram elevadas. Entretanto, o uso do catalisador pode não ser necessário, pois a reação atinge conversão próxima a máxima em um tempo de 6 horas. A conversão de 15 % na primeira etapa da reação PBS20 justifica o fato da reação conduzida com o catalisador apresentar uma conversão parcial menor na segunda etapa, como observado na Figura IV. **37**. Considerando o erro do experimento e com base nos resultados anteriores, é possível afirmar que a produção da resina PBS em suspensão produz uma resina com alta conversão, com condições reacionais de tempo e temperatura mais brandas que no processo realizado atualmente em massa.

Tabela IV. 22 - Conversão das reações PBS 18, PBS 19 e PBS 20.

Reação	1° etapa		2° etapa		Conversão Total
	Pré-polimerização Tempo(horas)	Conversão	Tempo(horas) de reação	Conversão	
PBS 18	-	-	06:30	88,61%	**88,61%**
PBS 19	1	4%		94,72%	**98,72%**
PBS 20	1	15%		79,17%	**94,17%**

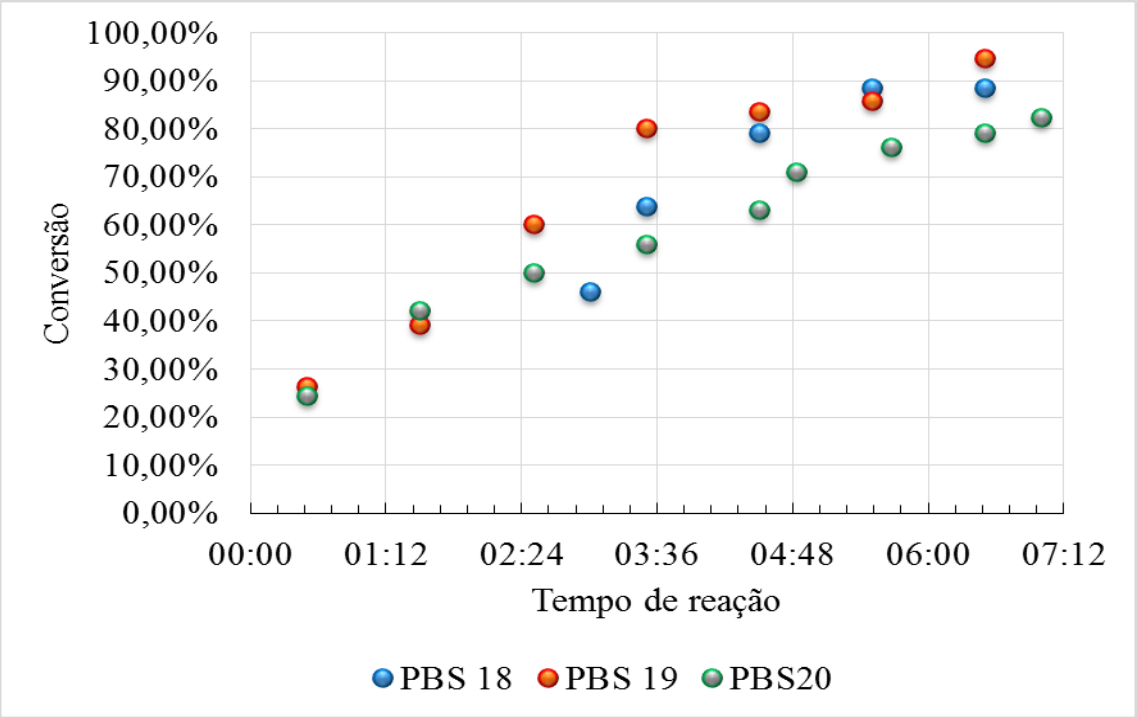


Figura IV. 37- Gráfico da conversão parcial na segunda etapa nas reações PBS18, PBS19 e PBS20.

Assim como no inicio do desenvolvimento desse trabalho em que o condensado inicial foi analisado, os condensados das corridas PBS 18, PBS 19 e PBS 20 foram analisados por CG (Figura IV. 38) em uma relação de 20% de propanol e 80% de condensado. Novamente foi observado apenas o pico do propanol, reafirmando que o condensado é água, pois a água não é detectada no gráfico de CG.

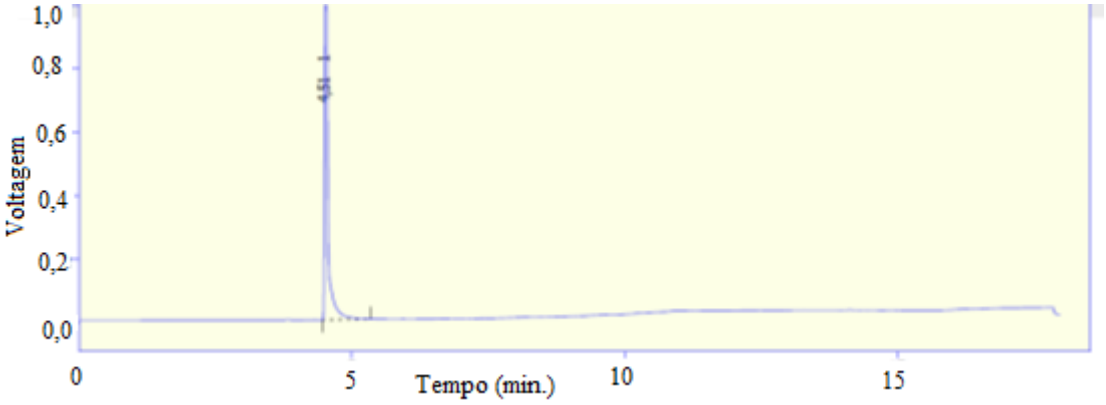


Figura IV. 38 - Gráfico de CG do condensado nas reações PBS18,PBS19 e PBS20.

IV.1.2.6 – Polimerizações em estado sólido

A reação de polimerização no estado sólido é feita a uma temperatura entre a temperatura de transição vítrea e a temperatura de fusão. Ela é utilizada para a produção do polímero com alta massa molar (ROMÃO, SPINACÉ e PAOLI, 2009). A corrida PBS 21 foi realizada com a mesma receita de corrida PBS 16. Ao fim da reação, parte do produto foi levado à estufa a vácuo a uma temperatura de 85 °C por 6 horas, gerando o produto PBS22. Ao comparar os resultados do GPC (Figura IV. **39**) de amostras das resinas PBS21 e PBS22 (polimerizada em estado sólido), observa-se que não houve aumento da massa molar. Isso indica que as taxas de reação são muito lentas nas temperaturas em que o polímero é sólido, além de refletir as altas conversões alcançadas nas policondensações em suspensão. Isso mostra que as estratégias de operação devem considerar e privilegiar as reações em estado fundido.

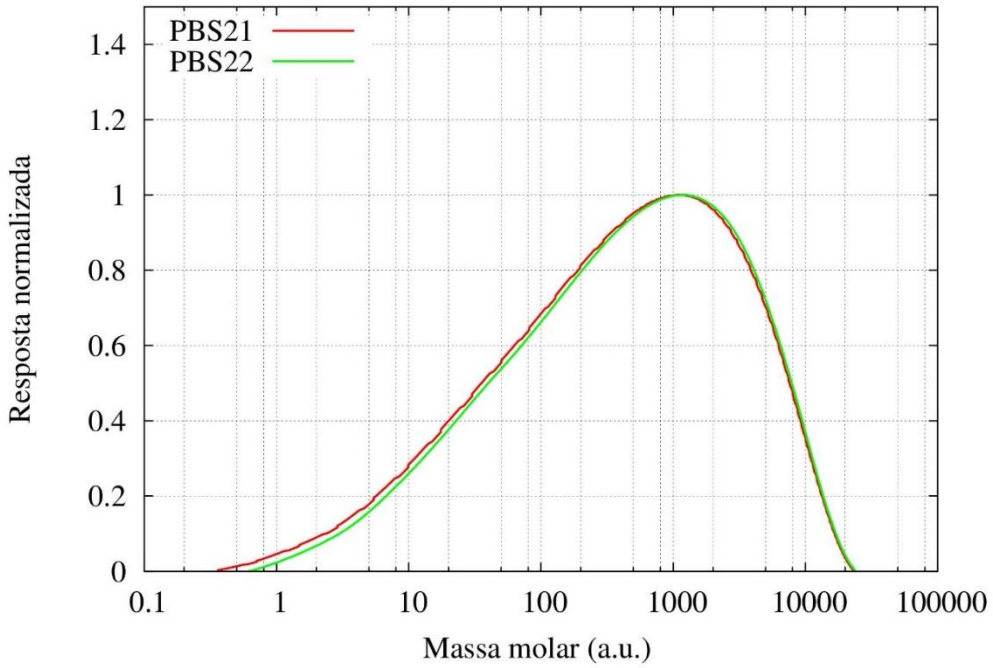


Figura IV. 39 - Distribuição de massas molares de amostras das resinas PBS21 e PBS22.

A realização da etapa de polimerização em estado sólido, sugere que o aumento da massa molar, se quer a condução de reação com excesso do monômero álcool, com posterior condução de etapa de transesterificação a vácuo, para remoção do BDO produzido como subproduto.

Capítulo V

Conclusão e Sugestões de Trabalhos Futuros

5.1 - Conclusão

Os resultados expostos na presente dissertação comprovam que o processo de policondensação em suspensão proposto foi capaz de formar partículas de PBS em um meio heterogêneo, superando a barreira à transferência de massa do produto de condensação (água), permitindo obter vantagens do processo de polimerização em suspensão, como controle do calor de reação e a produção do polímero em partículas.

As várias caracterizações realizadas confirmaram a produção do PBS, como as análises de FTIR e RMN, que identificaram os picos característicos da resina. As propriedades térmicas do produto obtido foram também os valores característicos reportados na literatura. A análise de DRX confirmou a cristalinidade elevada da resina e a presença de um halo amorfo, que diferencia o produto do ácido succínico, que é completamente cristalino. O TGA mostrou que a resina possui faixa de temperatura de degradação de 200 a 400 °C. As análises de GPC não foram afetadas pela parafina, visto que esta não é solúvel no solvente utilizado nas análises, comprovando a formação do produto.

Em relação ao tempo de reação, foi possível concluir que o aumento do tempo de reação acima de 6 horas não influencia significativamente as características térmicas e morfológicas do material, embora ocorra um aumento sutil na massa molar. Isso indica que a reação se processa de forma relativamente rápida nas condições do processo, o que é pouco comum em policondensações.

Com a adição de uma etapa de pré-polimerização, foi possível observar que ocorre o aumento das temperaturas de fusão e cristalização da resina. O aumento da temperatura de fusão, confere à resina maior resistência térmica. A etapa de pré-polimerização causa também o aumento do tamanho médio da partícula, o aumento da cristalinidade e o aumento da massa molar média, permitindo concluir que a realização da etapa de pré-polimerização é importante e vantajosa para o processo.

O aumento da temperatura causa mudança de estabilidade de suspensão, de maneira que o uso de 0,5 ml de surfactante a 190 °C desestabiliza o sistema após 9 horas de reação. A variação da quantidade de surfactante permite a estabilização do meio, influenciando, somente a distribuição de tamanhos de partícula, que é deslocada para valores menores quando se coloca mais surfactante.

O uso do catalisador não afeta significativamente as propriedades da resina produzida, quando as reações são conduzidas por 6 horas. Isso ocorre porque as conversões já são muito elevadas nessas condições.

O acompanhamento das conversões mostrou que as conversões superaram 90% em um tempo de 6 horas, mesmo quando não se usa o catalisador, reforçado uma vantagem muito importante, já que o processo de policondensação tradicional é extremamente longo. A taxa média de reação é de cerca de 15% de conversão por hora a 190 °C e varia pouco com a adição de catalisador de Sb_2O_5.

A realização da etapa de polimerização em estado sólido mostrou que essa operação não é efetiva para a polimerização do PBS. Isso permite concluir que o aumento da massa molar, deve ser obtido por transesterificação em fase fundida.

5.2 – Sugestões e trabalhos futuros.

Diante dos resultados obtidos, pode-se apresentar uma longa série de sugestões para trabalhos futuros. Por exemplo, sugere-se o desenvolvimento de técnicas de GPC que permitam a análise quantitativa das massas molares de resinas. Isso é importante por que com resultados quantitativos de massas molares é possível realizar um estudo mais específicos em relação as propriedades do material obtido.

Sugere-se também a condução de testes de transesterificação numa terceira etapa de reação (depois de pré-polimerização e de esterificação direta, para aumento das massas molares. Isso é importante por que com massas molares maiores melhores serão as propriedades mecânicas do material produzido como resistência à tração.

Sugere-se ainda que o processo de policondensação em suspensão seja adaptada a outras resinas, Isso é importante por que as resinas de policondensação possuem vasta aplicabilidade e, porque eliminar a etapa de extrusão diminuiria os custos de produção.

Capítulo VI

Referências Bibliográficas

ABIPLAST. **Perfil 2012 - Indústria brasileira de transformação de material plástico.** Associação Brasileira da Indústria do Plástico. São Paulo, p. 44. 2012.

ADAMOPOULOU, E. **Poly(butylene succinate): A promising biopolymer**. Department of Industrial management and technology. Athens. 2012. Tese de Mestrado.

ARSHADY, R.; GEORGE, M. H. Suspension, dispersion and interfacial polycondensation. **Polymer Engineering and Science**, v. 33, p. 14, 1993.

BECHTHOLD, et al. Succinic Acid: A New Platform Chemical for Biobased Polymers from Renewable Resources. **Chemical Engineering & technology**, v. 31, n. 5, p. 647-654, 2008.

BESTETI, M. D. **Produção e caracterização de partículas casca-núcleo obtidas pela polimerização simultânea em suspensãoe emulsão.** Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2009. Dissertação de Mestrado.

BILLMEYER, F. W. **Textbook of Polymer Science**. 2ª. ed. Nova York: John Wiley&Sons, 1971.

CALABIA, B. P. et al. "Biodegradable poly(butylene succinate) composites reinforced bt cotton fiber with silane coupling agent. **Polymers**, v. 5, p. 128-141, 2013.

CANEVAROLO, S. V. J. **Ciência dos Polímeros**. 2º. ed. São Carlos: Artliber, 2006.

FISCH, A. G. **"Modelagem da cinética de polimerização em lama de eteno"**. Universidade Fedetal do Rio Grande do Sula. Porto Alegre. 2004. Dissertação de Mestrado.

FUJIMAKI, T. "Processability and properties of aliphatic polyesters, "BIONELLE", synthesis by polycondensation reaction". **Polymer degradation and stability**, v. 59, p. 209-214, 1998.

GHANBARZADEH, B.; ALMASI, H. Biodegradable Polymers. In: **Biodegradation - Life of Science**. Dr. Rolando Chamy. ed. [S.l.]: InTech, 2013. p. 141-185. Disponivel em: <http://www.intechopen.com/books/biodegradation-life-of-science/biodegradable-polymers>.

GUILIANO, M. et al. Applications of diamond crystal ATR FTIR spectroscopy to the characterization of ambers. **Spectrochimica Acta**, v. 67, p. 1407-1411, 2007.

HILL, I. R.; LEVIN, I. W. Vibrational spectra and carbon-hydrogen streching mode assignments for a series os n-alkyl carboxylic acids. **The Journal of chemical physics**, v. 70, n. 2, p. 842-851, 1979.

JACQUEL, N. et al. Synthesis and properties of poly(butylene succinate): Efficiency of different transesterification catalysts. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 49, p. 5301-5312, 2011.

KHALIL, H. P. S. ; BHAT, ; YUSRA, A. F. I. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 963-979, 2012.

LESEK, F.; KHROMEGEK, R. Some problems of polycondensation in suspension. **Journal of polymer science**, v. 52, p. 251-256, 1961.

LI, G. et al. Rheological properties and foam preparation of biodegradable poly(butylene succinate). **Journal Applied Polymer Science**, v. 127, p. 3586-3594, 2013.

LIM, J. et al. Effect of isocyanate-modified fumed silica on the properties of poly(butylene succinate) nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 107, p. 3598-3608, 2008.

LIM, S.-K. et al. Preparation and characterization of biodegradable poly(butylene succinate)(pbs) foams. **Macromolecular Research**, v. 16, p. 218-223, 208.

MACHADO, F.; LIMA, E. ; PINTO, C. Uma Revisão Sobre os Processos de Polimerização. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 2 , p. 166-179, 2007.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2ª. ed. São Paulo: Blücher, 1999.

MELO, C. K. **"Reciclagem de materiais poliméricos por incorporação insitu na polimerização em suspensão do estireno.** Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2009. Dissertação de Mestrado.

MENDHAM, J. et al. **Análise química quantitativa**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2002.

ODIAN, G. **Principles of Polymerization**. 4ª. ed. Nova York: John Wiley&Sons, 2004.

OMIDIAN, H.; ZOHURIAAN-MEHR, M. J.; BOUHENDI, H. "Polymerization of sodium acrylate in inverse-suspension stabilized by sorbitan fatty esters. **European Polymer Journal**, v. 39, p. 1013-1018, 2003.

PHUA, Y. J.; CHOW, W. S.; MOHD ISHAK, Z. A. Mechanical properties and stucture development in poly(butylene succinate)/organo-montmorillonite nanocomposites under unaxial cold rolling. **eXPRESS Polymer Letters**, v. 5, n. 2, p. 93-103, 2011.

PHUA, Y. J.; CHOW, W. S.; MOHD ISHAK, Z. A. "Reactive processing of maleic anhydride-grafted poly(butylene succinate) and the compatibilizing effect on

poly(butylene succinate) nanocomposites. **eXPRESS Polymer Letters**, v. 7, n. 4, p. 340-354, 2013.

PRADELLA , G. D. C. **Biopolímeros e Intermediários Químicos**. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. São Paulo, p. 119. 2006.

QIA, Z. et al. Synthesis and characterizations of attapulgite reinforced branched poly(butylene succinate) nanocomposites. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 436 , p. 26-33, 2013.

RIZZARELLI , ; CARROCCIO, S. Modern mass spectrometry in the characterization and degradation of biodegradable polymers. **Analytica Chimica Acta**, v. 808 , p. 18– 43, 2014.

RODRIGUEZ, F. **Principles of polymer science**. 5ª. ed. Nova York: Taylor&Francis Group, 2003.

ROMÃO, ; SPINACÉ, A. S.; PAOLI, M. A. D. Poli(tereftalato de etileno), pet: uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n. 2, p. 121-132, 2009.

SANTOS JR, J. G. F. **"Monitoramento e controle dos tamanhos de particulas em polimerizações em suspensão do MMA usando NIRS.** Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2012. Tese de doutorado.

SILVA, F. M. **"Estudos sobre a produção de resinas poliolefínicas: prepolimerização e síntese de copolímeros de propeno/1-buteno"**. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2006. Tese de Doutorado.

SONG, C.; YOSHII, ; KUME, T. Radiation crosslinking of biodegradable poly(butylene succinate at high temperature. **Journal of Macromolecular Science: Pure & Applied Chemistry**, v. 9, p. 961–971 , 2001.

WAN, T.; DU, T.; LIAO, S. Biodegradable poly (butylene succinate-co-cyclohexanedimethylene succinate): synthesis, crystallization, morphology, and rheology. **Journal Applied Polymer Science**, v. 131, p. 40103, 2014.

WANG, ; GUO, B.; LI, R. Synthesis, Characterization, and Properties of Long-Chain Branched Poly(butylene succinate). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 124, p. 1271–1280, 2012.

WANG, et al. Synthesis and characterizations of branched poly(butylene succinate) copolymers with 1,2-octanediol segments. **Journal Applied Polymer Science**, v. 117, p. 2538-2544, 2010.

XU , J.; GUO, B.-H. Poly(butylene succinate) and its copolymers: Research, development and industrialization. **Biotechnology Journal**, v. 5, p. 1149-1163, 2010.

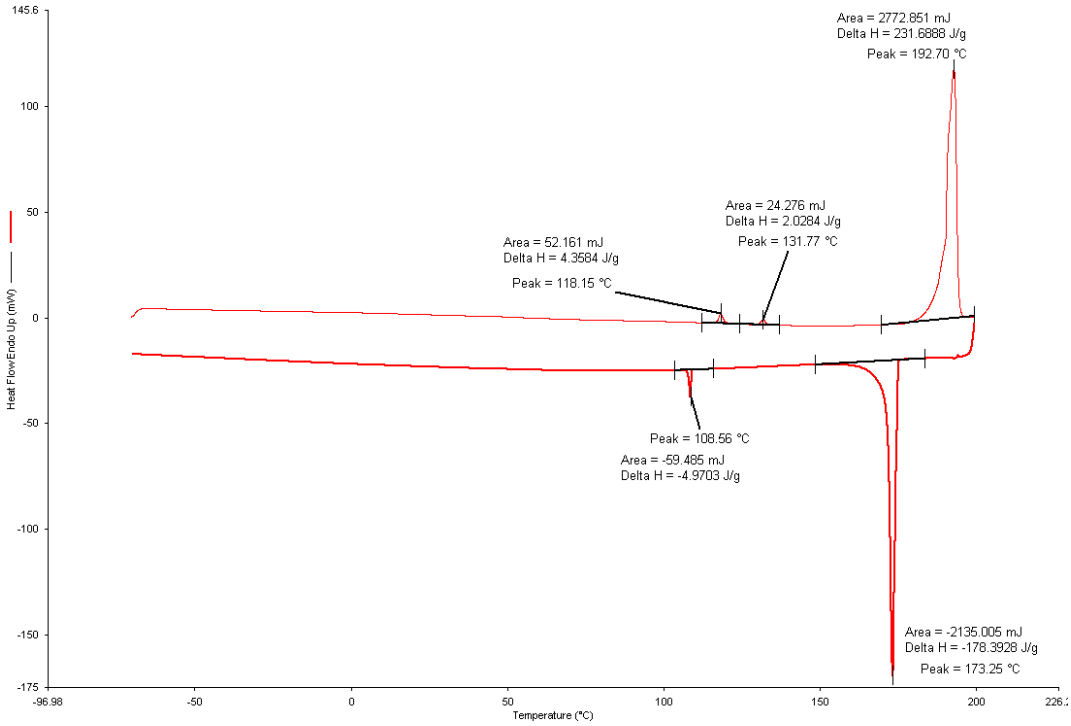
YANG, et al. Improved thermal and mechanical properties of poly(butylene succinate) by polymer blending with a thermotropic liquid crystalline polyester. **Journal Applied Polymer Science**, v. 131, p. 39952, 2014.

ZEEN, M. V. D. Biodegradability of Polymers - Mechanisms and evaluation methods. In: BASTIOLI, C. **Handbook og biodegradable polymers**. [S.l.]: Rapra technology, 2005.

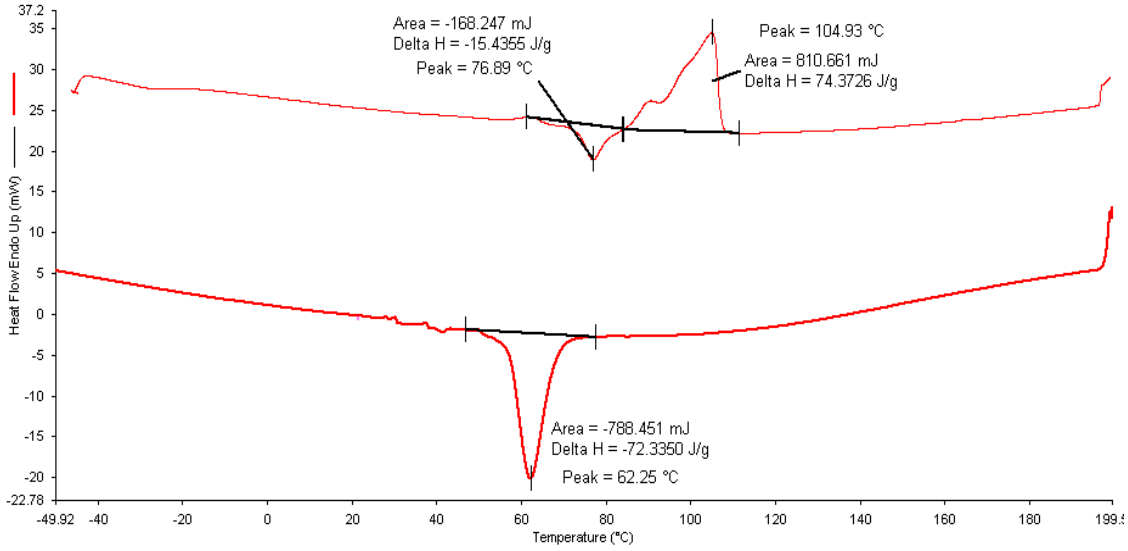
ZHANG, Y. et al. Effect of Processing Conditions on Poly(butylene succinate) Foam Materials. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 126, p. 756–761 , 2012.

Capítulo VII

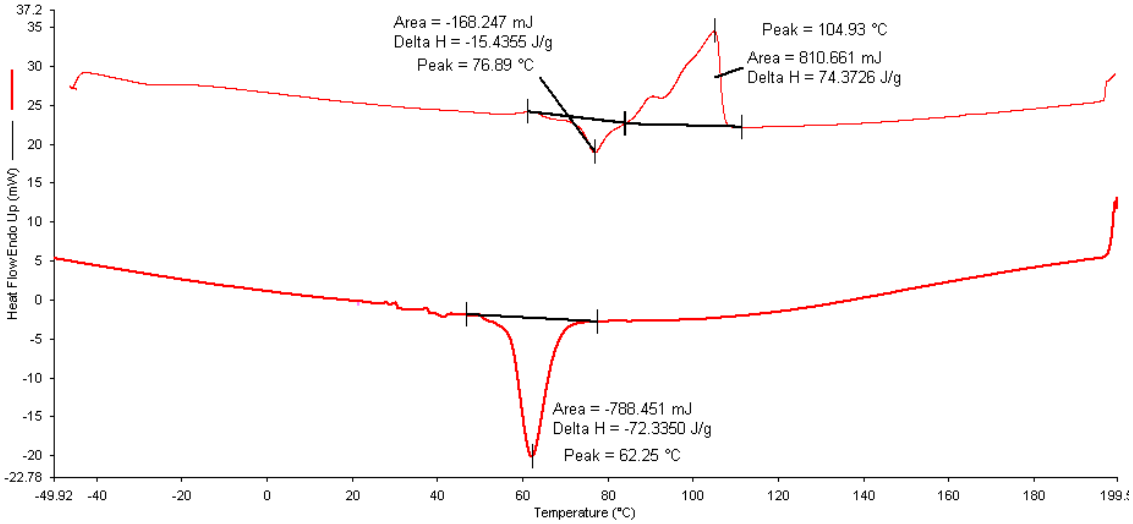
Anexo



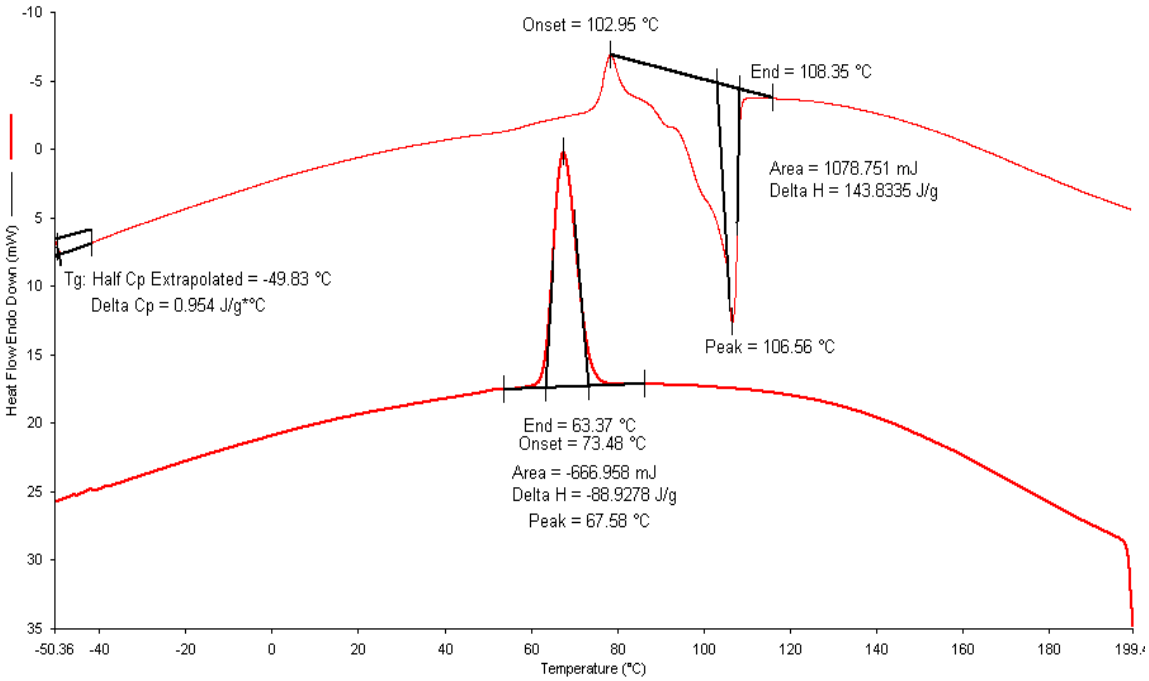
Anexo 1 Gráfico de DSC do monômero (ácido succínico).



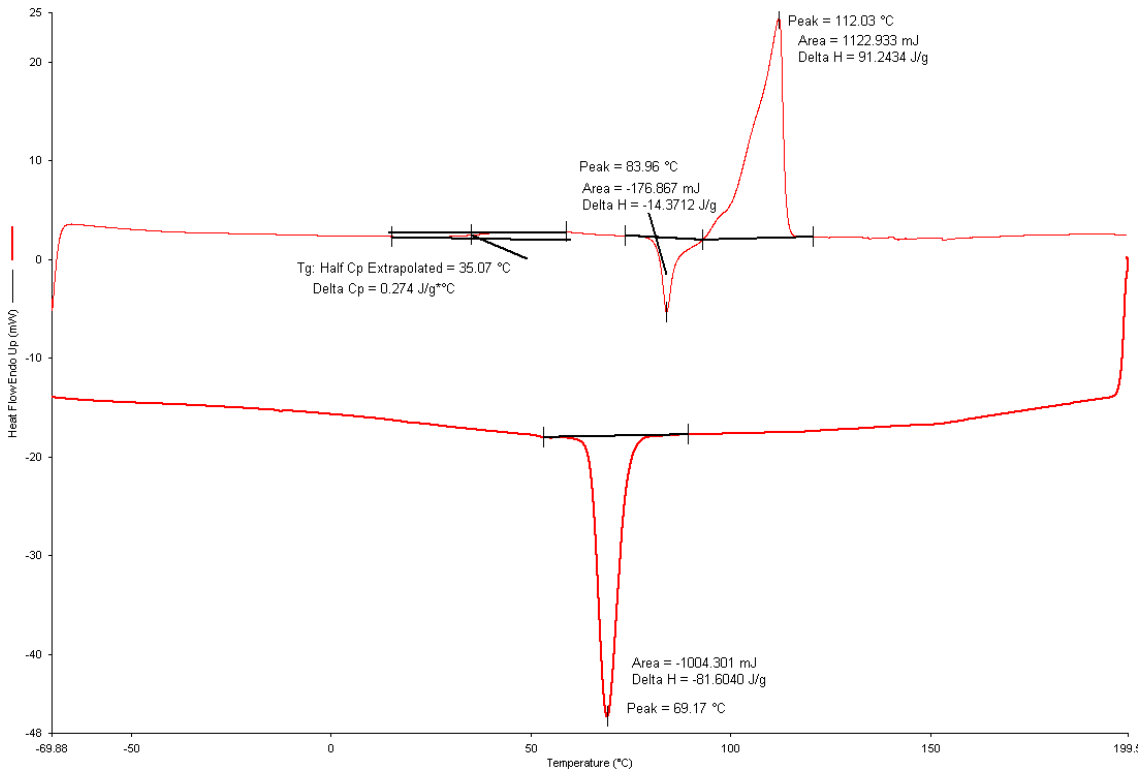
Anexo 2 Gráfico de DSC do poli(succinato de butileno)



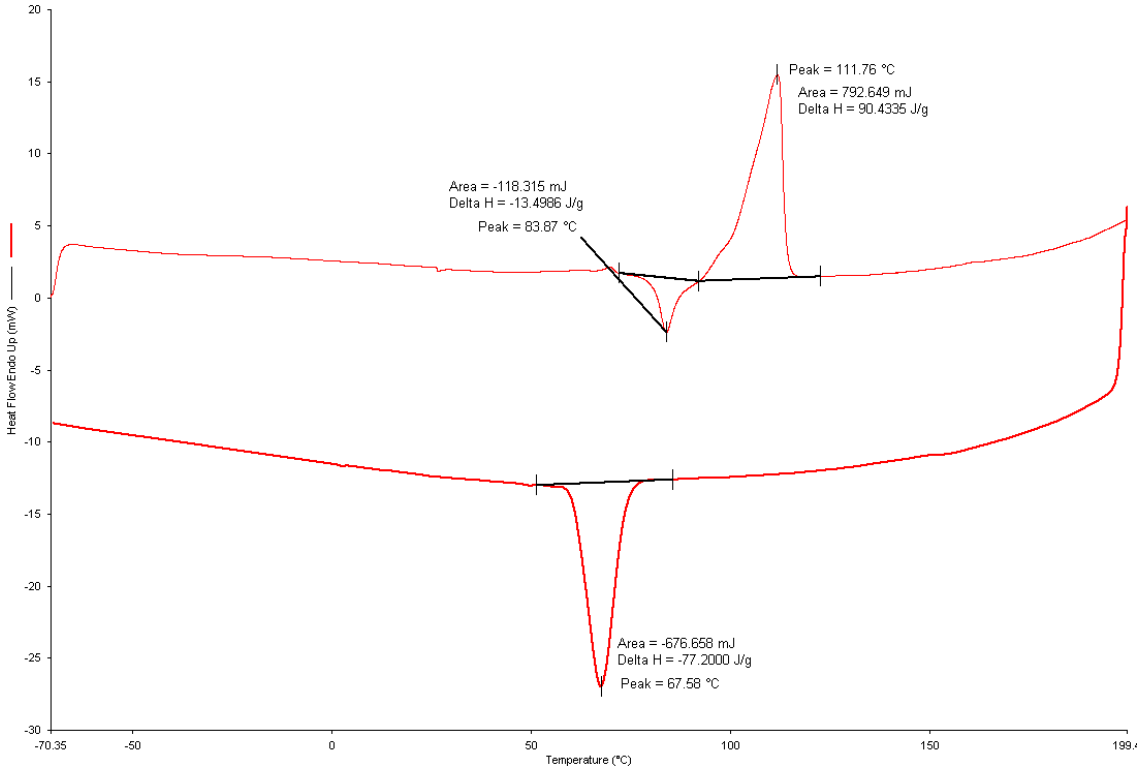
Anexo 3 Gráfico DSC do produto resultante da reação PBS1.



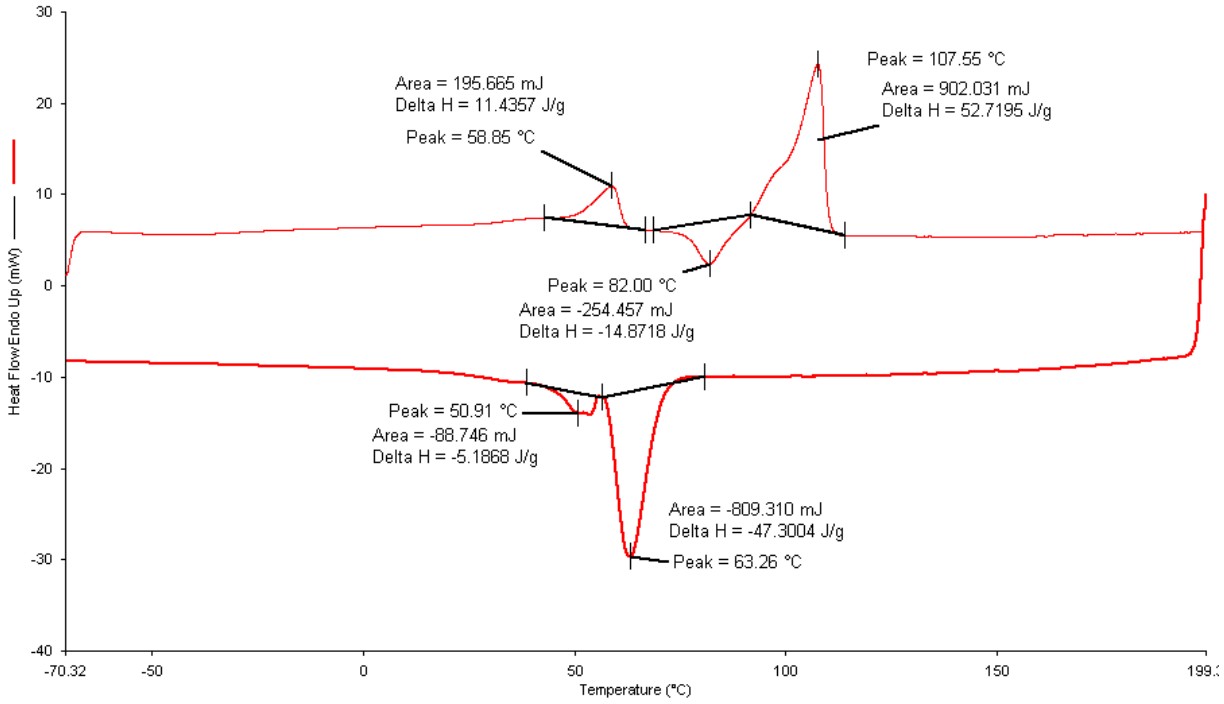
Anexo 4 Gráfico DSC do produto resultante da reação PBS 3.



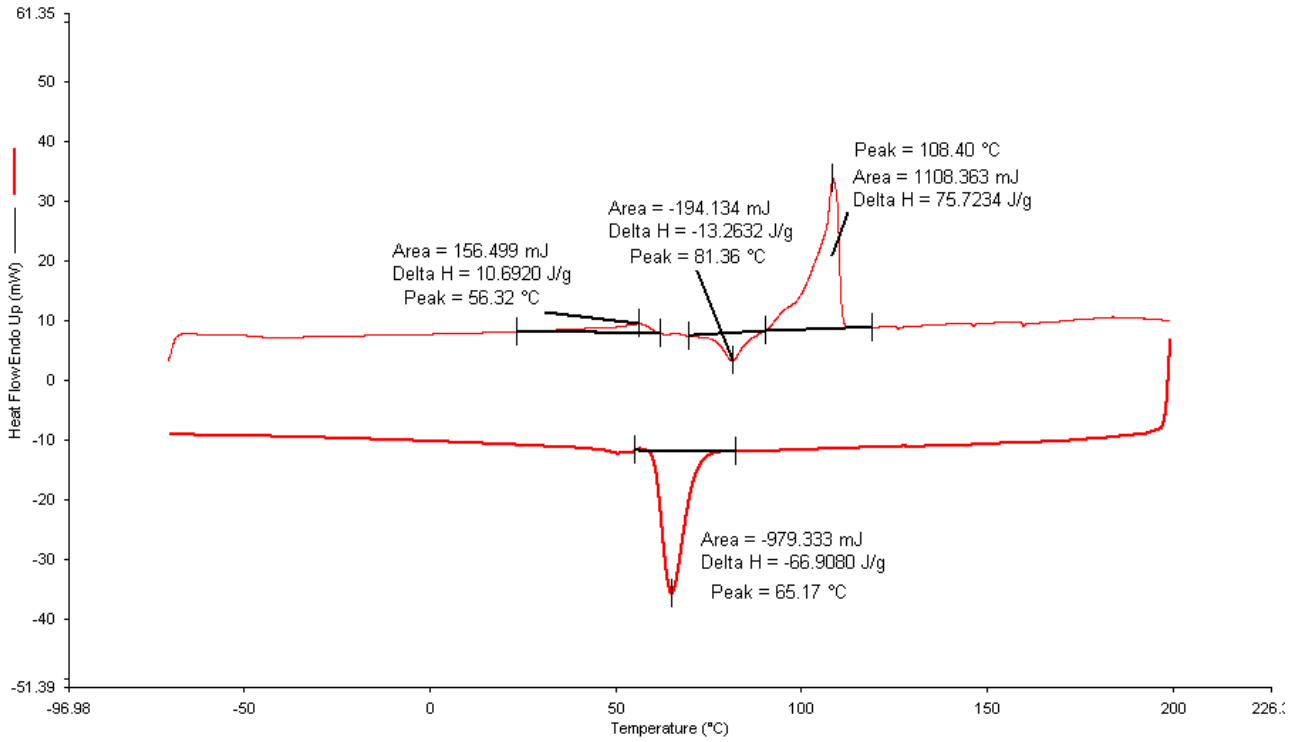
Anexo 5 - Gráfico de DSC do produto resultante da reação PBS 5.



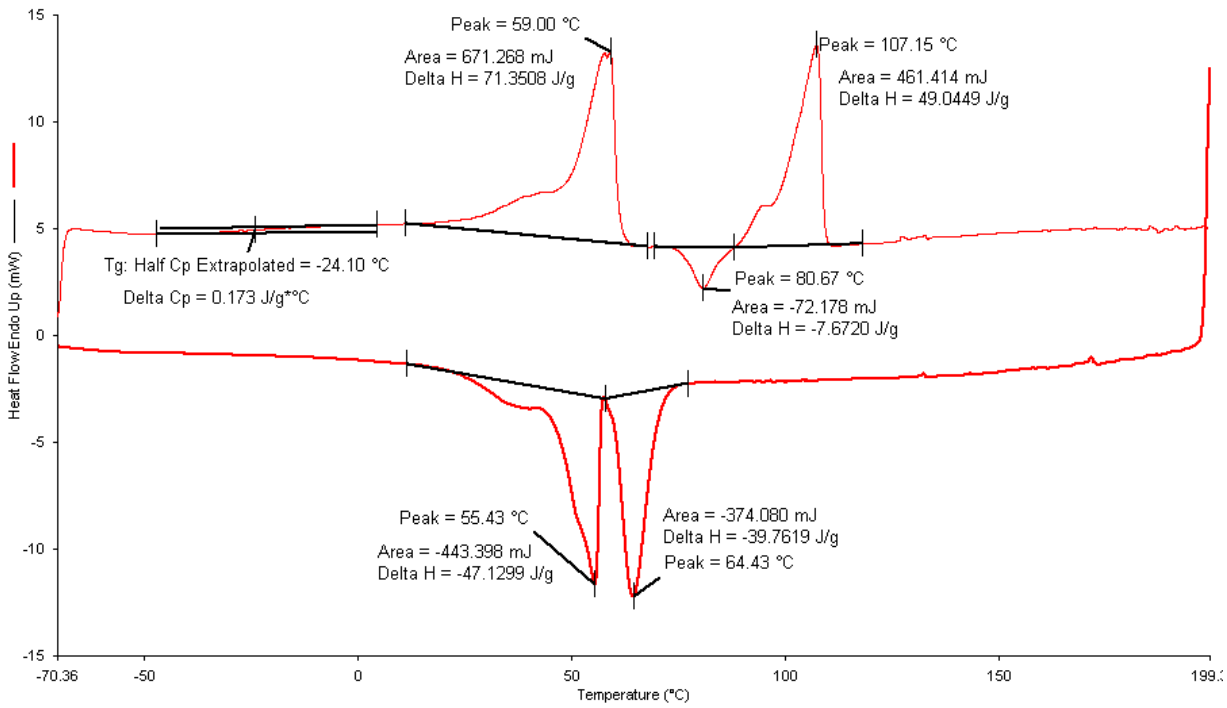
Anexo 6 - Gráfico DSC do produto resultante da reação PBS 7.



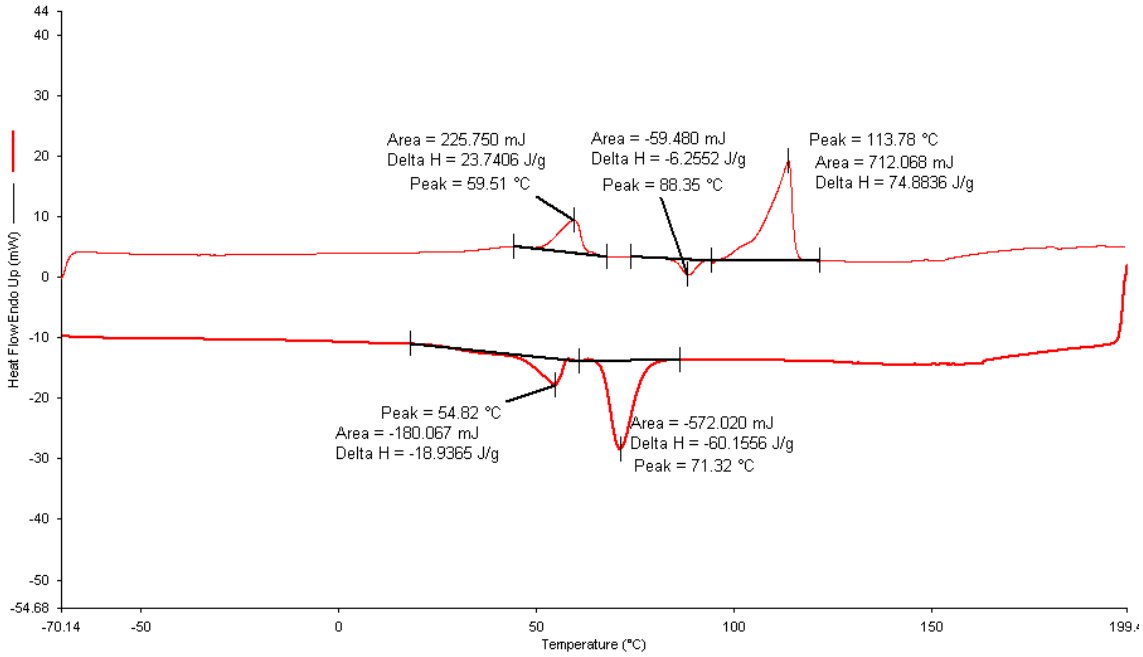
Anexo 7 - Gráfico de DSC do produto resultante da reação PBS 10.



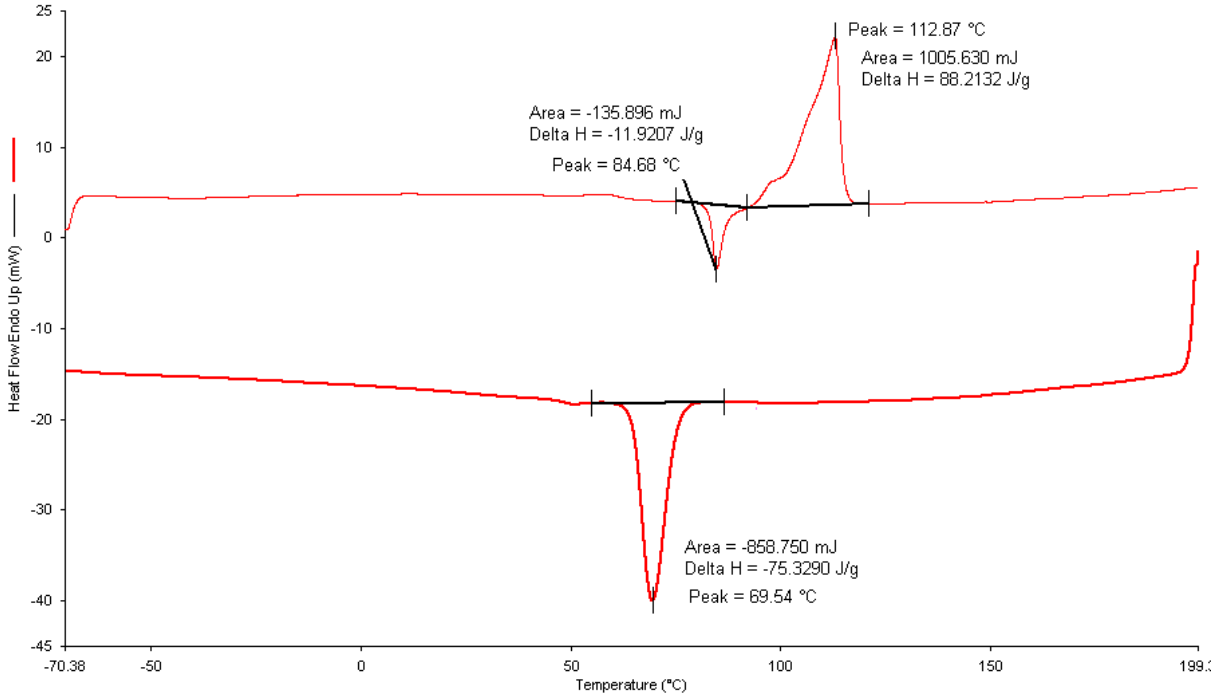
Anexo 8 - Gráfico DSC do produto resultante da reação PBS 11



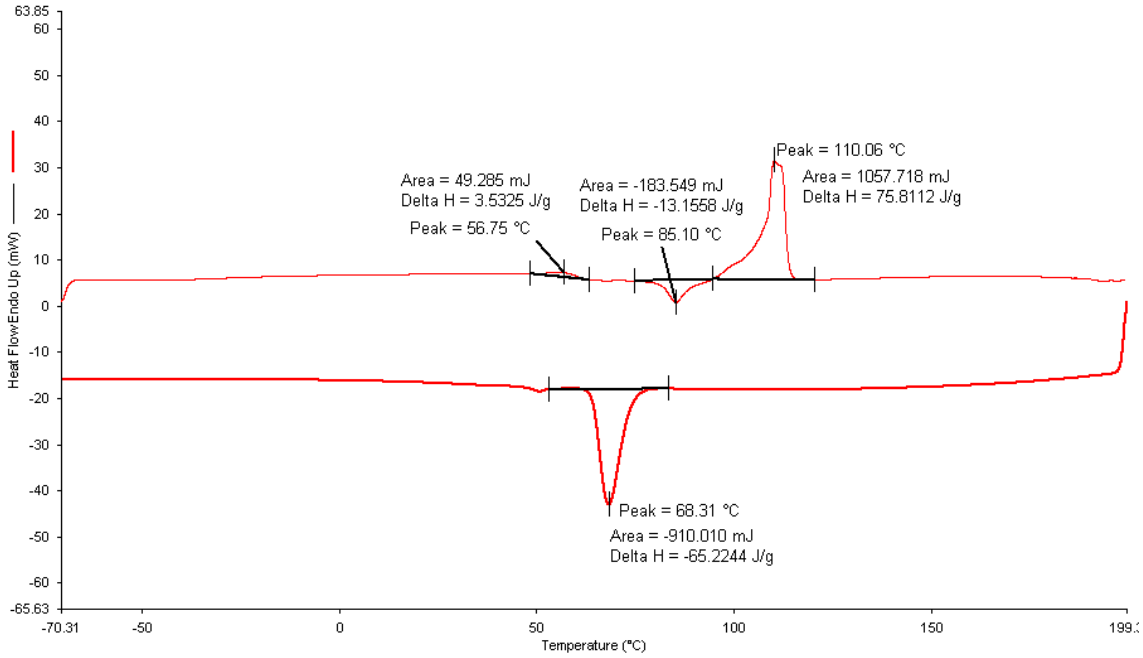
Anexo 9 - Gráfico DSC do produto resultante da reação PBS 14.



Anexo 10 - Gráfico DSC do produto resultante da reação PBS 15.



Anexo 11 - Gráfico DSC do produto resultante da reação PBS 16



Anexo 12 - Gráfico DSC do produto resultante da reação PBS 17.